

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
HOUARI BOUMEDIENE

Faculté GM-GP



**Thèse de Doctorat présentée dans le cadre de Cotutelle
Internationale pour l'Obtention du grade de Docteur**

EN : Génie des Procédés

Spécialité : Procédés Réactionnels

Présentée par : **Amira ALMANSBA**

**Etude de la dépollution des eaux par des procédés d'oxydation
avancée. Hydrodynamique et modélisation des procédés**

Soutenue publiquement, le 30/06/2022 devant le jury composé de :

Mme Naima BELHANECHÉ	Présidente	Professeur à l'ENP
M. Abdeltif AMRANE	Directeur de thèse	Professeur à l'ENSCR
M. Nouredine NASRALLAH	Directeur de thèse	Professeur à l'USTHB
M. Aymen Amin ASSADI	Co-directeur de thèse	Maître de conférence-HDR à l'ENSCR
Mme Rachida MAACHI	Co-directrice de thèse	Professeur à l'USTHB
M. Marc HERAN	Rapporteur	Professeur à l'Université de Montpellier
M. Derradji CHEBLI	Rapporteur	Professeur à l'Université de Sétif 1
Mme Hassiba ZEMMOURI	Examinatrice	Professeur à l'ESSA
M. Abdoulaye KANE	Invité	Maître de conférence à l'UniLaSalle - EME

*Quand mes journées se font ardues et laborieuses,
mon cœur me retrace le beau sourire de mon Père
pour me consoler de son absence
et pour me donner la force d'aller de l'avant
Pour toi Papa,
Cette thèse et tout le reste...*

Cette thèse est l'aboutissement d'un long travail de recherche réalisé dans le cadre d'un programme bilatéral «PROFAS B+» (Algérie-France), en cotutelle entre l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB-Algérie) et l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes (ENSCR-France).

Ce manuscrit de thèse présente un ensemble de travaux qui ont été accomplis au sein de l'équipe Cyclann de l'Ecole des Métiers de l'Environnement (EME) – France et l'équipe de Chimie et Ingénierie des Procédés (CIP) de l'ENSCR.

Ainsi, je tiens à remercier Madame Jung, Directrice de l'équipe Cyclann et Madame Couvert, Directrice de l'équipe CIP de m'avoir accueillie au sein de leurs équipes.

Mes remerciements s'adressent également aux personnels de l'entreprise *Brochier Technologies* pour leur collaboration.

Je remercie chaleureusement Messieurs Marc Heran et Derradji Chebli d'avoir accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs, qu'ils trouvent ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Je remercie également Madame Hassiba Zemmouri de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.

Que Madame Naima BELHANECHÉ soit vivement remerciée d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance de thèse.

Chaque étape de ma thèse m'a amenée à tisser des liens intellectuels et amicaux à la fois précieux et singuliers, de la première expérimentation menée en laboratoire à la publication des articles scientifiques jusqu'à la rédaction de ce manuscrit. Les quelques lignes qui suivent sont donc pour moi l'occasion de remercier toutes les personnes qui ont contribué scientifiquement et humainement à ce travail.

Mes pensées vont en premier lieu à Monsieur Abdeltif Amrane (Professeur à l'Université de Rennes 1) qui a accepté d'assurer la direction de cette thèse avec une inlassable patience, une immense sagacité et un grand humanisme. Qu'il trouve ici le témoignage de ma sincère gratitude et mon profond respect.

Je tiens à remercier et à exprimer ma gratitude à Monsieur le Professeur Nouredine Nasrallah (Professeur à l'USTHB), mon Directeur de thèse, de m'avoir proposée cette thématique fort intéressante et également de m'avoir accueillie dans son équipe.

Je tiens également à remercier Monsieur Abdoulaye Kane, Co-directeur de ma thèse, pour ses précieux conseils et ses encouragements qui m'ont aidée tout au long de mon parcours.

Mes remerciements s'adressent en égale mesure à Monsieur Aymen Assadi, Co-directeur de ma thèse, qu'il soit assuré de ma profonde reconnaissance pour la pertinence de ses remarques et réflexions qui ont apporté une véritable plus-value à mes travaux.

Je serai éternellement redevable à celui qui a guidé et accompagné mes premiers pas dans le laboratoire de l'USTHB, Monsieur Kebir, mon initiateur au monde de la recherche. Un grand merci également à Souad Kerchich pour son amitié infaillible et son aide précieuse durant mes débuts en thèse.

Merci à Monsieur Karim Bouzaza et Madame Florence Fourcade, pour la gentillesse qu'ils ont témoignée à mon égard durant mon séjour au sein de l'équipe CIP.

Merci à tous les algériens croisés sur l'autre rive. Merci à : Mohamed, Lamis, Kheir-eddine, Sara, Fares, Rima, Maya... J'ai été heureuse de voir en chacun de vous cette solidarité qui n'est finalement que notre plus bel héritage culturel.

Et comment oublier toutes les belles âmes venues des quatre coins du monde pour croiser mon chemin. Grâce à qui j'ai compris que c'est vraiment la différence qui fait la force, la beauté et la richesse de ce monde. Un grand merci à : Shakur d'Afrique du sud,

Alaa du Liban (avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau et les repas à l'EME), Walaa et Mouldi de la Tunisie, Fadwa du Maroc, Loris du Congo, Mary des USA, Juliette de Suède, Francisco du Mexique, à Nhat Linh du Vietnam...

A Taous Aissani, merci pour tous les bons fous rires qui furent du temps volé à nos longues heures de manip même s'ils nous ont valu des sprints contre le chronomètre pour le prélèvement de nos échantillons respectifs. Ce sont, paraît-il, les meilleurs moments que l'on peut passer dans un laboratoire...

Merci également à Camille Le Serrec pour toutes les questions existentielles abordées avec beaucoup de sagesse et d'ouverture d'esprit qui me laissent un souvenir fort agréable.

Je remercie tous les stagiaires avec qui j'ai eu l'honneur de travailler : Omar, Amine, Hadjer, Lucile et Francisco.

A Harrison, ma plus belle rencontre rennaise qui n'a fait que confirmer que la trisomie est ma plus belle amie.

Merci à Ivane Lelièvre de m'avoir tenu compagnie dans les laboratoires de l'EME et surtout d'avoir supporté toutes mes taquineries. Qui aime bien, châtie bien...

J'adresse un remerciement très spécial à Annabelle Couvert pour tous les échanges que nous avons eus et qui m'ont beaucoup apporté, en particulier ceux qui hissent et envahissent la raison jusqu'aux profondeurs du cœur. Merci pour le bienfait réconfortant et les conseils bienveillants.

Merci à Nada Racha Hamadouche d'avoir tenu cette promesse faite sur les bancs du lycée qui est de rester mon amie pour la vie.

Je ne saurais clore ces remerciements sans me tourner vers ma famille, ce que j'ai de plus précieux au monde :

A mon frère Amine, qui m'a éveillée à la beauté de la recherche et à la satisfaction qu'elle peut procurer. Merci pour ton soutien indéfectible et surtout, merci pour la merveilleuse personne que tu es.

A Mehdi, mon frère, mon ami et complice, et aussi le correcteur de mes fautes d'anglais que je n'ai pas manqué de solliciter pour la relecture consciencieuse de mes articles. Merci pour toute la joie que tu apportes à ma vie, toi qui n'oublies jamais que rire est aussi important qu'être sérieux.

A la prunelle de mes yeux, ma sœur Nassima, ma plus grande source de bonheur qui par son unique présence m'aide à vivre.

Et si malgré tout je chéris cette thèse, c'est parce qu'elle m'a permis de susciter sur le doux visage de ma Maman du bonheur et de la fierté qui, à jamais illumineront ma vie. Ta présence et ton amour sont le pilier fondateur de ce que je suis aujourd'hui.

Amira ALMANSBA

Bilan de la production scientifique

Publications scientifiques

“Innovative photocatalytic luminous textiles optimized towards water treatment: Performance evaluation of photoreactors”, Chemical Engineering Journal. 416 (2021) 129195.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129195>

Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, R. Maachi, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, I. Béchohra, A. Amrane, A.A. Assadi.

Impact factor **13.273**

“An engineering approach towards the design of an innovative compact photo-reactor for antibiotic removal in the frame of laboratory and pilot-plant scales”, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 418 (2021) 113445.
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113445>.

Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, J.Wilson, R. Maachi, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, A. Amrane, A.A. Assadi.

Impact factor **4.291**

Communications orales

« Etude de la dégradation photocatalytique d’un antibiotique par un textile lumineux : Vers un réacteur compact et économe. », le 16/10/2019 à Nantes-France (Société Française du Génie des Procédés 2019)

Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, R. Maachi, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, A. Assadi A. Amrane.

« Elimination de la fluméquine dans un réacteur photocatalytique compact utilisant la technologie de la fibre optique » ; le 19/02/2020 à Rennes-France (Groupement de Recherche Universitaire sur les Techniques de Traitement et d'Épuration des Eaux 2020)

Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, R. Maachi, A. Assadi, A. Amrane.

« **Application d'un média photocatalytique innovant pour l'élimination d'un polluant émergent** » ; le 22/03/2022 à Alger-Algérie (Séminaire National sur les Polluants Emergents dans l'Eau 2022)

Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, A. Assadi, A. Amrane.

Communications par affiche

* « **Valorisation d'un déchet agricole pour la dégradation d'un polluant organique par couplage : adsorption et photocatalyse** » ; le 5-6 Novembre 2017 à Univ. Boumerdes-Algérie (Congrès International , Valorisation et Préservation de la Biomasse)
Auteurs : **A. Almansba**, S. Ouali, N. Nasrallah, A. Amrane, R. Maachi, H. Mihoub, O. Chergui, M. Meziane

« **Étude de la dégradation d'un colorant textile par la photocatalyse hétérogène** » ; le 12-13 Mai 2018 à Sousse-Tunisie (International Congress of Applied Chemistry and Environment)
Auteurs : **A. Almansba**, S. Ouali, N. Nasrallah, I. Béchohra, S. Kerchich, R. Maachi, A. Amrane

* « **Mise en œuvre d'un procédé innovant utilisant un textile photocatalytique pour le traitement des eaux** » ; le 16/04/2021 à Rennes-France (la journée des doctorants/de la Recherche UniLaSalle (Rennes/Rouen/Beauvais/Amiens)
Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, A. Amrane, A. Assadi

« **Mise en œuvre d'un tissu de fibres optiques au sein d'un réacteur photocatalytique** » ; le 22/03/2022 à Alger-Algérie (Séminaire National sur les Polluants Emergents dans l'Eau 2022)
Auteurs : **A. Almansba**, A. Kane, N. Nasrallah, A. Amrane., A. Assadi

Sommaire

Liste des figures	16
--------------------------------	-----------

Liste des tableaux	21
---------------------------------	-----------

Liste des abréviations	24
-------------------------------------	-----------

Introduction générale	1
------------------------------------	----------

Chapitre I : Etude bibliographique	5
---	----------

I.1 Contamination des ressources en eaux par des composés pharmaceutiques	5
I.1.1 Généralités	5
I.1.2 Les antibiotiques	5
I.1.2.1 Les antibiotiques à usage vétérinaire	7
I.1.2.2 Les antihistaminiques	7
I.2 Sources et voies d'introduction des résidus médicamenteux dans le milieu aquatique	8
I.3 Toxicité et impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement aquatique	10
I.4 Choix des molécules cibles	11
I.4.1 Fluméquine	11
I.4.2 Cétérizine	12
I.5 Procédés de dépollution des eaux contaminées	13
I.5.1 Techniques d'adsorption	14
I.5.2 Procédés de rétention par membrane	15
I.5.3 Procédé Photo-Fenton	15
I.6 Photocatalyse hétérogène	17
I.6.1 Définition et généralités	17
I.6.2 Semi-conducteur à propriétés photocatalytiques : cas de l'oxyde de titane TiO ₂	18
I.6.3 Principe de la photocatalyse hétérogène	19

I.6.4 Aspect de la modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique (Théorie de Langmuir-Hinshelwood)	20
I.7 Principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène	22
I.7.1 Influence du pH de la solution.....	22
I.7.2 Influence de la concentration initiale en polluant organique.....	23
I.7.3 Influence de la source lumineuse et de son intensité	24
I.7.4 Influence de la température	27
I.7.5 Influence des accepteurs d'électrons	27
I.7.6 Influence des ions inorganiques	29
I.8 Application de la photocatalyse (UV/TiO ₂) pour l'élimination des produits pharmaceutiques	29
I.9 Les réacteurs photocatalytiques	37
I.10 Les dispositifs photocatalytiques commerciaux (applications industrielles).....	41
I.11 Concept de l'intensification du procédé photocatalytique	44
I.11. La technologie de la fibre optique	46
I.11.1 Définition	46
I.11.2 Domaines d'application de la fibre optique	47
I.11.3 Application des réacteurs à fibre optique dans la photocatalyse dans le domaine du traitement des eaux	47
I.12. Le textile lumineux.....	50
I.12.1 La technique de tissage.....	50
I.12.2 Présentation du textile lumineux	50
I.12.3 Traitement surfacique des fibres optiques par la micro-texturation	51
I.12.4 L'activation du textile lumineux	52
I.12.5 Propriétés lumineuses du textile lumineux	53
I.12.6 Les travaux réalisés sur le textile lumineux dans le domaine environnemental (en photocatalyse).....	54
I.12.7 Voie d'intensification du procédé photocatalytique utilisant un éclairage in-situ (tissu lumineux)	57
I.13 Conclusion de la synthèse bibliographique	57

Chapitre II : Matériel et méthodes59

II.1 Introduction.....	59
II.2 Principales propriétés physico-chimiques des molécules étudiées.....	59
II.3 Substances chimiques utilisées.....	61
II.4 Préparation des solutions.....	62
II.4.1 Préparation de l'eau saline synthétique.....	62
II.4.2 Matrice d'eau de robinet.....	62
II.4.3 Méthode de préparation et caractéristiques de l'effluent hospitalier synthétique.....	62
II.5 Méthodes analytiques.....	63
II.5.1 Suivi de la cinétique de dégradation.....	63
II.5.2 Suivi de la minéralisation.....	64
II.5.3 Mesure du flux photonique.....	64
II.5.4 Analyse du textile lumineux par Microscopie Electronique à Balayage associée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX).....	65
II.5.5 Spectroscopie d'absorption atomique.....	66
II.6 Description des catalyseurs utilisés.....	66
II.6.1 TiO ₂ en poudre.....	66
II.6.2 Média photocatalytique Ahlstrom 1048®.....	66
II.6.3 Description des textiles lumineux étudiés (TiO ₂ sur fibres optiques micro-texturées).....	68
II.6.3.1 La structure du textile lumineux à l'échelle microscopique.....	69
II.6.3.2 Design du textile lumineux.....	72
II.7 Dispositifs expérimentaux.....	73
II.7.1 Réacteurs utilisés à l'échelle laboratoire.....	73
II.7.1.1 Dispositif expérimental de la photocatalyse classique (TiO ₂ en poudre et TiO ₂ immobilisé sur le papier cellulosique).....	74
II.7.1.2 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle laboratoire.....	74
II.7.2 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle pilote ...	75
II.8 Déroulement des expériences photocatalytiques.....	76
II.9 Conclusion.....	77

Chapitre III : Comparaison de l'efficacité de différents réacteurs : Eclairage externe et éclairage in-situ 78

III.1 Introduction..... 78

III.2 Comparaison entre la configuration Mono-face (MF) du textile luminaire et les procédés photocatalytiques classiques 78

III.2.1 Comparaison en termes de la vitesse de dégradation spécifique 79

III.2.2 Comparaison en termes de minéralisation 82

III.2.3 Comparaison en termes de compacité des réacteurs 83

III.3 Détermination des paramètres cinétiques des différents systèmes étudiés 84

III.4 Conclusion 87

Chapitre IV : Intensification du procédé photocatalytique utilisant un éclairage in-situ 89

IV.1 Introduction 89

IV.2 Sélection d'un design de catalyseur utilisant un éclairage in-situ : test d'un nouveau média photocatalytique en vue de l'intensification du procédé 89

IV.3 Intensification du système DF/FLU par ajout de H₂O₂ 100

IV.4 Mécanisme de photodégradation de la FLU 103

IV.5 Conclusion 105

Chapitre V : Simulation des conditions réelles pour l'évaluation des performances du tissu luminaire 106

V.1 Introduction 106

V.2 Influence de la concentration initiale en polluant 106

V.3 Comparaison de l'efficacité de photodégradation de la Fluméquine et de la Cétirizine par le Double-face 109

V.4 Influence de la composition de l'eau sur la photodégradation de la Fluméquine 114

V.5 Tests de l'aptitude du DF à la régénération (Réutilisation et Robustesse du catalyseur) 120

V.6 Etude de la faisabilité de l'extrapolation du procédé à l'échelle pilote de laboratoire..... 121
V.7 Comparaison entre les systèmes batch et pilote de laboratoire utilisant le DF pour la dégradation de la FLU..... 125
V.8 Conclusion 128

Conclusion générale129

Références bibliographiques134

Liste des figures

Chapitre I :

Figure I. 1 Études arbitrées identifiant la présence d'antihistaminiques dans les matrices environnementales au fil du temps (jusqu'en juillet 2016) [42].....	8
Figure I. 2 Les différentes techniques membranaires [113]	15
Figure I. 3 Réactions photo-Fenton pour la dégradation des fluoroquinolones [115]	16
Figure I. 4 Mécanisme de formation photo-induit d'une paire électron-trou dans une particule semi-conductrice TiO ₂ [129]	19
Figure I. 5 Valeur du pKa de la Fluméquine (FLU) [142]	23
Figure I. 6 Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en polluant [146]	24
Figure I. 7 Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de réaction [148]	25
Figure I. 8 Effet de la température sur la vitesse de la réaction photocatalytique [148]	27
Figure I. 9 Réacteur photocatalytique fontaine [196].....	38
Figure I. 10 Dispositif expérimental du photoréacteur vortex de Taylor : (1) moteur, (2) contrôleur de vitesse, (3) engins accouplement, (4) lampe UV, (5) point de collecte de l'échantillon, (6) porte lampe, (7) cylindre extérieur, (8) dépôt de catalyseur [198]	39
Figure I. 11 Représentation schématique d'un photoréacteur à membrane [199].....	40
Figure I. 12 Schéma du photoréacteur à concentrateur parabolique composé (CPC) [219]	44
Figure I. 13 Représentation de la fibre optique [229]	46
Figure I. 14 Tendances de publication sur la fibre optique (www.scopus.com, terme: fibre optique).....	47
Figure I. 15 Mécanisme de transport de la lumière à travers la fibre optique et la transmission de la lumière à la surface du photocatalyseur. Les indices de réfraction sont notés: n_1 pour la fibre optique en quartz, n_2 pour la gaine ou autre interface extérieure (par exemple eau, air) et n_3 pour le revêtement TiO ₂ [215]	49
Figure I. 16 Chaîne et trame d'un tissu [256]	50
Figure I. 17 Schéma du textile lumineux (par WO 2008/087339 [257])	51
Figure I. 18 Schéma de la micro-texturation de la fibre optique [256]	52
Figure I. 19 Schéma du textile lumineux.....	53

Chapitre II :

Figure II. 1 Spectre de la lampe UV utilisée dans le système photocatalytique classique (Phillips PL-L24 W / 10 / 4P) [274].....	65
Figure II. 2 Photographie et schéma du papier cellulosique utilisé dans l'application du procédé classique de la photocatalyse.	67
Figure II. 3 Image du média photocatalytique obtenue par MEB (x1000) [279]	68
Figure II. 4 Image du textile lumineux (dimensions : 30x10 cm ²)	69
Figure II. 5 Image MEB du textile lumineux sans (a) et avec dépôt de TiO ₂ (b et c)	70
Figure II. 6 Cartographie des différents éléments du tissu enduit de TiO ₂ : Carbone (a), Oxygène (b), Silicium (c), Titane (d), Fluor (e) et Aluminium (f).	71
Figure II. 7 Tissage de la configuration mono-face et double-face du textile lumineux.	73
Figure II. 8 Description du dispositif photochimique avec lampe UV immergée [199].....	74
Figure II. 9 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle laboratoire.	75
Figure II. 10 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle pilote de laboratoire avec : (1) lampe UV ; (2) Textile lumineux ; (3) Photoreacteur ; (4) Pompe péristaltique ; (5) Réservoir.	76

Chapitre III :

Figure III. 1 Comparaison des performances du MF avec celles des configurations photocatalytiques classiques (TiO ₂ en suspension et TiO ₂ immobilisé sur la cellulose) ; quantité de TiO ₂ : 0,36 g ; I (MF) = 9,3 10 ⁻² W ; I (PC et TiO ₂ en poudre) = 30 W ; C ₀ (FLU) = 2,5 à 10 mg/L ; pH ≈ 6,5 ; volume réactionnel = 600 mL ; le temps d'irradiation = 20 min	80
Figure III. 2 Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le : MF (■) ; Papier cellulosique (▲) et TiO ₂ en suspension (●) à pH = 6,5 ; [FLU] ₀ = 2,5 à 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps de réaction = 20 min.	86

Chapitre IV :

Figure IV. 1 Comparaison entre le MF et le DF en termes de dégradation (a) et de minéralisation (b) à pH = 6,5 ; [FLU] _o = 5 - 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min	91
Figure IV. 2 Emplacement des points de mesure de l'irradiance des textiles utilisés à l'échelle laboratoire (avant et après le dépôt catalytique)	92
Figure IV. 3 Comparaison entre l'absorbance lumineuse du catalyseur dans le cas du MF et DF sur leurs deux faces	95
Figure IV. 4 Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la constante de vitesse cinétique de la FLU (a) et sur le taux de minéralisation (b). Configuration du catalyseur : DF à pH 6,5 ; [FLU] _o = 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL.....	102
Figure IV. 5 Effet de l'ajout des scavengers sur la cinétique de dégradation de la FLU. Configuration du catalyseur : DF ; pH 6,5 ; [FLU] _o = 20 mg L ⁻¹ ; [Tert-butanol] = 50 mmol L ⁻¹ ; [EDTA] = 120 mg L ⁻¹ ; VCCl ₄ = 60 µL ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps de réaction = 100 min	104

Chapitre V :

Figure V. 1 Cinétiques de dégradation de la FLU à différentes concentrations initiales. Configuration du catalyseur : DF ; à pH = 6,5 ; [FLU] _o = 2,5 - 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min	107
Figure V. 2 Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales de la FLU en présence du DF à pH = 6,5; [FLU] _o = 2,5 à 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps de réaction = 20 min.	109
Figure V. 3 Comparaison des performances du DF pour la dégradation (a) et la minéralisation (b) de la FLU et la CET à : pH = 6,5 ; [FLU] _o = 19,25 - 77,00 µmol L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min	111
Figure V.4 Détermination de la constante de vitesse du second ordre de la CET réagissant avec les radicaux [*] OH.....	114
Figure V. 5 Effet de la composition de l'eau du robinet sur la dégradation de la FLU avec la configuration DF à : pH = 6,5 ; [FLU] _o = 20 mg L ⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min.	116
Figure V. 6 Comparaison entre le DF et le PC pour la dégradation de la FLU dans différentes matrices d'eau à : pH = 6,5 ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps d'irradiation = 20 min.	118
Figure V. 7 Réutilisation de la fibre optique (DF) dans le processus de dégradation de la FLU à : pH = 6,5 ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps d'irradiation = 225 min.	121
Figure V. 8 Emplacement des points de mesure de l'irradiance du textile utilisé à l'échelle pilote de laboratoire (80x10 cm ²).....	122

Figure V. 9 Cinétiques de dégradation de la FLU à différentes concentrations initiales. Configuration du catalyseur : DF à l'échelle pilote de laboratoire ; à pH = 6,5 ; $[FLU]_0 = 2,5 - 10 \text{ mg L}^{-1}$; Volume réactionnel = 2000 mL ; Temps d'irradiation = 330 min 124

Figure V. 10 Comparaison entre les performances photocatalytiques du DF à l'échelle laboratoire et le DF à l'échelle pilote. $[FLU]_0 = 2,5 \text{ à } 10 \text{ mg L}^{-1}$; temps de réaction = 20 min ; pH 6,5 126

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I. 1 Détection des antibiotiques dans différents milieux aquatiques	6
Tableau I. 2 Détection de la céterizine dans différents types d'eau	12
Tableau I. 3 Travaux antérieurs réalisés pour le traitement des fluoroquinolones par le procédé d'adsorption	14
Tableau I. 4 Travaux antérieurs réalisés pour le traitement des fluoroquinolones par le procédé photo-fenton	17
Tableau I. 5 Évaluation de la performance du TiO ₂ pour l'élimination de certains résidus pharmaceutiques	31
Tableau I. 6 Travaux réalisés pour l'élimination des composés pharmaceutiques dans les eaux usées hospitalières réelles et synthétiques par la photocatalyse hétérogène	34
Tableau I. 7 Les travaux antérieurs réalisés sur le textile luminescent	55

Chapitre II :

Tableau II. 1 Quelques propriétés physico-chimiques de la Fluméquine [285] et de la Cétirizine [286].....	60
Tableau II. 2 Propriétés physico-chimiques des substances chimiques utilisées	61
Tableau II. 3 Composés chimiques utilisés pour la préparation de l'effluent hospitalier synthétique	63
Tableau II. 4 Description des caractéristiques de l'effluent hospitalier synthétique [288].....	63

Chapitre III :

Tableau III. 1 Comparaison entre les propriétés de la configuration classique et celles du réacteur utilisant un éclairage in-situ (MF).....	79
Tableau III. 2 Comparaison des performances du MF avec celles des configurations photocatalytiques classiques (TiO ₂ en suspension et TiO ₂ immobilisé sur la cellulose) ; quantité de TiO ₂ : 0,36 g ; I (MF) = 9,3 10 ⁻² W ; I (PC et TiO ₂ en poudre) = 30 W ; C ₀ (FLU) = 5 et 20 mg/L ; pH ≈ 6,5 ; volume réactionnel = 600 mL ; le temps d'irradiation = 195 min	83
Tableau III. 3 : Comparaison entre le MF et le système photocatalytique conventionnel (TiO ₂ déposé sur le papier cellulosique), en termes de compacité du réacteur.	84
Tableau III. 4 Comparaison des valeurs de la constante de vitesse k _L et de l'intensité lumineuse du MF et celle du système décrit dans la littérature (TiO ₂ immobilisé).....	87

Chapitre IV

Tableau IV. 1 Propriétés des deux médias photocatalytiques (MF et DF) avec un éclairage in-situ	90
Tableau IV. 2 Mesures de l'irradiance du mono-face (avant dépôt du TiO ₂) et du double-face (avant et après dépôt du TiO ₂) sur la face 1 et la face 2 des tissus	93
Tableau IV. 3 Comparaison de la consommation d'énergie requise dans le cas du MF et DF avec celles obtenues pour la dégradation photocatalytique d'un antibiotique (sulfaméthoxazole) sous irradiation UV rapportées dans différentes études antérieures.	98

Chapitre V :

Tableau V. 1 Propriétés de l'eau du robinet (eau de France-région de Bretagne, Mars 2019) ..	115
Tableau V. 2 Les mesures d'irradiance des deux faces du DF (80x10 m ²) avant et après dépôt du catalyseur.	123
Tableau V. 3 Récapitulatif des propriétés du DF et des conditions opératoires adoptées pour les deux systèmes (à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote de laboratoire)	125
Tableau V. 4 Les constantes du modèle LH obtenues avec le DF dans le système laboratoire et le système pilote.	127

Liste des abréviations

BC : Bande de conduction

BV : Bande de valence

C_0 : Concentration initiale du polluant (mg L^{-1})

CET : Cétirizine

C_f : Concentration finale du polluant (mg L^{-1})

Cl^- : Chlorure (mg L^{-1})

COT_0 : Carbone organique totale initial (mg/L)

COT_f : Carbone organique totale final (mg/L)

DF : Double-face

e^-_{BC} : électron de la bande de conduction

EDX : Dispersion d'énergie de rayons X

EHS : Effluent hospitalier synthétique

ESS : Eau saline synthétique

EUP : Eau ultrapure

FLU : Fluméquine

h^+ : Trou

I : Intensité lumineuse (W/m^2)

ICP : Dosage chimique élémentaire au plasma

k_{app} : Constante de vitesse apparente (min^{-1})

L-H : Langmuir-Hinshelwood

MEB : Microscopie électronique à balayage

MF : Mono-face

NO_3^- : Nitrate (mg L^{-1})

PC : Papier cellulosique

pH : Proton hydrogène

pH_{pzc} : pH point zero charge

PO₄³⁻ : Phosphate (mg L⁻¹)

POA : Procédés d'oxydation avancée

R (%) : Rendement d'élimination

r : Vitesse de la réaction (mg L⁻¹ min⁻¹)

r₀ : Vitesse initiale de la réaction (mg L⁻¹ min⁻¹)

R² : Coefficient de corrélation

S : Surface (cm²)

SO₄²⁻ : Sulfate (mg L⁻¹)

STEP : Station de traitement des eaux polluées

t : Temps (s)

T : Température (°C)

UV : Ultraviolet

UV-Vis : Ultraviolet-visible

V : Volume (mL)

Λ : longueur d'onde (nm)

Introduction générale

Actuellement, la planète est confrontée à un besoin drastique en eau. L'importance de cet élément qui est pourtant un pilier vital pour l'humanité, n'est pas appréciée à sa juste valeur par l'homme, puisque celui-ci porte la plus lourde part de responsabilité dans la constitution de cette menace qui devient de plus en plus indéniable. Vu du ciel, cela peut, toutefois paraître démesuré de parler de la rareté de l'eau puisque celle-ci recouvre les trois quarts de la planète dont uniquement une partie infinitésimale représente l'eau douce ; en effet, cette dernière représente uniquement 2,5 % des ressources en eau dont regorge le globe terrestre [1]. Cependant, cette réduction de la disponibilité de l'eau ne justifie pas à elle seule les défis auxquels est confrontée l'humanité aujourd'hui. Un usage convenable de cette ressource est d'une importance primordiale pour sa conservation, ce qui est malencontreusement loin d'être le cas, les signaux d'alarme se doivent donc d'être actionnés. Par ailleurs, la pollution des eaux issue de l'activité industrielle qui présente un caractère toxique est l'un des problèmes majeurs, car elle contribue à la dégradation de la qualité des eaux de surfaces et souterraines du fait des rejets dont sont responsables les différentes industries. D'autre part, les progrès, ainsi que le développement du domaine médical, ont entraîné l'introduction de toutes sortes de substances qui participent également à pollution des eaux. En effet, la présence de composés pharmaceutiques, notamment les antibiotiques, dans l'écosystème est connue depuis de nombreuses années. Cependant, ce n'est qu'au milieu des années 1990 que leur présence est devenue une préoccupation émergente, lors du développement de divers outils analytiques [2]. Des résidus d'antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont alors été détectés, grâce à ces outils, dans une multiplicité de matrices d'eau car ces derniers peuvent s'introduire dans l'environnement par de nombreuses voies augmentant la teneur des milieux aquatiques en substances toxiques [3].

L'application des techniques de traitement physiques (telles que l'adsorption sur charbon actif, ultrafiltration, osmose inverse ou encore l'incinération) sont généralement efficaces pour le traitement des eaux usées [4,5]. Néanmoins, ces méthodes ne permettent pas la destruction totale de la pollution ; elles ne font que transférer les contaminants d'une phase à une autre ou d'un emplacement à un autre en produisant un effluent secondaire potentiellement dangereux et toxique, qui nécessite à son tour un investissement en vue de son traitement. Par conséquent, la régénération des matériaux adsorbants et le post-traitement des déchets solides, qui sont des opérations coûteuses, sont indispensables dans ce type de procédés. Les méthodes chimiques,

quant à elles sont coûteuses car elles nécessitent un dosage élevé de produits chimiques et produisent une grande quantité de boues [6,7]. De plus, la décomposition des produits pharmaceutiques par des traitements conventionnels peut parfois être difficile.

Parmi les progrès les plus récents dans le domaine du traitement des eaux, les procédés d'oxydation avancés (POA) qui sont basés sur la génération d'espèces radicalaires non sélectifs et très réactifs [8]. Parmi les POA, la photocatalyse hétérogène représente une alternative prometteuse aux inconvénients rencontrés lors de l'application des procédés conventionnels, car elle permet la minéralisation des polluants récalcitrants par l'utilisation de catalyseurs appropriés, tel que le dioxyde de titane (TiO_2) [9].

D'autre part, dans le domaine de la photocatalyse hétérogène, il existe deux grands types de dispositifs. Le premier type correspond aux réacteurs basés sur l'utilisation du catalyseur en suspension dans la solution à traiter et nécessite, de ce fait, une opération de filtration une fois le traitement terminé. Cette procédure n'est pas compatible avec la réalisation de l'extrapolation vers des échelles de tailles importantes. Afin d'y remédier, un second type de procédé a été mis au point, basé sur l'utilisation de systèmes à catalyseur associé à un support, permettant l'élimination du post-traitement. Cependant, l'éclairage de la surface catalytique est rendu difficile dans ce type de dispositif, réduisant l'efficacité photocatalytique du procédé [10,11].

L'objectif de cette étude consiste donc à apporter des solutions aux différents inconvénients susmentionnés et ce par le test de l'efficacité d'un nouveau design d'un matériau textile utilisant une source lumineuse in-situ par le biais de la technologie de la fibre optique, qui est rendu photocatalytique par l'ajout du TiO_2 .

Les performances de ce nouveau média photocatalytique ont été testées pour la dépollution des eaux contenant deux types de molécules, un antibiotique et un antihistaminique. Ces deux molécules représentent une classe de produits pharmaceutiques identifiés comme présentant un risque potentiel élevé pour la vie aquatique. Notre choix s'est porté sur la Fluméquine, un antibiotique utilisé en médecine vétérinaire, en raison de sa grande persistance dans le milieu aquatique. La Fluméquine présente également des propriétés génotoxiques et

cancérogènes, non seulement chez les bactéries [12,13] mais aussi chez l'animal [14]. Notre deuxième molécule modèle est la Cétirizine, qui représente un antihistaminique aux propriétés antiallergiques dont l'exposition au milieu aquatique à la CET peut entraîner des effets toxiques chez les organismes aquatiques. En effet, la Cétirizine provoque des dommages écologiques [15–19]. De plus, très peu de travaux ont été réalisés pour l'élimination de cette molécule par le procédé photocatalytique.

Pour mener à bien cette étude, nous avons suivi une démarche composée de plusieurs parties que nous présenterons dans ce manuscrit en cinq chapitres :

Le premier chapitre est subdivisé en trois parties consacrées à l'étude bibliographique. La première partie a donc été dédiée à la problématique de la pollution des eaux par les composés d'origine pharmaceutique notamment, les antibiotiques et les antihistaminiques, leur impact sur l'homme et l'environnement a également été évoqué. Une seconde partie s'est intéressée au passage en revue des différents procédés conventionnels employés pour le traitement des eaux notamment, la photocatalyse hétérogène en évoquant les avantages et inconvénients de chaque procédé. La dernière partie du premier chapitre a été réservée à la description du média photocatalytique qui utilise une source lumineuse in-situ (le textile lumineux).

Les différents dispositifs expérimentaux ainsi que les médias photocatalytiques, les produits, les méthodes analytiques employés dans notre étude ont été décrits dans le chapitre deux.

La deuxième partie, relative aux résultats expérimentaux est scindée en trois chapitres :

Le troisième chapitre a été consacré à une étude comparative entre l'activité photocatalytique d'un matériau textile à base de fibres optiques avec des procédés conventionnels utilisant le TiO_2 en suspension et le TiO_2 immobilisé pour la dégradation d'un antibiotique (la Fluméquine). Une modélisation cinétique des trois systèmes a été également traduite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Le quatrième chapitre a été principalement axé sur l'étude de différents paramètres opératoires visant à une meilleure compréhension du système qui utilise la technologie de la fibre optique comme catalyseur, en mettant en avant l'intensification de ce procédé notamment, par le test d'un nouveau design de catalyseur utilisant un éclairage in-situ.

Le cinquième chapitre considère un point crucial qui est le domaine de validité de nos tests photocatalytiques. La dernière partie de cette recherche s'est alors principalement orientée vers l'examen des limites du nouveau design du textile lumineux par l'évaluation de ses performances dans des conditions expérimentales mimant la réalité des effluents aqueux en élaborant des expériences photocatalytiques dans différentes matrices d'eau. Une vérification de la faisabilité de ce procédé à une échelle supérieure a également été présentée, celle-ci a été réalisée par l'emploi d'un média photocatalytique possédant une plus grande surface catalytique pour la dégradation de la Fluméquine sur un photoracteur pilote. Par ailleurs, l'efficacité du textile a été examinée pour la dégradation d'un polluant plus complexe, appartenant au groupe des antihistaminiques. La reproductibilité des tests réalisés sur le textile lumineux a également été vérifiée et présentée dans ce chapitre.

Une conclusion générale récapitulant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et quelques perspectives clôt notre étude.

***Chapitre I : Etude
bibliographique***

I.1 Contamination des ressources en eaux par des composés pharmaceutiques

I.1.1 Généralités

Au cours des dernières décennies, la présence de micropolluants dans le milieu aquatique est devenue une préoccupation mondiale de plus en plus croissante [20]. La présence de ces substances est le résultat de diverses activités, notamment l'industrialisation rapide, l'urbanisation accélérée, les progrès des pratiques agricoles et le développement économique qui ont mis à rude épreuve les ressources hydriques. Les micropolluants, également appelés contaminants émergents, sont constitués d'une grande quantité de substances d'origine anthropique ou naturelle, notamment les composés pharmaceutiques qui sont des produits chimiques utilisés pour diagnostiquer, traiter et prévenir les maladies. La définition est étendue aux composés vétérinaires et peut également être appliquée aux drogues illicites [21,22].

La présence de ces substances est liée non seulement à leur quantité mais également à leur persistance et à leurs effets néfastes sur la vie aquatique. En raison de leur présence dans les ressources en eau, et par conséquent dans l'eau potable, les micropolluants peuvent agir comme perturbateurs endocriniens des organismes humains et aquatiques [23]. En outre, il convient de tenir compte du fait que ces micropolluants ne se trouvent pas en composés purs dans les ressources en eau, en effet ces produits sont en général un mélange de composés qui peut provoquer des effets synergiques [24].

Ces substances sont généralement présentes à de faibles concentrations et chacune d'elles a une forme et un mécanisme d'action, qui compliquent non seulement leur détection et leur analyse, mais également leur élimination dans les stations de traitement de l'eau potable et des eaux usées [23,24]. Une grande variété de médicaments, notamment les antibiotiques et les antihistaminiques sont produits et consommés, en milliers de tonnes par an [25,26].

I.1.2 Les antibiotiques

Parmi les produits pharmaceutiques, les antibiotiques (ou antimicrobiens ou agents antibactériens) représentent l'une des catégories les plus utilisées en médecine humaine et vétérinaire [27–29]. Ce sont des composés naturels, synthétiques ou semi-synthétiques, capables de stopper ou d'inhiber la croissance ou l'activité métabolique des micro-organismes. Les

antibiotiques sont des molécules biologiquement actives possédant des activités antibactériennes, antifongiques et antiparasitaires, utilisées pour traiter les infections bactériennes chez les humains et les animaux. Les antibiotiques peuvent également être utilisés comme des additifs alimentaires ou comme agents préventifs des maladies dans le secteur de l'élevage. Les premiers antibiotiques sont d'origine naturelle, telle que la pénicilline dérivée des champignons *Penicillium*.

Par ailleurs, des quantités importantes d'antibiotiques sont utilisées par l'homme et pour le bétail et finissent par se retrouver dans l'environnement, où elles peuvent avoir un impact négatif sur les organismes non ciblés dans les écosystèmes aquatiques [30–33]. En effet, plusieurs études à travers le monde montrent que les résidus d'antibiotiques sont bien détectés et quantifiés en milieu naturel à des taux variables comme illustré par le tableau suivant.

Tableau I. 1 Détection des antibiotiques dans différents milieux aquatiques

Type d'eau	Antibiotique	Concentration maximale (μgL^{-1})	Réf.
Eaux usées traitées (Afrique du sud)	Fluoroquinolones (Quinolones)	0,12	[34]
	Sulfamethoxazole (Sulfonamide)	0,15	
Eaux de surface (Afrique du sud)	Ampicilline (Penicilline)	16	[35]
	Ciprofloxacine (Quinolones)	15	
	Nalidixic acide (Quinolones)	23,50	
Eaux souterraines et eaux de surface (Nigéria)	Ciprofloxacine (Quinolones)	0,90	[36]
Eaux usées (Egypte)	Amoxicilline (Penicilline)	99400	[37]
	Ampicilline (Penicilline)	70600	
	Dicloxacilline (Penicilline)	119400	
Eaux usées (Tunisie)	Erythromycine (Macrolide) Clarithromycine (Macrolide)	< 0.01	[38]

	Ofloxacin (Quinolones) Ciprofloxacin (Quinolones) Sulfamethoxazole (Sulfonamide)		
Eau potable (Maroc)	Sulfamethoxazole (Sulfonamide)	290	[39]
Eau de surface (Zimbabwe)	Oxytetracycline (Tetracycline)	150	[40]

I.1.2.1 Les antibiotiques à usage vétérinaire

La consommation mondiale d'antibiotiques dans le secteur de l'élevage a été estimée à 63200 tonnes en 2010, plus que la consommation humaine [41]. Selon un rapport de la Food and Drug Administration (FDA) des États-Unis (année 2016), le volume total d'antimicrobiens à usage vétérinaire vendu aux États-Unis pour les animaux destinés à l'alimentation représente environ 80% de l'ensemble des antibiotiques consommés aux États-Unis [42].

Par ailleurs, en aquaculture, l'élevage d'organismes aquatiques, tels que les poissons, les mollusques, les crustacés et les plantes aquatiques, les antibiotiques sont dosés directement dans l'eau, principalement à des fins thérapeutiques et prophylactiques [43]. L'importance de l'aquaculture en tant que source de contamination a été longuement discutée dans des études précédentes [44–46]. Les antibiotiques administrés dans le cadre de l'élevage de ces organismes aquatiques peuvent favoriser l'émergence de bactéries résistantes chez les poissons d'élevage et transmettre également une résistance aux populations de poissons sauvages [42,47].

I.1.2.2 Les antihistaminiques

Les antihistaminiques représentent une classe de produits pharmaceutiques identifiés précédemment comme présentant un risque potentiel élevé pour la vie aquatique [48]. Depuis leur introduction sur le marché au début des années 40, les antihistaminiques ont été largement utilisés pour diverses indications [49]. Principalement destinées à obtenir des avantages thérapeutiques, plusieurs générations d'antihistaminiques ont été développées pour le traitement des maladies de reflux allergiques et gastro-œsophagiennes avec de futures applications visant les

troubles inflammatoires, auto-immunes et divers troubles neurologiques [49]. Compte tenu de leur utilisation répandue et de leurs diverses applications, les antihistaminiques sont devenus la plus grande classe de produits pharmaceutiques utilisés pour le traitement des maladies allergiques [49]. Leur identification dans les différentes matrices d'eau n'a cessé de croître durant la dernière décennie (Figure. I.1). Comme d'autres produits pharmaceutiques à usage humains, les antihistaminiques sont principalement introduits dans l'environnement à partir des eaux usées non traitées, des systèmes sur site et des usines de récupération d'eau centralisées.

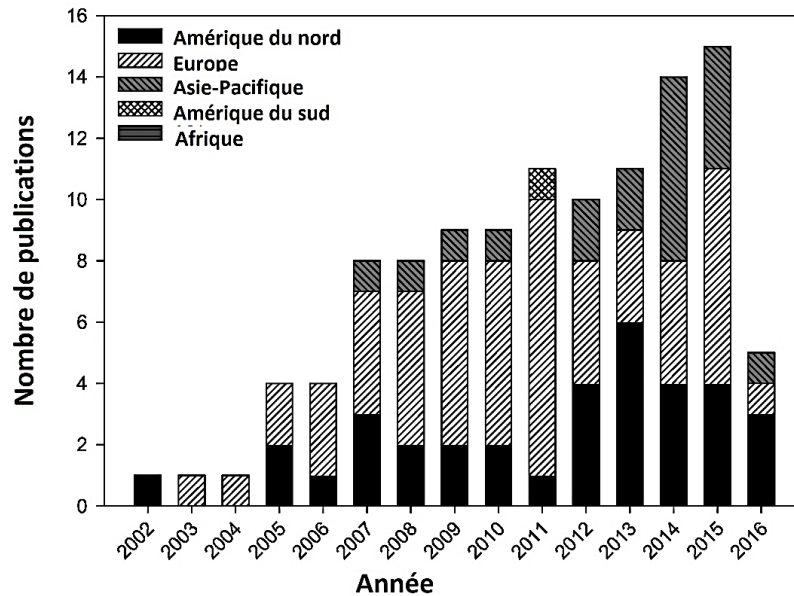


Figure I. 1 Études arbitrées identifiant la présence d'antihistaminiques dans les matrices environnementales au fil du temps (jusqu'en juillet 2016) [50]

I.2 Sources et voies d'introduction des résidus médicamenteux dans le milieu aquatique

La pollution des ressources en eau par les produits pharmaceutiques peut être classée en deux catégories : la pollution ponctuelle et la pollution diffuse. La pollution de source ponctuelle est identifiable, car elle provient d'emplacements distincts [51]. Les principales sources ponctuelles concernant les produits pharmaceutiques sont : l'industrie (principalement les industries fabriquant des produits pharmaceutiques) [52], les ménages [52,53] et les hôpitaux [54]. A l'inverse, l'origine de la pollution diffuse est difficile à identifier [51]. L'un des principaux exemples de cette catégorie de pollution est le ruissellement notamment, celui issu de

l'activité agricole, le ruissellement urbain issu des déchets domestiques et les fuites des systèmes et usines de traitement des déchets [55].

La contribution des ménages et des hôpitaux est principalement le résultat de nombreux facteurs à savoir, l'excrétion de produits pharmaceutiques consommés, non métabolisés ou métabolisés (ingérés, injectés, inhalés) ; le lavage des produits de soins personnels appliqués localement [53] ; et l'élimination de produits pharmaceutiques périmés et indésirables (jetée dans les toilettes) [56,57].

Les eaux usées pharmaceutiques provenant des sources ponctuelles susmentionnées ainsi que d'autres déchets liquides issus de l'industrie, forment un mélange complexe d'eaux usées brutes, qui sont traitées dans des stations de traitement des eaux usées (STEP). Par ailleurs, la présence de produits pharmaceutiques dans les effluents provenant des stations d'épuration a fait l'objet de nombreuses études, qui ont montré que l'élimination des composés pharmaceutiques est incomplète [55,58,59]. En effet, selon une étude menée par Gao et al. [60], certains antibiotiques n'ont pas pu être complètement éliminés par les stations d'épuration avec une efficacité d'élimination moyenne comprise entre 34 et 72%. Ces substances persistantes dans les eaux traitées par les STEP sont par la suite rejetées dans les eaux de surface (en particulier dans les zones côtières) ou récupérées pour l'irrigation des terres et pour l'agriculture [61] ; elles peuvent également pénétrer dans les eaux de surface par lixiviation directe ou ruissellement de surface [62,63]. Les voies supplémentaires par lesquelles les produits pharmaceutiques peuvent contaminer les eaux de surface sont le débordement des égouts ou la fuite des conduites de distribution des égouts [64,65].

Les substances pharmaceutiques peuvent également pénétrer dans les eaux souterraines par infiltration à partir des eaux de surface ou des lixiviats de déchets solides ou encore à partir des eaux d'irrigation contaminées. La présence de ces produits dans les eaux souterraines est problématique, car elles peuvent être utilisées comme eau potable, en particulier dans les zones rurales où les installations de traitement à distance sont limitées, posant ainsi des risques potentiels pour la santé humaine. En revanche, l'exposition humaine aux contaminants pharmaceutiques dans les eaux de surface est principalement indirecte notamment, l'ingestion

accidentelle. L'eau de surface prélevée est soumise à un traitement extrême avant d'être distribuée comme eau potable. Cependant, les contaminants pharmaceutiques dans les eaux de surface peuvent poser des risques potentiels pour la santé des organismes aquatiques [66].

I.3 Toxicité et impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement aquatique

La présence des produits pharmaceutiques dans les compartiments environnementaux a été le principal objectif de la recherche au cours des dernières décennies [67]. Les produits pharmaceutiques sont rejetés en continu mais ne sont pas toujours éliminés efficacement, par conséquent, la plupart d'entre eux se retrouvent dans l'environnement [68]. Comme déjà vu précédemment, après ingestion, ils sont excrétés, sous forme de résidus ou de métabolite actif [69]. Principalement en raison d'une dégradation incomplète après traitement au niveau des stations d'épuration, les résidus pharmaceutiques et les métabolites se retrouvent dans le milieu aquatique et également dans l'eau potable [70,71]. Les risques associés à ces substances ont un caractère chronique lorsqu'ils sont conçus pour déclencher des réponses biologiques spécifiques aux organismes vivants et peuvent donc provoquer des effets létaux même à de faibles concentrations [72]. Les organismes aquatiques sont invariablement exposés à des mélanges de contaminants et des composants individuels qui peuvent interagir, produisant des effets synergiques ou toxiques [73]. Les risques chimiques pour la vie aquatique causés par les effets combinés des mélanges représentent une situation d'exposition complexe. En effet, les conséquences des mélanges pharmaceutiques environnementaux sont identifiées comme l'un des principaux besoins de recherche pour comprendre les risques représentés par une exposition à long terme aux produits pharmaceutiques [74,75].

A ce jour, les tests d'écotoxicité après des expositions à court terme ont indiqué des effets aigus sur des organismes trophiques à différents niveaux [76]. Plusieurs recherches sur les sous-produits pharmaceutiques ont montré des effets écotoxicologiques aigus notamment sur les organismes aquatiques. Les produits de photo-transformation du naproxène, par exemple, ont montré des toxicités plus élevées que le composé d'origine [77].

Fick et al. (2009) ont indiqué que les fluoroquinolones peuvent également avoir des effets écotoxicologiques, en particulier sur les écosystèmes microbiens qui jouent un rôle important

dans le cycle de l'énergie et des nutriments, les effets indirectes sur l'écologie microbienne ont des conséquences imprévues sur d'autres écosystèmes [78].

I.4 Choix des molécules cibles

I.4.1 Fluméquine

Les fluoroquinolones sont un groupe d'agents antibactériens synthétiques largement utilisés en médecine humaine et en médecine vétérinaire [79,80]. La fluméquine (FLU) est une quinolone dite de deuxième génération, possédant du fluor, qui est responsable de l'augmentation de la puissance antibactérienne et de l'activité contre les bactéries à gram positif. Elle est largement utilisée chez les animaux de ferme pour prévenir et/ou traiter les maladies respiratoires et intestinales, telles que la pasteurellose, la colibacillose et la salmonellose ; tandis qu'en aquaculture, elle est prescrite pour le traitement de la furunculose et de la vibriose chez les poissons. Les médicaments vétérinaires contenant de la FLU sont disponibles sous forme de poudre soluble ou de pré-mélange à ajouter à l'eau ou aux aliments pour les animaux. Sous ces formes, la FLU est généralement administrée à de grandes familles d'animaux, pendant 5 jours. Une telle approche de traitement entraîne une charge environnementale considérable de composés pharmaceutiques et/ou de métabolites actifs, qui sont souvent critiqués pour le risque qu'ils représentent pour les populations bactériennes et les organismes non ciblés, et peuvent également contribuer à l'augmentation de la résistance antibactérienne que nous observons actuellement [81,82].

La FLU est très persistante dans le milieu aquatique [83] et a récemment été détectée à la fois dans l'eau douce et dans les sédiments [84]. Des concentrations très élevées ont également été détectées dans l'environnement entourant une fabrication pharmaceutique mal contrôlée [85] et les installations aquacoles [79]. Par ailleurs, étant donné qu'il existe des indications de génotoxicité de la FLU, non seulement chez les bactéries [12,13] mais aussi chez l'animal [14], une étude antérieure a mis en évidence une toxicité croissante sur quatre générations de *Daphnia magna*, et ce dans le cas d'une exposition continue ou temporaire. L'inhibition de la reproduction et la mortalité après trois générations consécutives non exposées peut être considérée comme une preuve indirecte de la toxicité trans-générationnelle, soulignant l'importance des tests

multigénérationnels pour l'évaluation des substances qui, comme les fluoroquinolones, ont la capacité d'interagir avec le matériel génétique inhérent à leur mécanisme d'action.

I.4.2 Cétérizine

Les antihistaminiques sont un groupe de produits pharmaceutiques couramment utilisés pour le traitement des réactions allergiques et ont été retrouvés dans le milieu aquatique en raison de la forte consommation mondiale et d'une faible dégradation dans les stations d'épuration [86,87]. Les concentrations les plus élevées d'antihistaminiques dans les plans d'eau sont généralement observées au printemps, en saison des concentrations accrues de pollen aérien dérivé des plantes à fleurs, entraînant des réactions allergiques chez l'être humain. La cétirizine (CET) est un antihistaminique de deuxième génération, aux propriétés antiallergiques. Elle est utilisée pour traiter l'urticaire chronique idiopathique, la rhinite allergique pérenne et saisonnière, l'asthme allergique, l'urticaire physique et la dermatite atopique [88]. Lorsqu'elle est consommée, 70% de sa dose (maximum de 20 mg/comprimé/jour) est excrétée sous forme inchangée par les mécanismes rénaux [88–90]. Comme le montre le tableau I.2, la CET a été détectée dans différents plans d'eau à travers le monde [91–99]. Plusieurs travaux confirment que l'exposition du milieu aquatique à la CET peut entraîner des effets toxiques chez les organismes aquatiques, provoquant des dommages écologiques [15–19].

Tableau I. 2 Détection de la cétérizine dans différents types d'eau

Type d'eau	Concentration maximale	Réf.
Effluent d'une station d'épuration de Turku (Finlande)	< 220 ng / L	[99]
Eaux fluviales (Finlande)	4 - 8 ng / L	[99]
Effluent d'une STEP à Patancheru (Inde)	2,1 mg / L	[78]
Eaux de puits utilisées comme source d'eau potable (Inde)	550 ng/L - 28 µg/L	[78]
Eaux usées provenant des effluents des STEP de Berlin (Allemagne)	< 0,51 µg / L	[95]
Eaux de surface (Allemagne)	< 0,72 µg / L	[95]
La lagune de Venise (Italie)	2,7 ng / L	[97]
La baie de San Francisco (USA)	6,3 ng / L	[97]

En mer Baltique (Allemagne)	13 ng / L	[97]
Un effluent d'un hôpital psychiatrique de Montpon (France)	1,28 µg / L	[98]

I.5 Procédés de dépollution des eaux contaminées

Plusieurs technologies ont été explorées pour éliminer les micropolluants présents dans les eaux usées [100,101]. Cependant, plusieurs de ces technologies de traitement génèrent leurs propres inconvénients, notamment le coût élevé associé, les volumes importants de boues générées ainsi que les problèmes d'élimination qui en découlent. Par ailleurs, bien que les procédés biologiques employant des boues activées sont réputés pour être les plus attrayants d'un point de vue économique, ces derniers sont inefficaces dans le cas d'un effluent contenant des composés organiques récalcitrants. Ainsi, le type de polluant peut être l'un des paramètres clés à prendre en compte lors du choix du procédé à appliquer. Plusieurs alternatives pour éliminer les composés organiques réfractaires en solutions aqueuses ont été envisagées dans la littérature. A titre d'exemple, les réactions d'oxydation ont été principalement utilisées pour compléter, plutôt que remplacer, les systèmes conventionnels et pour améliorer le traitement des contaminants [102]. Des agents chimiques, tels que le peroxyde d'hydrogène, l'ozone ainsi que la combinaison de ces oxydants, y compris les catalyseurs à base de métaux de transition et d'oxydes métalliques dans les procédés dits d'oxydation avancés (POA), sont nécessaires pour l'oxydation des polluants présents dans les eaux usées. De plus, une source d'énergie telle que le rayonnement UV ou le soleil, sont également utilisés [103]. Dans les POA, les oxydations des contaminants sont basées sur la production de radicaux libres, en particulier les radicaux hydroxyles qui facilitent la conversion des polluants en composés moins nocifs avec une biodégradabilité plus élevée [103,104]. En effet, le but ultime des POA est la minéralisation des polluants, avec leur conversion en dioxyde de carbone, eau, et autres minéraux. Le procédé Photo-fenton basé sur la production d'espèces radicalaires sera décrit ci-dessous. Un bref passage en revue des méthodes physiques de l'élimination des polluants émergents sera également abordé dans les prochains paragraphes. Ces dernières sont basées sur le mécanisme de transfert de masse d'une phase à une autre tels que les procédés d'adsorption [4] et les techniques membranaires [5].

I.5.1 Techniques d'adsorption

L'adsorption est un processus de surface qui conduit au transfert d'une molécule d'un volume fluide à une surface solide [4]. Cela peut se produire en raison des forces physiques ou des liaisons chimiques. En effet, les mécanismes de ce procédé comprennent principalement l'adsorption chimique correspondant à la formation de liaisons chimiques et l'adsorption physique qui est liée à la force de van der Waals. Dans la plupart des cas, ce processus est décrit à l'équilibre, au moyen d'équations qui quantifient la quantité de substance présente à la surface compte tenu de la concentration dans le fluide [105,106]. Ces équations sont appelées isothermes en raison de la dépendance de leurs paramètres à la température, qui est l'un des facteurs environnementaux les plus importants affectant l'adsorption [107].

Le principal inconvénient de ce procédé est la formation de déchets secondaires, tels que l'adsorbant usé, les composés organiques récupérés qui sont inutilisables et les matières organiques présentes dans les eaux usées dans le cas de l'utilisation de la vapeur dans le processus de régénération. Les déchets secondaires peuvent nécessiter un traitement hors site ou une élimination spécifique [108]. Le tableau I.3 regroupe des travaux antérieurs réalisés pour le traitement des fluoroquinolones par le procédé d'adsorption.

Tableau I. 3 Travaux antérieurs réalisés pour le traitement des fluoroquinolones par le procédé d'adsorption

Adsorbant	Polluant (fluoroquinolone)	Concentration du polluant (mg L ⁻¹)	Efficacité	Réf.
Nanotubes de carbone	Ciprofloxacine	4	90 %	[109]
Nanoparticules à base de fer biosynthétisées	Ofloxacin	50	34,2 %	[110]
	Enrofloxacin	50	26,1 %	
Carbone microporeux (MON-OH-C)	Fluméquine	40	K= 0,106 (min ⁻¹)	[111]

I.5.2 Procédés de rétention par membrane

La filtration sur membrane, comme l'ultrafiltration et l'osmose inverse, implique la séparation physique des molécules de polluants dissous à travers des membranes perméables sous pression et présente une bonne capacité à séparer les solutés des eaux usées (figure I.2). Cependant, le principal inconvénient de ce procédé est lié à l'apparition du phénomène de colmatage de la membrane, qui se produit très fréquemment lors de l'accumulation d'une couche de polluant concentré, ce qui réduit progressivement l'efficacité globale d'élimination réduisant également le débit de fonctionnement [5].

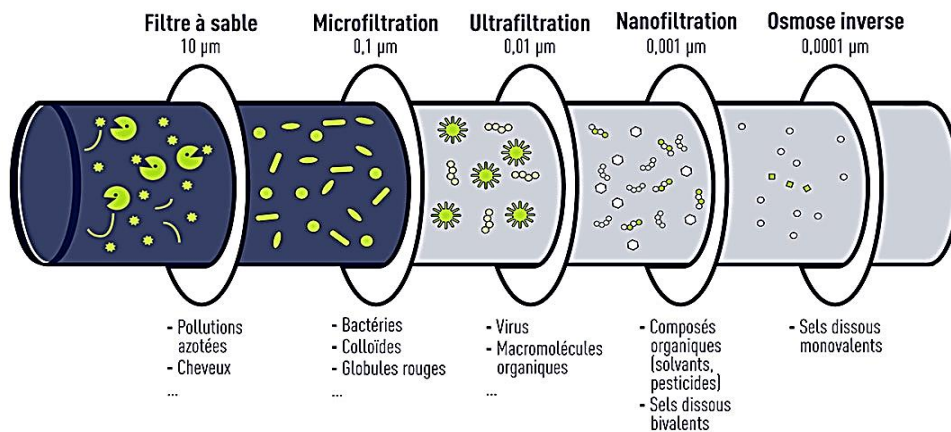


Figure I. 2 Les différentes techniques membranaires [112]

I.5.3 Procédé Photo-Fenton

Le procédé fenton est un procédé qui implique des réactions de peroxyde d'hydrogène en présence de fer pour produire des radicaux hydroxyles. Le fer étant abondant et non toxique, les réactions de Fenton sont une option prometteuse pour le traitement des eaux usées [113]. De plus, l'introduction de l'irradiation dans le système contribue à l'amélioration de l'efficacité de dégradation des polluants organiques en raison de la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} sous irradiation, entraînant une production plus élevée de *OH , comme le montre la figure I.3.

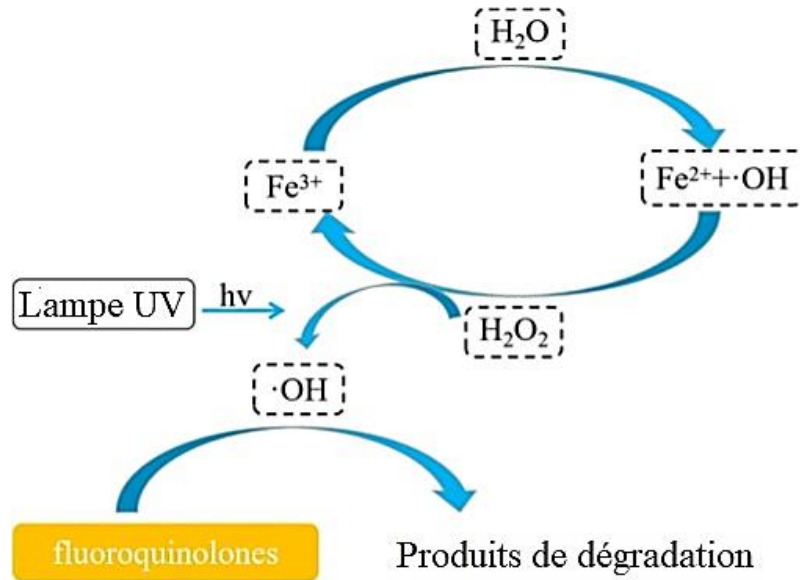
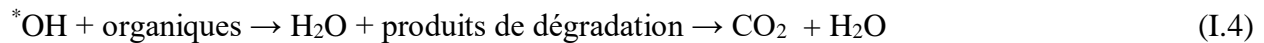
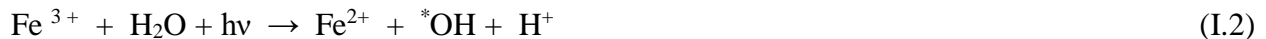


Figure I. 3 Réactions photo-Fenton pour la dégradation des fluoroquinolones [114]

Les réactions en chaîne de la chimie du photo-fenton peuvent être représentées comme suit [115]:



L'équation I.1 représente la réaction de Fenton selon laquelle Fe²⁺ réagit avec H₂O₂ pour former Fe³⁺ et ·OH. L'équation I.2 indique que Fe³⁺ est réduit en Fe²⁺ sous l'effet de l'irradiation [116]. L'équation I.3 représente la photolyse de H₂O₂ qui produit plus de ·OH sous éclairage, ce qui garantit suffisamment de ·OH et Fe²⁺ dans le système pour la dégradation de polluants organiques notamment, les fluoroquinolones. Le tableau I.4 regroupe quelques travaux réalisés pour la dégradation de composés pharmaceutiques appartenant à la famille des fluoroquinolones par le procédé photo-fenton.

Tableau I. 4 Travaux antérieurs réalisés pour le traitement des fluoroquinolones par le procédé photo-fenton

Molécule (Fluoroquinolone)	Concentration du polluant	Conditions opératoires	Efficacité du procédé	Source lumineuse	Réf.
Sulfathiazole	47 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[Fe ²⁺] = 157 $\mu\text{mol L}^{-1}$ [H ₂ O ₂] = 1219 $\mu\text{mol L}^{-1}$	Dégradation = 90% Minéralisation = 75%	UVA	[117]
Ciprofloxacin	0,15 $\mu\text{mol L}^{-1}$	[Fe ²⁺] = 1,25 mmol L^{-1} [H ₂ O ₂] = 1,25 mmol L^{-1} pH de 3,5	Dégradation = 93% Minéralisation = 47%	ultraviolet (UV)	[118]
Ciprofloxacin	10 mg L^{-1}	[Fe ²⁺] = 5 mmol L^{-1} [H ₂ O ₂] = 100 mmol L^{-1}	Dégradation = 100% Minéralisation = 59%	ultraviolet (UV)	[119]
Norfloxacin	150 mg L^{-1}	[Fe ²⁺] = 30 mg L^{-1} [H ₂ O ₂] = 200 mg L^{-1} pH 3	Dégradation = 96%	ultraviolet (UV)	[120]

Comme le montre le tableau I.4, le processus photo-fenton est une approche efficace pour l'élimination complète des fluoroquinolones. Cependant, son application est très limitée, ceci est lié à la difficulté de récupération du catalyseur, la formation de boues contenant du Fe ainsi que des conditions de pH fortement acides qui peuvent être désavantageuses d'un point de vue environnemental, car une étape de neutralisation après traitement, peut s'avérer nécessaire [121].

I.6 Photocatalyse hétérogène

I.6.1 Définition et généralités

La photocatalyse est un terme qui remonte à près de 100 ans [122,123], et pourrait être définie comme le changement électronique d'un catalyseur au sein de sa structure sous l'action de

la lumière engendrant des réactions d'oxydoréduction avec les différents éléments adsorbés à sa surface. La photocatalyse hétérogène est le procédé le plus étudié, développé dans les années 1970 par Fujishima et Honda [124]. La nanotechnologie a été considérée comme fermement établie en tant que domaine scientifique à travers les programmes/financements gouvernementaux au cours des années 2000. Par conséquent, les recherches dans le domaine de la photocatalyse continuent de croître de façon exponentielle.

I.6.2 Semi-conducteur à propriétés photocatalytiques : cas de l'oxyde de titane TiO₂

La photocatalyse hétérogène par des semi-conducteurs faisant partie des POA est une méthode prometteuse pour l'élimination de nombreux polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau [125]. Le TiO₂ se distingue comme étant le photocatalyseur le plus efficace et a été largement utilisé dans les études de traitement des eaux usées en raison de son faible coût, sa (photo) stabilité sous irradiation et sa capacité à promouvoir l'oxydation des composés organiques [126]. Ce dernier se présente sous trois principales formes cristallines à savoir : l'anatase ($E_g = 3,2$ eV), le rutile ($E_g = 3,0$ eV) et la brookite ($E_g = 3,3$ eV). Parmi ces trois phases, l'anatase et le rutile ont fait l'objet de nombreuses études, à l'inverse de la brookite et ce en raison de sa rareté. Par ailleurs, l'anatase s'avère être la structure cristalline la plus photoactive, la principale raison de cette différence est liée au type de la bande interdite. En effet, l'anatase possède une bande interdite indirecte engendrant la difficulté de la transition des électrons photoexcités de la bande de conduction à la bande de valence, ce qui se traduit par une longue durée de vie des paires e^-/h^+ en comparaison aux phases rutile et brookite qui possèdent quant à eux une bande interdite directe ce qui les rend moins photoactifs que l'anatase. Par ailleurs, il convient de noter qu'il existe plusieurs produits commerciaux utilisés comme référence dans le domaine de la photocatalyse tel que le TiO₂ PC 500 produit par Cristal-Millénium, constitué de l'anatase obtenu selon la voie sulfate. Ce dernier est utilisé comme dépôt sur le papier cellulosique non tissé de la société Ahlstrom et a montré de bonnes performances photocatalytiques. Cependant, le mélange de la phase anatase avec la phase rutile comme dans le cas du TiO₂ commercial P25 (Aeroxide TiO₂ P25), synthétisé par Evonik-Degussa selon la voie chlorure présente, selon des travaux antérieurs, une meilleure efficacité photocatalytique. En effet, le TiO₂ P25 est considéré comme la structure la plus efficace comparée à d'autres TiO₂ commerciaux, il est considéré comme le TiO₂ de référence. Ce dernier est constitué de 80 % d'anatase et 20 % de rutile, la présence de ces

deux phases serait à l'origine de son efficacité. En effet, il a été proposé par Scanlon et al. [127], que la jonction entre ces deux phases permettrait un transfert électronique de la bande de conduction de l'anatase vers celle du rutile réduisant le phénomène de recombinaison des paires electron/trou.

I.6.3 Principe de la photocatalyse hétérogène

Dans un processus photocatalytique hétérogène, les transformations induites par la lumière ont lieu à la surface des photocatalyseurs [123]. Par ailleurs, il convient de noter que les semi-conducteurs sont caractérisés par une bande de valence et une bande de conduction ; ces deux bandes sont séparées par une région vide appelée bande interdite. La bande interdite est la quantité minimale d'énergie requise pour exciter les électrons de la bande de valence à la bande de conduction [9]. La figure I.4 montre les principaux processus impliqués dans une réaction photocatalytique hétérogène.

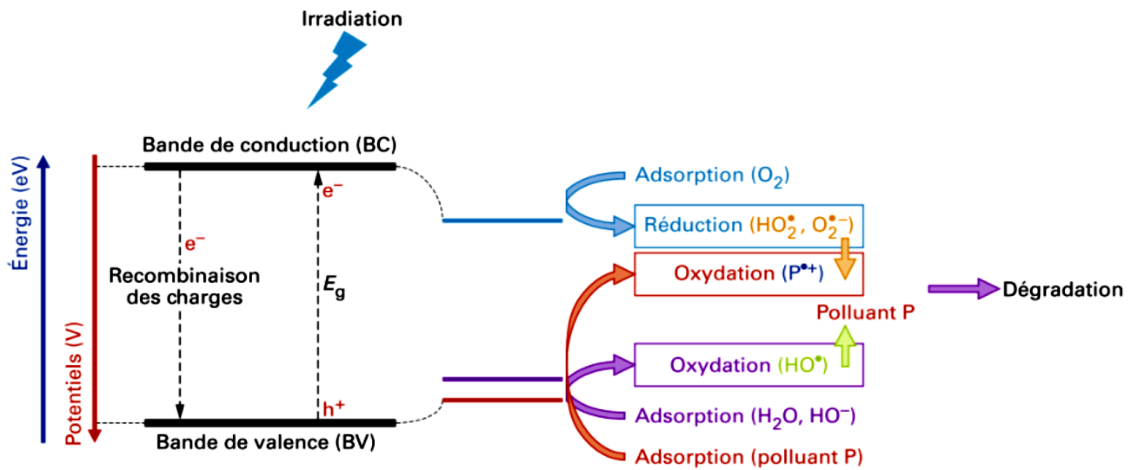


Figure I. 4 Mécanisme de formation photo-induite d'une paire électron-trou dans une particule semi-conductrice TiO_2 [128]

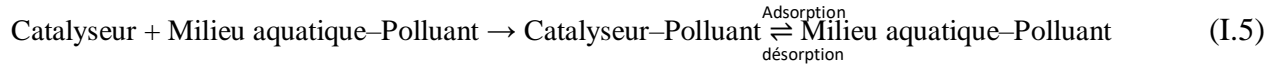
L'étape initiale de la photocatalyse hétérogène des composés organiques et inorganiques par les semi-conducteurs est la génération de paires électron-trou (e^-/h^+) dans les particules semi-conductrices sous l'action de la lumière. L'excitation d'un électron de la bande de valence à la bande de conduction se produit si l'énergie de la lumière incidente est supérieure ou égale à la bande interdite du semi-conducteur. Lors de l'excitation, les électrons et les trous peuvent migrer vers la surface semi-conductrice sur laquelle ils interagissent avec les molécules adsorbées [129]. Le semi-conducteur peut alors donner des électrons pour réduire un adsorbat accepteur d'électrons tel que les molécules d'oxygènes afin de former des radicaux

superoxydes O_2^{*-} , tandis que les trous peuvent migrer vers la surface du catalyseur pour réagir avec l'eau adsorbée ou les espèces OH^- afin de générer des radicaux hydroxyles *OH [130]. Les espèces radicalaires formées sont les entités responsables de la dégradation des composés organiques et peuvent mener jusqu'à leur minéralisation. Cependant, les électrons et les trous peuvent se recombinaison dans le volume ou en surface du semi-conducteur nuisant à l'activité photocatalytique. Cette recombinaison provoque une perte d'énergie sous forme de chaleur [129]. Par ailleurs, deux voies de dégradation des composés organiques présents dans le milieu aqueux sont possibles. En effet, une dégradation indirecte peut se produire par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles formés à la surface du catalyseur. Le processus de photodégradation peut également avoir lieu par oxydation directe du composé organique adsorbé et ce en réagissant avec les trous h^+ suivant la réaction photo-Kolbe, durant laquelle se produit une décarboxylation (perte du groupement carboxyle ($-COO^-$)) générant du CO_2 et un radical R^* .

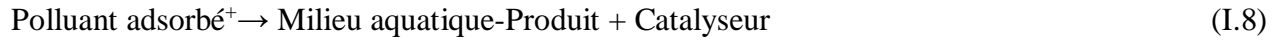
I.6.4 Aspect de la modélisation de la cinétique de dégradation photocatalytique (Théorie de Langmuir-Hinshelwood)

L'étude cinétique des mécanismes réactionnels est fondamentale pour l'évaluation des performances d'un catalyseur. Du fait de l'attribution de l'élimination des contaminants organiques par photocatalyse à un mécanisme d'adsorption qui est suivi d'une dégradation du polluant donnant naissance à des espèces intermédiaires et des produits finaux, l'analyse cinétique peut, en outre, être réalisée pour confirmer la validité d'un mécanisme proposé [131,132]. Le modèle de Langmuir – Hinshelwood (LH) est le plus couramment utilisé pour l'interprétation des résultats des études cinétiques du système photocatalytique hétérogène, ainsi que pour l'élucidation des mécanismes réactionnels lors de la photodégradation de polluants organiques en solution [133,134].

Le mécanisme LH est fondé sur la production d'électrons (e^-) et leurs trous (h^+) issus de l'application d'une photo-énergie sur le catalyseur. Le h^+ positif résultant est piégé par les molécules adsorbées pour former un état radical réactif. Les réactions photocatalytiques dépendent des propriétés de surface des semi-conducteurs pour la génération des voies d'oxydation dans les processus de dégradation des composés organiques. Les étapes et processus du mécanisme de Langmuir–Hinshelwood sont représentés par les équations (I.5), (I.6), (I.7) et (I.8).



L'équilibre



L'Eq. (I.5) montre l'adsorption des polluants organiques présents dans le milieu par le catalyseur. L'équation (I.8) indique également qu'il y a adsorption – désorption durant toute la période de contact, atteignant un point d'équilibre. L'Eq. (I.6) est la photo-génération d'une paire électron-trou induite par l'irradiation. L'Eq. (I.7) décrit le processus de piégeage des trous positifs par la molécule polluante. L'Eq. (I.8) montre le processus d'oxydation terminé produisant un catalyseur sans charge et des composés chimiques dérivés.

Par conséquent, les hypothèses fondamentales sur lesquelles repose le modèle LH sont les suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption disponibles à la surface du catalyseur est fixe à l'équilibre.
- Le site d'adsorption ne peut être occupé que par une seule molécule de substrat.
- A l'équilibre, le nombre de sites d'adsorption est fixe.
- La vitesse d'adsorption est supérieure à celle des réactions secondaires du substrat se produisant dans la solution.
- Les site d'adsorption peuvent être libérés postérieurement à la réaction du substrat.

L'expression mathématique du modèle LH est la suivante :

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K_e \cdot C}{1 + K_e \cdot C} \quad (\text{I.9})$$

r : La vitesse de dégradation photocatalytique ($\text{mg L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

C : La concentration de la molécule en cours de dégradation (mg L^{-1})

k_r : La constante de vitesse de réaction ($\text{mg L}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)

K_e : La constante d'équilibre de l'adsorption de la molécule sur la surface du catalyseur (L mg^{-1})

t : Temps d'irradiation (min)

Dans la plupart des études cinétiques photocatalytiques, on suppose que la faible concentration utilisée dans les expériences permet de négliger le terme $K_e C$ ($K_e C \ll 1$) [135–137], et donc l'Eq. (I.9) peut être réduite à une équation classique du premier ordre (Eq. I.10) qui représente la forme linéaire de cette équation après intégration :

$$\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} \cdot t \quad (\text{I.10})$$

k_{app} : Constante de vitesse apparente (min^{-1})

C : La concentration de la molécule en cours de dégradation (mg L^{-1})

C_0 : La concentration initiale de la molécule cible (mg L^{-1})

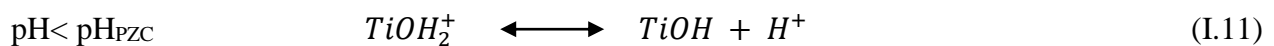
t : Temps d'irradiation (min)

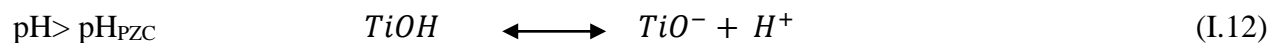
I.7 Principaux facteurs influençant la photocatalyse hétérogène

I.7.1 Influence du pH de la solution

La réaction photocatalytique étant un phénomène de surface, la vitesse de dégradation de tout composé dépend de la vitesse de fixation du substrat sur la surface active du catalyseur. Le paramètre pH de la solution peut donc affecter les caractéristiques du photocatalyseur tel que la charge de sa surface [138]. D'autre part, le pH influence la dissociation du substrat [139] et ses interactions avec la surface du catalyseur [140].

Ce phénomène peut être expliqué à l'aide du point de charge nulle (pH_{PZC}) du catalyseur qui a été évalué à 6,25 dans le cas du TiO_2 [140], constituant une valeur pour laquelle la surface du catalyseur prend une forme neutre. Selon l'équation I.11, les particules de TiO_2 sont chargées positivement à des pH inférieurs au pH_{PZC} . A des pH supérieurs, la surface du TiO_2 est chargée négativement (Eq. I.11).





Par ailleurs, la charge de la surface du substrat est également sujet à l'ionisation ; celle-ci peut être décrite par la valeur de son pK_a . À un pH inférieur au pK_a , un composé organique existe à l'état neutre. Au-dessus de cette valeur, il atteint une charge négative. Certains composés peuvent exister sous des formes positives, neutres et négatives dans les solutions aqueuses. Par exemple, pour un pH supérieur au pK_A de la fluméquine ($\text{pK}_A = 6,5$), cette dernière se charge négativement. En revanche, elle reste neutre à des pH inférieurs à son pK_A [141] (figure I.5).

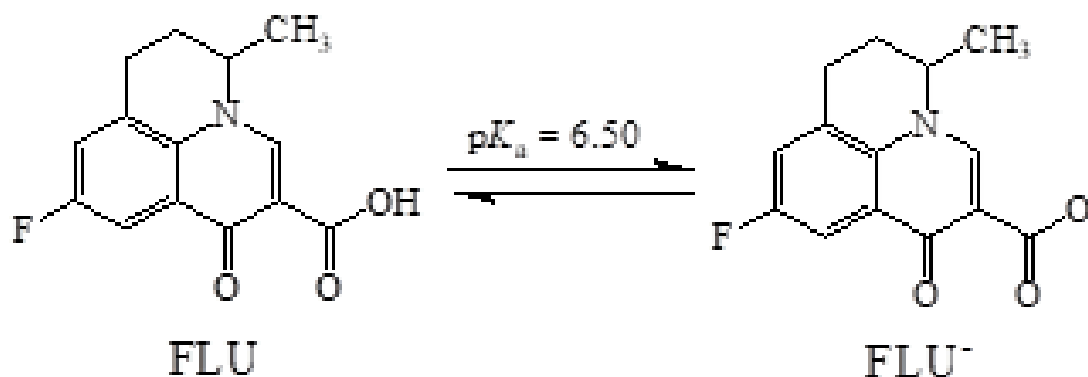


Figure I. 5 Valeur du pK_a de la Fluméquine (FLU) [141]

Dès lors, les interactions ioniques entre le TiO_2 et le polluant peuvent affecter l'efficacité photocatalytique, par l'attraction des charges opposées favorisant l'adsorption du polluant organique, à l'inverse du cas de la répulsion des charges de même signe.

I.7.2 Influence de la concentration initiale en polluant organique

La concentration initiale du polluant dans une réaction photocatalytique est un facteur important qui doit être pris en compte. En effet, une application réussie d'un système d'oxydation photocatalytique nécessite une étude de l'impact de ce paramètre sur le processus réactionnel. Et comme nous l'avons vu précédemment, cette réaction a principalement lieu à la surface du photocatalyseur ; la quantité de contaminant adsorbée ainsi que le nombre de photons atteignant la surface du catalyseur sont donc deux facteurs importants pour le processus photocatalytique.

De ce fait, dans de nombreux travaux publiés, le modèle de Langmuir-Hinshelwood (détaillé dans le paragraphe 1.6.4) a été appliqué pour la compréhension de l'influence de ce paramètre [142].

En outre, il a largement été démontré que la dégradation photocatalytique des micropolluants organiques correspond à un modèle cinétique de pseudo premier ordre, et ce à de faibles concentrations de polluant [143,144]. Lorsque la concentration en substrat est élevée, l'ordre de la cinétique passe de 1 à 0 et la vitesse de réaction diminue à mesure que le temps d'irradiation augmente (Figure I.6). Les composés organiques ainsi que les espèces intermédiaires formés lors du traitement, conduisent à la saturation de la surface du catalyseur, affectant l'efficacité photonique et par conséquent, conduisant à une diminution des rendements de dégradation [142].

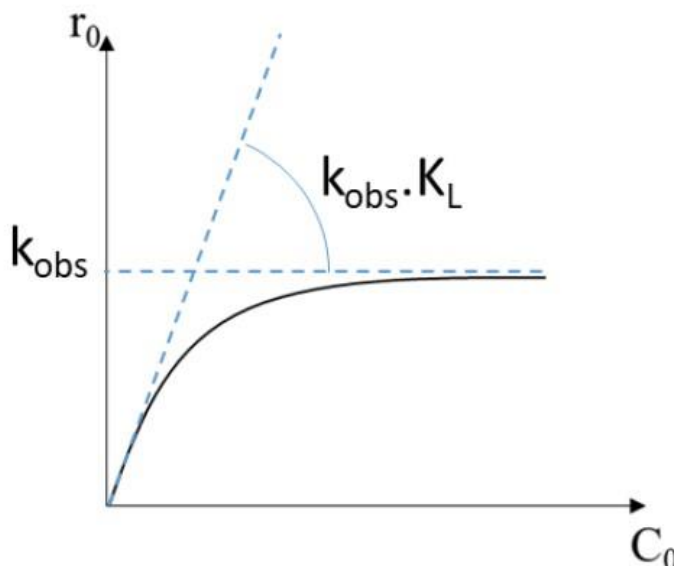


Figure I. 6 Evolution de la vitesse de réaction en fonction de la concentration en polluant [145]

I.7.3 Influence de la source lumineuse et de son intensité

L'intensité lumineuse joue un rôle important dans la dégradation du contaminant. En effet, le déclenchement de la réaction photocatalytique par l'activation du catalyseur, ainsi que la formation de paires électron-trou dépendent fortement de l'intensité lumineuse. Par conséquent, l'étude de l'influence de ce paramètre a fait l'objet de nombreuses recherches sur divers polluants organiques. Avec l'augmentation du flux photonique, le catalyseur absorbe plus de photons, ce qui entraîne la production d'un nombre plus important de paires électron-trou à la surface du

catalyseur. Cela engendre une élévation de la concentration des radicaux hydroxyles, augmentant par conséquent la vitesse d'élimination du polluant [146].

L'effet de l'intensité lumineuse sur la cinétique de la réaction photocatalytique peut être caractérisé comme suit (Figure I.7) :

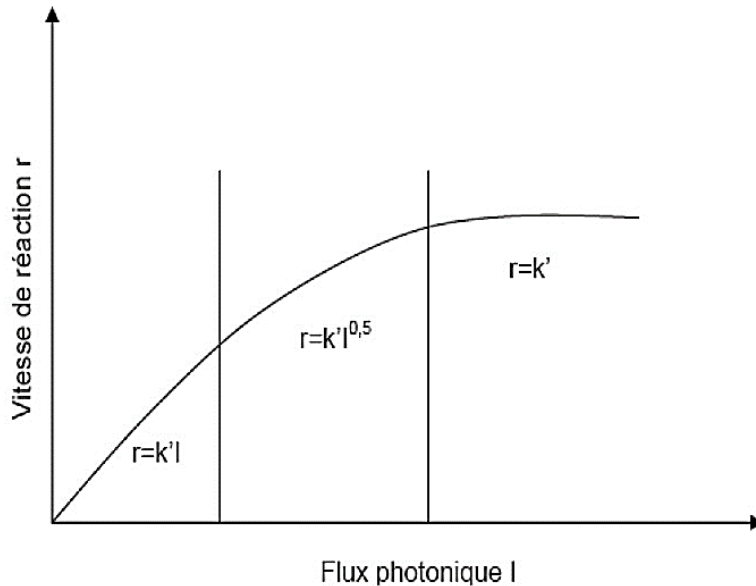


Figure I. 7 Influence de l'intensité lumineuse sur la vitesse de réaction [147]

- a- A de faibles intensités lumineuses (0–20 mW/cm²), la vitesse de réaction augmente linéairement avec l'augmentation de l'intensité lumineuse (premier ordre), indiquant que la formation des paires électron-trou est prédominante et le phénomène de la recombinaison est insignifiant ;
- b- A des intensités lumineuses intermédiaires (environ 25 mW/cm²) [148], la vitesse dépend de la racine carrée de l'intensité lumineuse (l'ordre de la réaction est de 0.5), ce qui peut être expliqué par la compétition de la formation des paires électron-trou avec le phénomène de recombinaison, ce qui amène à la réduction de l'effet de ce paramètre sur la vitesse de réaction [148] ;
- c- A des intensités lumineuses élevées, la vitesse de la réaction devient indépendante de l'intensité lumineuse.

En résumé, l'efficacité de la dégradation augmente avec l'augmentation du flux photonique, jusqu'à ce que la limite soit atteinte (cas (c): intensité lumineuse élevée).

Il est à noter que la lumière UV fonctionne dans la gamme de longueurs d'onde allant de 280 à 400 nm. Le spectre électromagnétique des rayons UV peut être classé en trois catégories et ce en fonction de la longueur d'onde d'émission (UVA, UVB et UVC). Dans la plupart des études antérieures, la lumière UVA fournit des photons lumineux suffisants pour l'activation photonique du TiO₂ [149,150]. La littérature indique également la possibilité de l'application de TiO₂ modifié, qui peut être activé dans le spectre visible dont le but est, l'exploitation de la lumière solaire. Néanmoins, pour les applications à grande échelle, le rayonnement artificiel présente de nombreux avantages à savoir : la stabilité ainsi que la fiabilité tout en assurant un fonctionnement permanent (24 heures sur 24, durant toute l'année).

Traditionnellement, pour les UVA, l'irradiation artificielle est fournie par des lampes à vapeur de mercure, tandis que les progrès réalisés en matière de technologie des diodes électroluminescentes (LED) augmentent de façon exponentielle et sont désormais en concurrence accrue avec les sources lumineuses traditionnelles dans la plupart des applications, y compris la photocatalyse. La technologie des LED ultraviolettes (UV-LED) suit également cette voie de développement ; en effet, son efficacité augmente et son prix diminue chaque année [151]. La technologie UV-LED présente plusieurs avantages comparés aux sources classiques d'irradiation aux ultraviolets [152]. Elle permet d'éviter le problème de la pollution au mercure, elle est plus robuste et possède une plus longue durée de vie. Bien que la puissance d'émission puisse diminuer avec le temps (environ 5% par année de fonctionnement), la durée de vie des LED basée sur le maintien d'au moins 50% de la puissance lumineuse initiale est d'environ 50000 heures, soit une durée de vie cinq fois plus longue que celle des lampes à vapeur de mercure [153]. La production de chaleur par les LED est faible comparée aux lampes traditionnelles [154]. De plus, en termes de conception de réacteur, les UV-LED offrent des options intéressantes en termes de flexibilité de conception [155,156]. L'utilisation des UV-LED a donc suscité l'intérêt des chercheurs et a été utilisée dans la conception de photoréacteurs compacts pour des applications aussi bien, en phase aqueuse qu'en phase gazeuse [157,158], laissant entrevoir que les LED sont l'avenir de l'éclairage dans les réacteurs photocatalytiques.

I.7.4 Influence de la température

L'un des nombreux avantages que présente la photocatalyse hétérogène réside dans la possibilité de son application à la température ambiante. Cependant, bien que l'activation du TiO_2 soit indépendante de l'énergie thermique, la compréhension de ce paramètre peut être intéressante particulièrement lorsque la lumière solaire ou la lampe à vapeur de mercure sont utilisées comme source lumineuse.

La plupart des études antérieures montrent que les températures basses et élevées provoquent une diminution de la vitesse de la réaction photocatalytique [148,159]. En effet, les températures supérieures à 80°C favorisent la recombinaison des porteurs de charge et défavorisent l'adsorption du composé organique à la surface du TiO_2 , avec une énergie d'activation apparente négative. A l'inverse, à de faibles températures, l'énergie d'activation apparente devient positive et l'activité photocatalytique diminue. Par conséquent, les températures optimales de réaction se situent entre 20 et 80°C et conformément au modèle d'Arrhenius, l'énergie d'activation thermique devient quasiment nulle dans cette gamme de température (Figure I.8) [160].

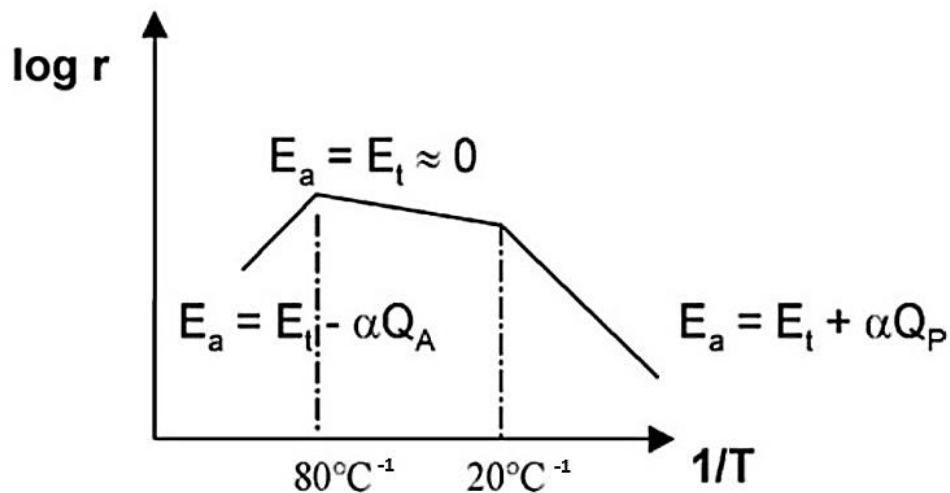


Figure I. 8 Effet de la température sur la vitesse de la réaction photocatalytique [147]

I.7.5 Influence des accepteurs d'électrons

La recombinaison des trous et des électrons est considérée comme l'un des principaux inconvénients de l'application de la photocatalyse au TiO_2 car elle engendre un gaspillage d'énergie. En l'absence de substances appropriés, le phénomène de la recombinaison est

prédominant et constitue donc un facteur limitant du processus photocatalytique. Par conséquent, il convient d'empêcher la recombinaison électron-trou pour assurer le bon fonctionnement du procédé photocatalytique. De ce fait, de nombreuses études se sont concentrées sur la réduction de l'effet de la recombinaison des charges en appliquant différentes techniques, à savoir l'ajout d'un accepteur d'électrons externe [161]. Ces derniers améliorent la dégradation des contaminants organiques en [162,163] :

- a- Supprimant la recombinaison électron-trou en acceptant des électrons de la bande de conduction ;
- b- Augmentant la concentration de radicaux hydroxyle ainsi que la vitesse d'oxydation du composé intermédiaire ;
- c- Générant plus de radicaux et d'autres espèces oxydantes pour accélérer l'efficacité de dégradation des composés intermédiaires.

Étant donné que les radicaux hydroxyles jouent un rôle important dans la dégradation photocatalytique, plusieurs chercheurs ont étudié l'effet de l'addition d'accepteurs d'électrons tel que le H_2O_2 , pour la dégradation photocatalytique de divers polluants organiques [164–166]. Le H_2O_2 est considéré comme respectueux de l'environnement et peut favoriser la photocatalyse par l'augmentation de la concentration de radicaux hydroxyle comme le montrent les équations (I.16) et (I.17) :

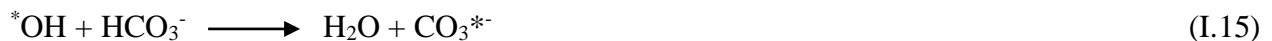
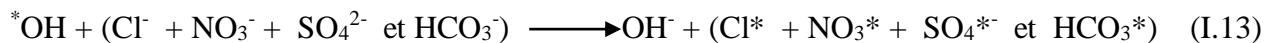


Cependant, l'ajout de H_2O_2 peut affecter négativement la vitesse de dégradation du contaminant lorsque sa concentration dépasse une valeur optimale. En effet, un excès de H_2O_2 dans la solution peut jouer le rôle de piègeur de trou ou de $\cdot OH$, il peut également provoquer un phénomène de compétition avec les molécules cibles, à la surface du TiO_2 menant à une détérioration de l'efficacité du processus photocatalytique. Il est donc primordial de déterminer la concentration optimale de H_2O_2 [166,167]. Lou et al. [199], ont procédé à une optimisation de la

concentration de H₂O₂ pour l'intensification de la dégradation de la fluméquine avec le TiO₂ comme photocatalyseur, la concentration optimale en H₂O₂ était de 2 mmol/L. Au-delà de cet optimum, l'efficacité de dégradation diminue.

I.7.6 Influence des ions inorganiques

Outre la présence des substances polluantes cibles, l'eau peut contenir divers éléments inorganiques qui peuvent avoir un impact négatif sur l'activité photocatalytique, cet impact est généralement plus prononcé à des concentrations élevées d'ions inorganiques [169], engendrant une détérioration des performances photocatalytiques qui est liée à la consommation des espèces radicalaires libres et l'adsorption de ces ions à la surface du catalyseur, entrant en compétition avec les molécules du polluant traité [169]. De ce fait, la compréhension de l'influence de la présence des ions inorganiques sur les performances photocatalytiques du TiO₂ est importante afin de garantir le bon fonctionnement de ce procédé dans des conditions réelles. Par ions inorganiques, on entend les chlorures, nitrates, sulfates et bicarbonates, dont les ions radicalaires sont : Cl^{*}, NO₃^{*}, SO₄^{*-} et HCO₃^{*/CO₃^{*-}. Ces ions sont capables de réagir avec les espèces responsables de la dégradation, présentes dans le milieu réactionnel (Eq. I.13 - I.15). En effet, les sulfates et carbonates peuvent provoquer une forte désactivation du catalyseur, car ces deux anions sont de puissants piègeurs d'espèces radicalaires, tandis que l'impact que présente le chlorure de sodium sur l'activité photocatalytique du TiO₂ dépend de sa concentration [169].}



I.8 Application de la photocatalyse (UV/TiO₂) pour l'élimination des produits pharmaceutiques

Les progrès considérables réalisés au cours de ces dernières années dans le domaine de la photocatalyse hétérogène a fait l'objet de nombreuses recherches pour le traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques [170–172]. Les exemples résumés ci-après sous forme de tableau indiquent d'une manière succincte les performances qu'a montré la

photocatalyse au TiO_2 . Ces résultats ont révélé que c'est un procédé prometteur dans le traitement des eaux usées pharmaceutiques.

Tableau I. 5 Évaluation de la performance du TiO₂ pour l'élimination de certains résidus pharmaceutiques

Composé	Matrice d'eau	Échelle d'application	Catalyseur	Source de rayonnement	Efficacité	Réf.
Roxithromycine	Eau déminéralisée	Laboratoire	TiO ₂ en suspension	6 lampes UV de 8 W chacune ($\lambda = 350$ nm)	$k = 0,00768 \text{ min}^{-1}$ La structure des produits de dégradation ainsi que les mécanismes de dégradation photocatalytique ont été présentés.	[173]
Digluconate de chlorhexidine 500–1500 mg L ⁻¹	Eau déminéralisée	Laboratoire	TiO ₂ P25 en suspension	Lampe UVA, 10 W, ($\lambda = 365$ nm)	Une élimination de la chlorhexidine à environ 70% a été atteinte. Des tests toxicologiques ont été effectués pour confirmer l'absence d'effet néfaste des sous-produits sur l'environnement.	[174]
Sulfaméthoxazole, diclofénac sodique, hydrochlorothiazide, 4-acétamidoantipyrine, nicotine et chlorhydrate de ranitidine avec une concentration initiale de 10 mg L ⁻¹	Eau Milli-Q	Laboratoire	TiO ₂ P25 en Suspension	Lampe UV 150 W, ($\lambda = 320$ nm)	Après 6 h d'irradiation, une dégradation de plus de 90% a été atteinte. 20% du carbone organique total ont été éliminés.	[175]
Lévoﬂoxacine, concentration initiale 20 mg L ⁻¹	Eau déminéralisée	Laboratoire	TiO ₂ P25 en Suspension	Lampe UVC, ($\lambda = 254$ nm)	Une étude comparative a été réalisée entre l'ozonation et la photocatalyse hétérogène. Une meilleure efficacité de	[176]

					minéralisation a été observée avec l'ozonation. Aucune propriété antibactérienne des sous-produits n'a été signalée.	
Spiramycine Tylosin (10–80 mg L ⁻¹)	Eau déminéralisée	Laboratoire (photoréacteur tubulaire continu avec système de recirculation)	TiO ₂ Immobilisé sur papier non tissé	Lampe UV (λ _{max} = 365 nm)	Une efficacité d'élimination maximale a été obtenue dans les conditions optimales de pH (pH naturel), de faible concentration de polluants, d'une dose de catalyseur de 1 g L ⁻¹ et d'un débit de 0,35 L min ⁻¹	[177]
5-fluorouracile, 200 µg / L et cyclophosphamide, 27,6 mg L ⁻¹	Eau Milli-Q	Laboratoire	TiO ₂ P25 et ZnO en suspension	Lampe UV, 8 W (λ _{max} = 254 nm)	Dans cette étude comparative, il a été observé que le P25 était le meilleur photocatalyseur et une élimination complète a été obtenue en 2 h pour le 5-fluorouracile et en 4 h pour le cyclophosphamide. Le chargement de catalyseur a été optimisé à 20 mg L ⁻¹ . Les sous-produits ont été identifiés.	[178]
Digluconate de chlorhexidine 500–1500 mg L ⁻¹	Eau déminéralisée	Laboratoire	TiO ₂ P25 en suspension	Lampe UVA, 10 W, (λ = 365 nm)	Une élimination de la chlorhexidine à environ 70% a été atteinte. Des tests toxicologiques ont été effectués pour confirmer l'absence d'effet néfaste des sous-produits sur l'environnement.	[174]

➤ **Application de la photocatalyse hétérogène pour l'élimination des composés pharmaceutiques dans les eaux usées hospitalières réelles et synthétiques**

Comme cela a déjà été évoqué, les principales sources de pollution par les composés pharmaceutiques sont les eaux usées urbaines et hospitalières [179,180]. Les effluents hospitaliers ont une composition complexe avec des concentrations élevées en contaminants pharmaceutiques, dérivant d'innombrables activités médicales [181]. De plus, la biodégradation, la photolyse par la lumière du soleil et d'autres transformations abiotiques accentuent la persistance de ces contaminants dans les eaux usées. Ainsi, à travers ces processus, des produits de transformation peuvent être formés en présentant une toxicité plus élevée que le composé parent [182]. Il a également été rapporté que la concentration moyenne de divers produits pharmaceutiques retrouvés dans les effluents hospitaliers est 2 à 150 fois plus élevée que celle des eaux usées urbaines. De plus, les hôpitaux représentent d'importantes sources d'agents pathogènes pour les eaux usées urbaines [183].

Suite à ces constatations, des recherches intensives ont été menées en vue de la dégradation des composés pharmaceutiques dans le milieu aqueux par le procédé photocatalytique, cependant, la plupart de ces études ne sont pas représentatives du scénario réel des eaux usées. En effet, il existe très peu de données quant à leur élimination dans les eaux usées hospitalières réelles et synthétiques. Il est toutefois important de tenir compte de l'influence de la matrice d'eau liée à la réalité car cette dernière peut avoir un impact négatif sur les performances photocatalytiques du procédé en raison de la présence d'éléments qui peuvent s'adsorber préférentiellement ou capturer les espèces radicalaires destinées à la dégradation des contaminants. Par ailleurs, l'étude de l'effet de la matrice d'eau permet de définir les limites et faiblesses du procédé étudié.

Le tableau I.6 donne un aperçu sur les travaux réalisés durant la dernière décennie qui ont porté sur la dégradation photocatalytique des produits pharmaceutiques dans les eaux usées réelles et synthétiques des hôpitaux utilisant différents semi-conducteurs.

Tableau I. 6 Travaux réalisés pour l'élimination des composés pharmaceutiques dans les eaux usées hospitalières réelles et synthétiques par la photocatalyse hétérogène

Concentration initiale du composé cible	Catalyseur	Matrice d'eau	Échelle/source d'irradiation	Conditions opératoires	Efficacité d'élimination	Ref.
[Ciprofloxacine] ₀ = 500 g L ⁻¹	TiO ₂	Effluent hospitalier provenant de l'hôpital universitaire Dokuz Eylul, Izmir, Turquie	Réacteur photocatalytique à l'échelle laboratoire / lumière UV ; Puissance de la lumière UV = 210 W	[TiO ₂] ₀ = 500 mg L ⁻¹ ; Température = 25 °C pH = 7 ;	88 % après 45 min d'irradiation	[184]
[Metformine] ₀ ; [Amoxicilline] ₀ = 10 mg L ⁻¹	TiO ₂ (99% anatase Sigma-Aldrich)	Effluent hospitalier synthétique	Photoréacteur acheté auprès de M/s Heber Scientific, Chennai / lampe à vapeur de mercure ; 125 W (émettant principalement à 365 nm)	[TiO ₂] ₀ = 563 mg L ⁻¹ ; pH = 7,6 ; Temps de réaction = 150 min	Après 150 min, 86,4 % d'élimination de l'amoxicilline et 92,3 % de la metformine ont été obtenus	[185]

<p>[Carbamazépine]₀ = 5000 g L⁻¹</p>	<p>TiO₂ (~ 325 mesh de Sigma- Aldrich)</p>	<p>Effluent hospitalier synthétique</p>	<p>Photoréacteur annulaire fonctionnant en suspension / lumière UV-A de 8 W</p>	<p>Temps de réaction = 240 min</p>	<p>78 % après 240 min d'irradiation</p>	<p>[186]</p>
<p>[Ofloxacin]₀ = 7- 10 µg L⁻¹</p>	<p>Particules de nano- oxyde de graphène magnétite (Nano- GO/M)</p>	<p>Effluent hospitalier provenant de l'hôpital universitaire Dokuz Eylul (Izmir, Turquie)</p>	<p>Lampes UV d'une puissance de 30 W</p>	<p>[Nano-GO/M]₀ = 2000 mg L⁻¹; pH = 7,8 ; Puissance UV = 300 W ; Temps de réaction = 60 min</p>	<p>Après 60 min d'irradiation, la DCO et la DBO₅, de l'ofloxacin sont respectivemen t de 88 % et 89 %.</p>	<p>[187]</p>

<p>[Amoxicilline]₀ = 2 mg L⁻¹ [Céfotaxime]₀ = 2 mg L⁻¹</p>	<p>gC₃N₄</p>	<p>Effluent de l'unité de traitement des eaux usées hospitalières</p>	<p>Lampe au xénon 300 W (λ > 420 nm).</p>	<p>[Catalyseur]₀ = 1000 mg L⁻¹; pH = 7,5 ; Temps de réaction = 60 min</p>	<p>Après 60 min d'irradiation une élimination de 60% pour l'amoxicilline et 90% du céfotaxime ont été obtenues</p>	<p>[188]</p>
<p>[Tétracycline]₀ = 48,6 mg L⁻¹</p>	<p>gC₃N₄ dopé avec le Ag (avec AgNO₃ à 3 mmol)</p>	<p>Eaux usées hospitalières (hôpital Hong Ngoc situé à Hanoï, Vietnam)</p>	<p>Lumière solaire</p>	<p>[gC₃N₄ dopé Ag]₀ = 2000 mgL⁻¹; Temps de réaction = 120 min</p>	<p>89,6 % après 120 min d'irradiation</p>	<p>[189]</p>

I.9 Les réacteurs photocatalytiques

Comme nous l'avons cité précédemment, le procédé photocatalytique implique de nombreux phénomènes, notamment :

- (i) l'excitation du catalyseur par absorption de la lumière,
- (ii) le transport des réactifs du milieu réactionnel vers la surface du catalyseur,
- (iii) l'adsorption des réactifs à la surface activée du catalyseur,
- (iv) l'oxydation des composés cibles par l'espèce oxydante photogénérée,
- (v) la désorption des intermédiaires de réaction (en cas d'oxydation incomplète).

Afin de garantir les meilleures conditions pour promouvoir efficacement toutes les étapes de réaction décrites ci-dessus, certaines stratégies doivent être prises en compte. Les photoréacteurs doivent être capables de fournir des capacités efficaces de transfert de masse et de photons. En effet, un photoréacteur efficace doit assurer une bonne irradiation de la plus grande surface possible de catalyseur. De ce fait, la source lumineuse, la conception et la configuration d'un réacteur sont des facteurs cruciaux qui définissent la performance de la réaction photocatalytique [190]. Les réacteurs photocatalytiques peuvent être classés en deux configurations principales, selon l'état déployé des photocatalyseurs : (1) réacteurs avec des particules de photocatalyseur en suspension et (2) réacteurs avec photocatalyseur immobilisé sur un support inerte, celui-ci permet d'éliminer l'étape de la séparation qui peut être onéreuse et permet aussi la récupération du catalyseur pour sa réutilisation [191]. Les réacteurs photocatalytiques peuvent également être classés selon la source lumineuse employée (naturelle ou artificielle).

Parmi les réacteurs conventionnels les plus populaires, il convient de noter les réacteurs annulaires (lampe plongeante centrale) [192], représenté essentiellement par les réacteurs tubulaires ; ces derniers comportent une seule lampe ou un réseau de lampes situé uniquement sur l'axe vertical du réacteur, où le catalyseur en poudre est mis en suspension dans le milieu réactionnel. Les principaux avantages de cette approche comprennent essentiellement, la facilité de la mise en place de l'installation, une surface de contact et un taux de dégradation élevés, une faible limitation de transfert de masse, ainsi que la possibilité de fonctionnement en mode batch ou en continu. Cependant, ils présentent également certains inconvénients, car ils souffrent d'une limitation de la pénétration de la lumière due à l'opacité de la solution, ainsi que la nécessité d'un

post-traitement qui consiste à séparer les particules du catalyseur de la solution traitée, et ce dans le but de réutiliser le photocatalyseur [193].

Par ailleurs, un tel réacteur peut également être irradié de l'extérieur (à l'extérieur du milieu réactionnel) [194]. En effet, la source lumineuse peut être disposée à l'extérieur du corps du réacteur. Cependant, pour son bon fonctionnement, ce type de réacteur doit comporter des parois transparentes aux rayons lumineux, et ne doivent pas absorber la lumière à la longueur d'onde d'émission de la lampe employée. Parmi ces réacteurs, nous citons à titre d'exemple :

- **Le réacteur photocatalytique fontaine :**

Dans le cas du réacteur fontaine de Li Puma & Lock Yue [195], la source d'irradiation est placée à l'extérieur du réacteur (au-dessus de la fontaine), et l'agitation du milieu réactionnel se fait par le biais d'un photocatalyseur utilisé sous forme de poudre dispersée en un lame d'eau très fine (voir figure I.9).

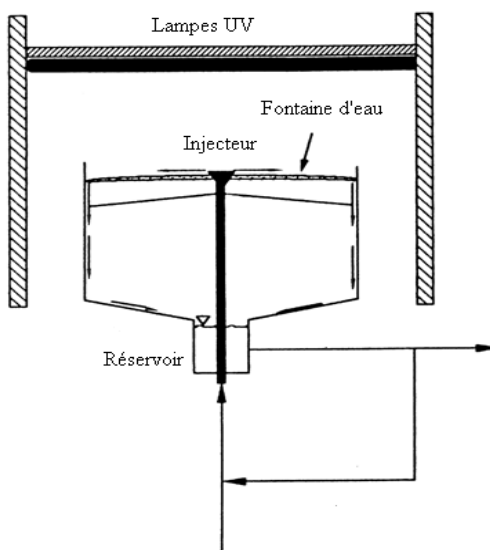


Figure I. 9 Réacteur photocatalytique fontaine [195]

- **Le réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette**

La particularité du réacteur photocatalytique à écoulement de Taylor Couette (figure I.10) réside dans la minimisation des limitations liées au transfert de matière. Cette limitation est justifiée par la présence de deux cylindres tournant à des vitesses distinctes conduisant à une

importante turbulence du fluide se trouvant entre ces deux cylindres, créant ainsi des tourbillons (couramment appelés vortex de Taylor) au sein du réacteur [196,197].

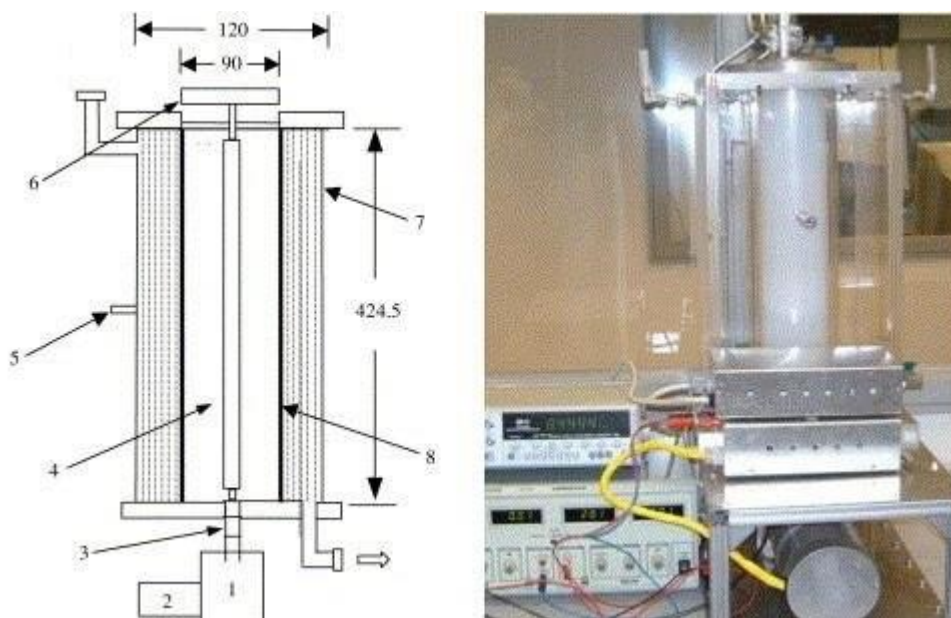


Figure I. 10 Dispositif expérimental du photoréacteur vortex de Taylor : (1) moteur, (2) contrôleur de vitesse, (3) engins accouplement, (4) lampe UV, (5) point de collecte de l'échantillon, (6) porte lampe, (7) cylindre extérieur, (8) dépôt de catalyseur [197]

Par ailleurs, certains chercheurs ont développé de nouveaux types de photoréacteurs et d'autres se sont concentrés sur l'amélioration des conceptions existantes, telle que le réacteur photocatalytique à membrane.

- **Réacteur photocatalytique à membrane**

Les réacteurs photocatalytiques à membrane (Figure I.11) peuvent être conçus dans deux différentes configurations : des réacteurs dans lesquels le catalyseur est mis en suspension dans le mélange réactionnel et des réacteurs dont le photocatalyseur est déposé sur la surface de la membrane, donnant, ce qu'on appelle, une membrane photocatalytique.

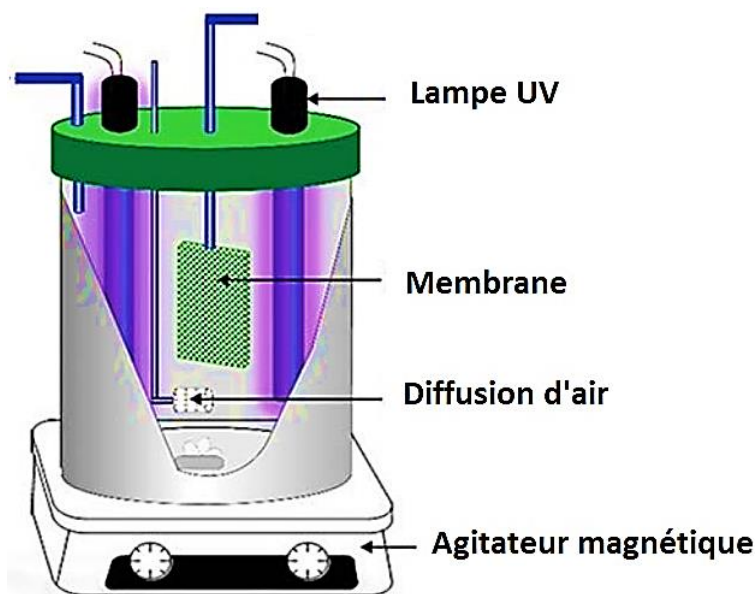


Figure I. 11 Représentation schématique d'un photoréacteur à membrane [198]

Selon l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC), un réacteur à membrane photocatalytique est défini par sa capacité à favoriser une réaction chimique et une séparation par membrane, simultanément, dans la même enceinte [199]. Cependant, au cours des dernières décennies, tout type de réacteur dans lequel une réaction photocatalytique se produit en présence d'une membrane est également appelé réacteur à membrane photocatalytique [200,201].

Dans le cas de la configuration en suspension de ce type de réacteur, une attention particulière doit être accordée à la prévention de l'encrassement de la membrane, qui entraîne une diminution de la perméabilité de cette dernière et une accumulation des nanoparticules de photocatalyseur à la surface de la membrane. L'utilisation du réacteur photocatalytique à membrane avec un bullage d'air et un rinçage à contre-courant adéquat de la membrane représente une approche intéressante pour minimiser ces difficultés.

Par ailleurs, les principales difficultés rencontrées dans le cas des membranes photocatalytiques viennent de la photodégradation de la membrane due à son irradiation directe par la lumière UV, ainsi que la récupération du catalyseur, représentent des facteurs à prendre en compte de manière appropriée [202].

De nombreuses configurations des réacteurs photocatalytiques à membrane ont été étudiées pour le traitement des eaux usées par Molinari et al. [203] ; ils ont conçu des cellules irradiées contenant le catalyseur déposé sur une membrane. Wang et coll. [204], ont fabriqué un type original de photoréacteur à membrane ; ils ont utilisé un photoréacteur à membrane hybride combinant un photoréacteur irradié avec une diode électroluminescente visible (vis-LED) et une microfiltration à flux croisé pour la dégradation simultanée de la pénicilline G et de la séparation des particules de TiO₂ sensibles à la lumière visible.

Malgré les bonnes performances photocatalytiques présentées par les photoréacteurs à membrane [205,206], les problématiques susmentionnées, ainsi que d'autres, telles que la résistance mécanique et le coût de production, doivent être optimisées afin de rendre possible la commercialisation de ce type de réacteur.

I.10 Les dispositifs photocatalytiques commerciaux (applications industrielles)

En dépit des fortes potentialités du procédé photocatalytique démontrées par les nombreuses recherches effectuées dans le domaine du traitement des eaux, la plupart d'entre elles sont réalisées à l'échelle laboratoire, tandis que les réacteurs photocatalytiques de taille pilote, traitant des volumes plus importants n'ont fait l'objet que de très peu de travaux. Par ailleurs, il convient également de noter que la majorité des réacteurs de grande dimension sont appliqués à l'échelle pilote de laboratoire et sont en attente d'une mise à l'échelle supplémentaire visant une application industrielle [207].

Cependant, des tentatives de mise à l'échelle ont tout de même été faites pour traiter des volumes d'eau importants. La nature de la source lumineuse (lumière solaire ou artificielle) impacte fortement la conception d'une unité de traitement des eaux à l'échelle industrielle. En effet, les unités utilisant un rayonnement solaire ont généralement de grandes surfaces exposées en raison de l'intensité relativement faible de la lumière solaire (par exemple, les réacteurs à film tombant), à moins qu'un système de concentrateur solaire soit employé (par exemple, des réflecteurs paraboliques). De plus, étant donné que ces conceptions sont ouvertes à l'air, l'ingénierie de tels systèmes devrait également prendre en compte l'impact des conditions météorologiques défavorables, en plus de la maximisation de l'absorption de la lumière solaire. En revanche, l'ingénierie des unités alimentées par la lumière artificielle se concentre

principalement sur la diminution du taux total de consommation énergétique en améliorant la conversion de l'énergie électrique en photons utiles et en assurant le transport de ces derniers dans tout le volume du réacteur, et ce de la manière la plus efficace. Quelques-unes des configurations photocatalytiques commercialisées sont décrites dans les paragraphes qui suivent.

L'une des premières unités de traitement des eaux utilisant la lumière solaire à l'échelle pilote a été conçue par Sandia National Laboratories (États-Unis). Cette unité d'une superficie de 465 m², composée d'un réacteur à collecteur parabolique a montré une bonne efficacité de traitement des eaux usées contenant du trichloroéthylène [208]. Elle est équipée d'un système motorisé qui contrôle l'orientation des auges paraboliques suivant la position du soleil pour une absorption lumineuse maximale. Cependant, ce type de réacteur ne collecte que la composante directe de la lumière solaire, tandis que la composante diffuse n'est pas absorbée [209]. Par conséquent, les réacteurs à collecteur parabolique ont rapidement été jugés comme une conception défectueuse, car ils deviennent inefficaces durant les journées nuageuses, lorsque seule la lumière solaire diffuse est disponible. Un autre inconvénient est lié à la surchauffe de la solution à traiter, qui nécessite un dispositif supplémentaire, rendant le fonctionnement de cette installation relativement coûteux [210].

D'autre part, l'un des premiers réacteurs à l'échelle pilote utilisant la lumière artificielle (UV) a été conçu en 1991 à l'Université de Bath (Royaume-Uni). Dans le cas de ce réacteur d'une capacité de 200 L, l'irradiation du catalyseur est fournie par six lampes à vapeur de mercure immergées dans le réacteur qui comporte deux régions : une zone turbulente comprenant une unité de mélange et un tube d'aspiration favorisant la circulation du photocatalyseur mis en suspension autour des lampes UV ; et une zone laminaire dans laquelle s'effectue la rétention du catalyseur dans le réacteur.

Par ailleurs, d'autres réacteurs utilisant une source lumineuse artificielle ont été développés tel que, le Purifics Photo-cat qui a été commercialisé pour des applications pour le traitement des eaux souterraines [211]. Au cours de la même période, divers réacteurs à catalyseurs immobilisés sur différents supports ont été mis au point, dont les fibres de verre [212], les fibres optiques [213,214] et les membranes [215], bien que les préoccupations

concernant leur résistance mécanique dans des conditions de forte turbulence n'aient pas été abordées. Par ailleurs, il convient de noter que les avancées relatives aux sources de lumière artificielle (par exemple, LED) ont permis la conception de réacteurs UV compacts [214,216,217]. Cependant, les réacteurs à grande échelle avec des LED sont encore à un stade précoce de leur développement et commercialisation.

Par ailleurs, le réacteur qui, actuellement, est le plus utilisé pour le traitement des effluents hospitaliers est le photoréacteur à concentrateur parabolique composé (CPC), qui est constitué de tuyaux transparents montés sur un réflecteur qui épouse la forme de deux demi-paraboles se croisant sous chaque tube ; cette forme permet à toute lumière incidente d'être concentrée sur le tuyau transparent [218]. Une centrale de démonstration utilisant des réacteurs CPC a été érigée à HIDROCEN, Madrid ; c'est une usine entièrement automatisée qui peut traiter 1000 L d'eau polluée. Cette installation fonctionne en mode discontinu avec recirculation de la phase liquide. A la fin du traitement, le pH dans le bassin de sédimentation est ajusté pour améliorer l'agglomération des particules de TiO_2 afin d'accélérer le processus de décantation. Le surnageant du bassin de sédimentation nécessite une étape de microfiltration pour l'élimination finale du catalyseur [219].

Le réacteur CPC (figure I.12) a le mérite de maintenir un écoulement turbulent qui garantit un bon mélange et des limitations de transfert de masse négligeables. Cependant, de longues expositions au rayonnement solaire réduisent considérablement la transmission UV des tubes [210], ce qui nuit à l'efficacité du traitement et entraîne des coûts supplémentaires pour remplacer les tubes. Une autre limitation relative au CPC est liée à la nécessité de purger en continu les eaux usées avec de l'oxygène gazeux, ou encore la nécessité d'ajouter des oxydants appropriés.

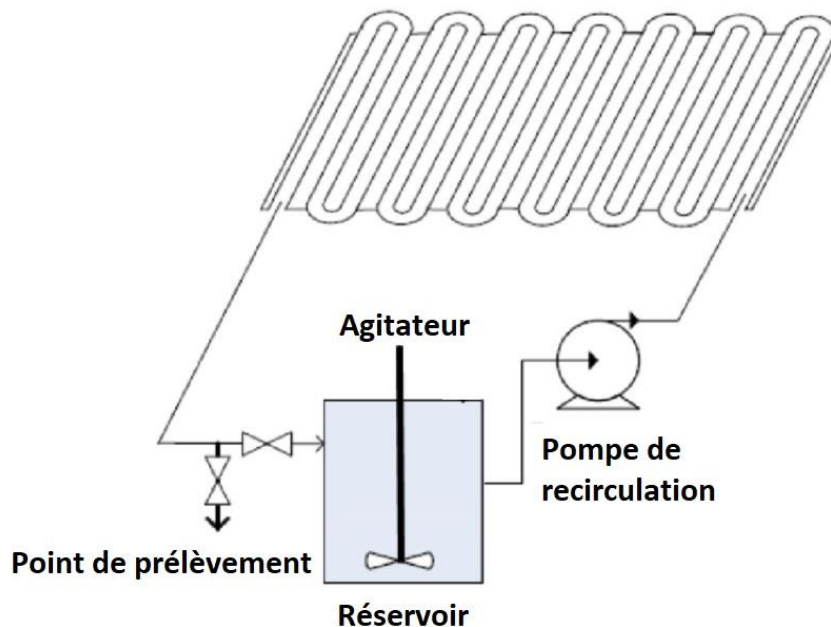


Figure I. 12 Schéma du photoréacteur à concentrateur parabolique composé (CPC) [218]

Par conséquent, il est important de noter que certains paramètres doivent être pris en compte pour le développement d'un photoréacteur approprié pour le traitement des eaux usées à grande échelle [220]. Le paramètre couramment utilisé pour la mise à l'échelle est le $E_{E/O}$, qui représente l'énergie électrique (donnée en kWh) nécessaire pour éliminer un polluant dans 1 m³ d'eau polluée [220].

I.11 Concept de l'intensification du procédé photocatalytique

Les technologies induites par l'irradiation lumineuse telle que la photocatalyse hétérogène, ont fait l'objet de nombreuses études. Cependant, comme cela a déjà été cité, la mise à l'échelle de ce procédé reste restreinte en raison des limitations liées aux transferts de photons et de masse. Ce qui tend à établir l'importance de l'intensification des procédés pour parvenir à une technologie rentable.

Par ailleurs, comme cela a précédemment été évoqué, l'addition d'accepteurs d'électrons dans la solution à traiter, tel que le H₂O₂ contribue à l'intensification du processus photocatalytique [164,168]. En effet, il a été démontré dans la littérature que la présence de ces

éléments dans le milieu réactionnel améliore la photodégradation des polluants par le piégeage des électrons et la formation d'espèces radicalaires [168].

D'autre part, une autre voie d'intensification concerne la conception des photoréacteurs qui joue un rôle essentiel dans l'efficacité du procédé photocatalytique et dont la démarche repose sur l'augmentation des performances du réacteur tout en réduisant sa taille. Afin de garantir l'augmentation de la performance de dépollution d'un photoréacteur, il est impératif d'augmenter le transfert de masse en maintenant un bon transfert de photons et ce, en améliorant le contact entre les éléments initiateurs de la réaction de photocatalyse, qui sont : le polluant, le catalyseur et la source lumineuse [222,223]. De ce fait, lors de la conception d'un photoréacteur, les facteurs influant la capacité de traitement doivent être soigneusement évalués, telles que la source lumineuse et la configuration géométrique adéquate qui permet d'aboutir à un éclairage élevé de la surface du réacteur afin d'atteindre une activité photocatalytique élevée [223].

Au cours des dernières décennies, une grande variété de réacteurs photocatalytiques a été décrite dans la littérature, présentant des avantages et limites pour le procédé de photocatalyse hétérogène [224–226]. De ce fait, il est nécessaire de concevoir de nouveaux photoréacteurs et d'améliorer les conceptions existantes pour atteindre des performances de dégradation plus élevées tout en adoptant le concept de l'intensification des procédés dont les principes reposent essentiellement sur le développement d'un nouveau dispositif capable d'atteindre une efficacité de dépollution supérieure aux procédés communément utilisés tout en réduisant : le volume du photoréacteur (augmentation de la compacité des installations), le nombre de réactifs et d'équipements nécessaires à l'installation (par exemple, éluder le besoin d'un système de refroidissement en utilisant la technologie du LED qui dégage moins de chaleur), réduire l'impact environnemental et les coûts énergétiques [227].

Dans cette optique, un nouveau matériau qui s'inscrit dans une démarche d'intensification sera présenté. Celui-ci permet d'augmenter la compacité du réacteur et le contact polluant/catalyseur/source lumineuse par l'incorporation des fibres optiques dans un textile.

Avant d'évoquer la conception de ce matériau, des notions générales sur la fibre optique seront abordées dans les paragraphes qui suivent.

I.11. La technologie de la fibre optique

I.11.1 Définition

Les fibres optiques sont considérées comme des guides d'ondes utilisés pour la transmission de la lumière. Elles sont composées de trois parties : le cœur, la gaine et la couche protectrice (figure I.13).

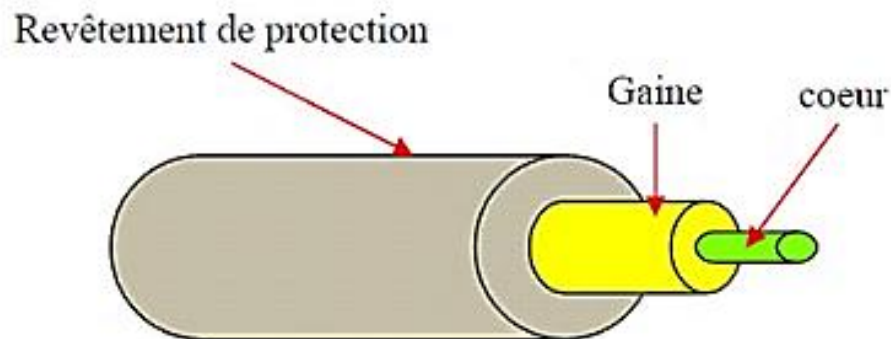


Figure I. 13 Représentation de la fibre optique [228]

Le cœur de la fibre optique est entouré d'une couche de verre ou de plastique appelée gaine, caractérisée par un indice de réfraction inférieur à celui du noyau. Deux ou parfois plusieurs couches de revêtement sont également utilisées, qui sont appelées couches protectrices ou revêtement secondaire. Ces dernières ne participent pas à la propagation de la lumière, elles assurent uniquement la protection de la fibre optique des dommages physiques [229].

Les verres inorganiques, tels que le dioxyde de silice sont les matériaux les plus couramment utilisés pour la fabrication des fibres optiques. Cependant, ces matériaux présentent plusieurs limitations, telles que la fragilité et la faible résistance mécanique. À cet égard, plusieurs polymères tel que le polyméthylméthacrylate (PMMA) qui a été utilisé pour la fabrication des fibres optiques permettant leur amélioration mécaniquement [230,231].

I.11.2 Domaines d'application de la fibre optique

Les fibres optiques sont largement utilisées dans la transmission de données et dans le domaine de la photonique en raison de leur capacité de transmission à des vitesses supérieures à 10 Go par seconde. Les applications peuvent être trouvées en médecine ou dans le domaine de la communication. Dans ce dernier, la technologie de la fibre optique est largement utilisée, ce qui permet une communication sur de plus longues distances et à des débits plus élevés en comparaison avec les moyens de communication filaire et sans fil qui utilisent des matériaux autres que les fibres optiques [232–234].

Compte tenu des avantages que présente la fibre optique, notamment sa facilité de fabrication, sa polyvalence ainsi que sa popularité croissante, de multiples applications ont fait appel à cette technologie. En effet, le nombre de publications qui est plus ou moins constant à un niveau très élevé, confirme l'importance de son utilisation (figure I.14).

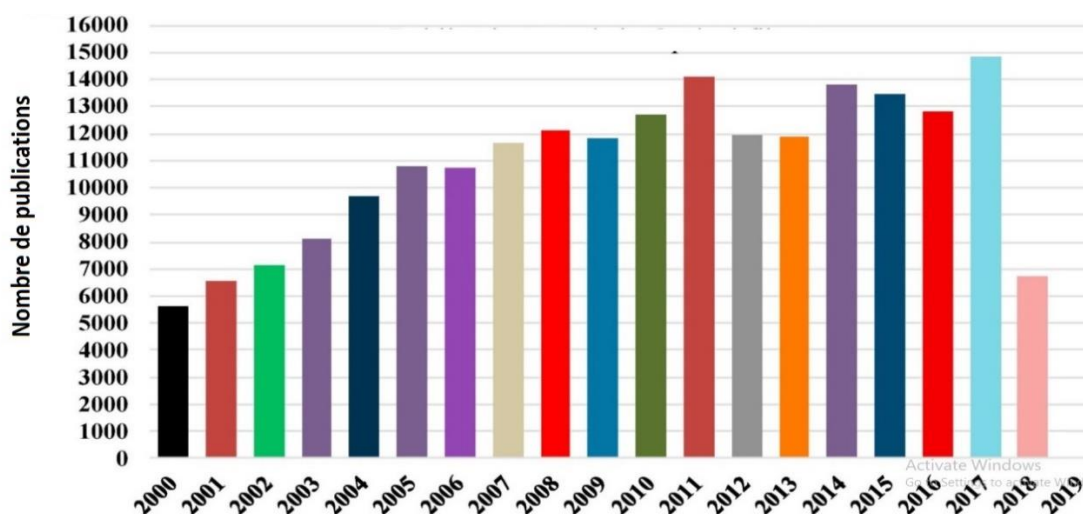


Figure I. 14 Tendances de publication sur la fibre optique (www.scopus.com, terme: fibre optique).

I.11.3 Application des réacteurs à fibre optique dans la photocatalyse dans le domaine du traitement des eaux

Les procédés photocatalytiques ont été explorés depuis les progrès de Fujishima et Honda [235], lors de la première découverte de la photoactivité du TiO_2 sous irradiation UV. Depuis, plus de quatre mille rapports par an sont publiés sur les nouveaux nanomatériaux et leurs applications possibles. Cependant, la recherche dans le domaine du traitement des eaux s'est

davantage concentrée sur la conception de matériaux photocatalytiques [236] et moins sur l'efficacité du réacteur adopté pour l'utilisation de ces photocatalyseurs [237,238]. Comme nous l'avons précédemment vu, les réacteurs photocatalytiques conçus à ce jour considèrent l'excitation externe du semi-conducteur en utilisant des lampes immergées dans la solution polluée, ou bien la lumière naturelle du soleil comme source lumineuse irradiant la surface du catalyseur [239,240]. Le principal défi à surmonter dans les réacteurs photocatalytiques conventionnels est la diffusion et la propagation de la lumière vers le milieu réactionnel pour activer efficacement les photocatalyseurs afin d'améliorer les performances du système mis en place [241].

Le support ou la fixation des nanoparticules sur des substrats en tant que revêtements photocatalytiques présente plusieurs avantages notamment, l'élimination du besoin de séparer les particules de catalyseurs de la solution après traitement [242,243]. Cependant, les systèmes à film fixe transmettent la lumière d'une source à travers l'eau à une surface de catalyseur fixée, ce qui diminue l'efficacité de la livraison de la lumière [244]. Des travaux antérieurs ont amélioré la transmission de la lumière à la surface du catalyseur en utilisant des fibres optiques [245,246]. Le principal progrès de ce travail consiste en l'irradiation du revêtement photocatalytique depuis l'intérieur à travers les fibres optiques qui jouent également le rôle de support pour le catalyseur [247,248].

Fondamentalement, la lumière est réfléchi à l'intérieur de la fibre optique car le cœur de cette dernière possède un indice de réfraction (n_1) supérieur à celui du revêtement de protection (n_2). En revanche, si n_2 est supérieur à la valeur caractéristique de la fibre optique ($n_1 = 1,5$ cas du quartz), la lumière peut être partiellement réfractée dans le revêtement et subséquemment absorbée ou diffusée. Ainsi, une fibre optique recouverte de TiO_2 ($n_3 = 2,6$) peut fournir de la lumière pour activer ce catalyseur présent comme dépôt sur la fibre, conduisant à une amélioration considérable de l'efficacité du transport photonique. D'autre part, il convient de noter que les phénomènes de réfraction se produisent rarement lorsque des fibres non revêtues sont en contact avec l'air ($n_{\text{air}} = 1,0$) [249] ou l'eau ($n_{\text{eau}} = 1,3$) [250], où la réflexion totale interne représente le phénomène dominant (figure I.15).

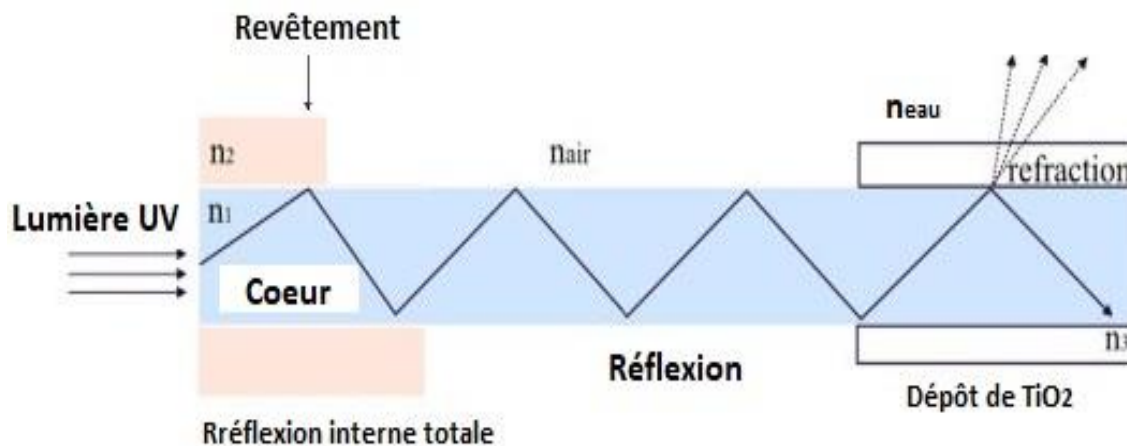


Figure I. 15 Mécanisme de transport de la lumière à travers la fibre optique et la transmission de la lumière à la surface du photocatalyseur. Les indices de réfraction sont notés: n_1 pour la fibre optique en quartz, n_2 pour la gaine ou autre interface extérieure (par exemple eau, air) et n_3 pour le revêtement TiO_2 [214]

La principale limitation liée à l'application de cette technologie est la diminution exponentielle de l'intensité lumineuse le long de la direction axiale de la fibre revêtue [251,252]. En effet, ce problème reste le plus grand inconvénient de l'utilisation de cette technologie.

Choi et coll. [251] rapportent une réfraction de la lumière d'environ 70% après 5 cm de la longueur de la fibre. Peill et Hoffmann [253] présentent des résultats similaires, avec des variations dues à l'épaisseur du revêtement. La quantité de réfraction dans la fibre dépend de l'épaisseur du revêtement du TiO_2 . Plus le revêtement est épais, plus la lumière est réfractée, et moins la lumière atteint l'extrémité de la fibre [253,254].

Bien que cette technologie soit une voie intéressante pour l'amélioration des réacteurs photocatalytiques, la fibre optique connaît elle aussi un inconvénient lié à l'atténuation de l'intensité lumineuse le long de sa direction, un inconvénient auquel il est important de trouver des solutions afin d'améliorer les performances de ce procédé. Pour répondre aux contraintes que présente l'application de cette technologie, nous présentons dans le présent travail un nouveau matériau photocatalytique textile à base de fibres optique, appelé textile lumineux.

I.12. Le textile lumineux

I.12.1 La technique de tissage

Les tissus tissés sont constitués de fils entrelacés dans un ordre régulier appelé système de reliure ou tissage. Le tissage est le processus consistant à combiner des composants de chaîne (verticaux) et de trame (horizontaux) pour créer une structure tissée (figure I.16).

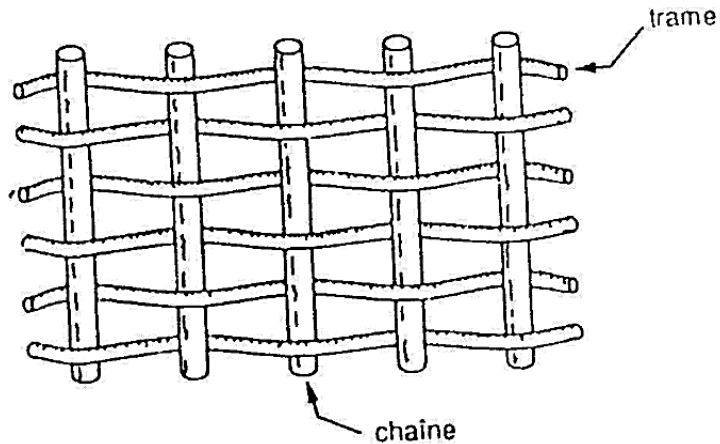


Figure I. 16 Chaîne et trame d'un tissu [255]

Dans toutes les méthodes de tissage, le matériau est créé en passant des fils de trame sur et sous les fils de chaîne pour créer un réseau entrecroisé de fils. Le tissage Jacquard utilise cette même technique de base mais avec une torsion. Il combine généralement deux ou plusieurs tissages de base. Contrairement aux méthodes de tissage de base, la méthode de tissage Jacquard permet la création de motifs élaborés avec aisance [255].

I.12.2 Présentation du textile lumineux

Le textile lumineux est un matériau photocatalytique fabriqué par Brochier Technologies Company (UVtex®). Il est composé de fibres optiques en polyméthacrylate de méthyle, fabriquées par Mitsubishi (fibres PMMA CK20 Eska TM) et de fibres textiles en polyester (fibres Trévira CS TM). Ces deux types de fibres sont tissés simultanément à l'aide du métier Jacquard. La chaîne du tissu se compose uniquement de fibres textiles, tandis que la trame est composée à la fois de fibres optiques et textiles. Le tissage est réalisé de sorte à maximiser la surface de la fibre optique non couverte par les fibres textiles, afin d'augmenter la surface

lumineuse du matériau après traitement surfacique. La lumière utilisée est de type LED ; celle-ci présente de nombreux avantages que nous avons précédemment cités [255].

L'ensemble des fibres optiques sont tissées en parallèle dans le même sens, et leurs extrémités sont connectées à la source lumineuse. Afin d'irradier le textile sur l'intégralité de sa surface (figure I.17).

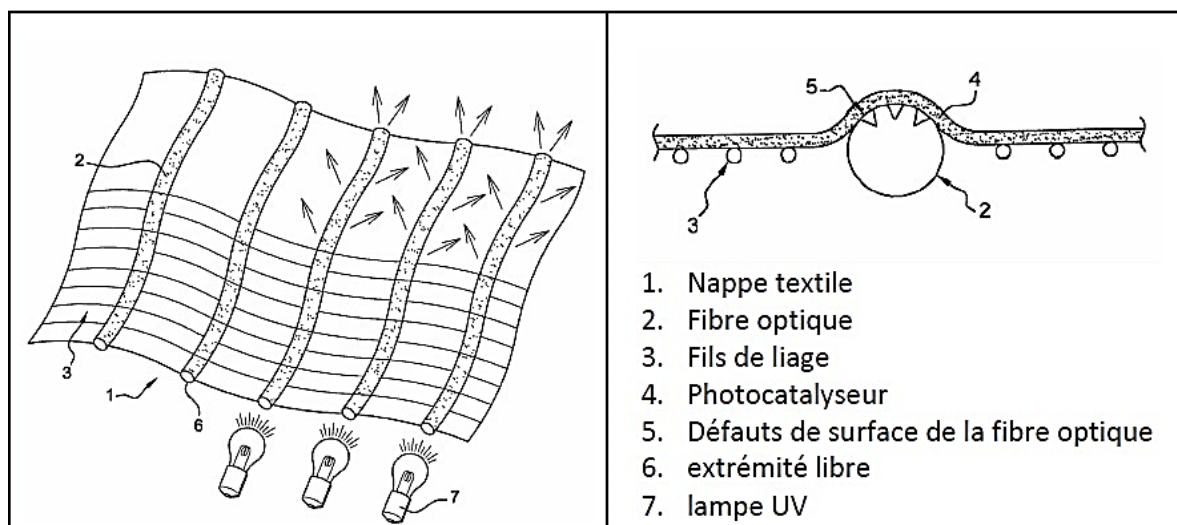


Figure I. 17 Schéma du textile lumineux (par WO 2008/087339 [256])

I.12.3 Traitement surfacique des fibres optiques par la micro-texturation

Habituellement, la technologie de la fibre optique est conçue pour le transport de la lumière introduite dans la fibre jusqu'à l'extrémité de celle-ci. Cependant, à des fins d'éclairage, une émission de la lumière sur le long de la surface de la fibre optique peut être souhaitée.

Afin de permettre l'émission de la lumière sur toute la surface de la fibre, différents types de traitements peuvent être appliqués sur cette dernière, à savoir : un traitement mécanique (abrasif), chimique (solvant) ou optique (laser). Ce traitement engendre des défauts sur la surface de la fibre optique provoquant des ouvertures dans la fibre. Lorsqu'elles sont connectées à une source lumineuse (par exemple des LED) ces ouvertures libèrent la lumière.

Dans le cas du textile lumineux, afin de permettre l'émission lumineuse sur toute la surface du tissu, un traitement de micro-texturation est effectué. La micro-texturation est réalisée par une technique spécifique à l'abrasion mécanique développée par Brochier Technologies [257]. La micro-perforation mécanique de la gaine permet d'obtenir une relative homogénéité de la répartition lumineuse à la surface du textile qui est le résultat de l'augmentation de la densité des défauts à la surface des fibres optiques le long de leur direction axiale (figure I.18). Cette technique a fait l'objet d'un brevet [258] et représente une avancée majeure pour pallier au principal problème que rencontrent les procédés photocatalytiques, qui utilisent la fibre optique comme support du photocatalyseur.

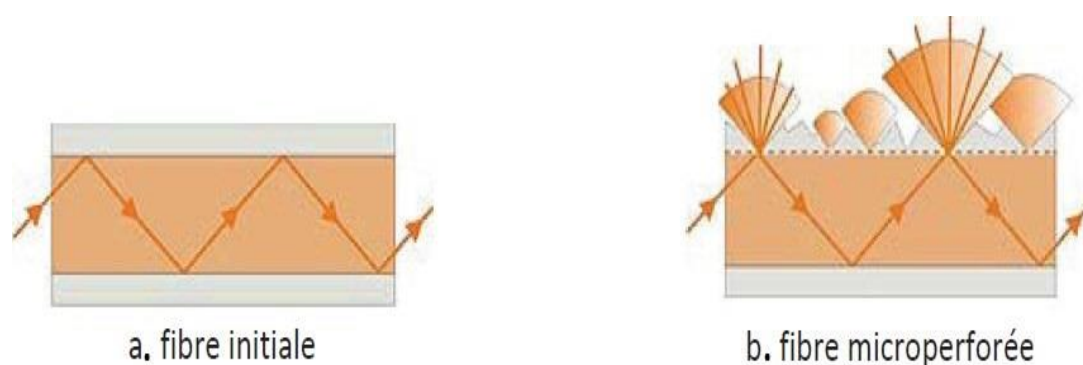


Figure I. 18 Schéma de la micro-texturation de la fibre optique [255]

I.12.4 L'activation du textile lumineux

Les tissus composés de fibres textiles et de fibres optiques, reliées à la source lumineuse par un connecteur cylindrique sont rendus photocatalytique par l'enduction au TiO_2 réalisé par la technique de dip-coating. Cette enduction se fait donc par trempage du tissu dans une suspension de TiO_2 commercial (TiO_2 -Degussa P25), maintenue sous agitation durant dix minutes. L'excès de suspension est éliminé en faisant passer le tissu dans un micro-laminoir [257]. Cette méthode est simple à mettre en œuvre et transposable à l'échelle industrielle (figure I.19).

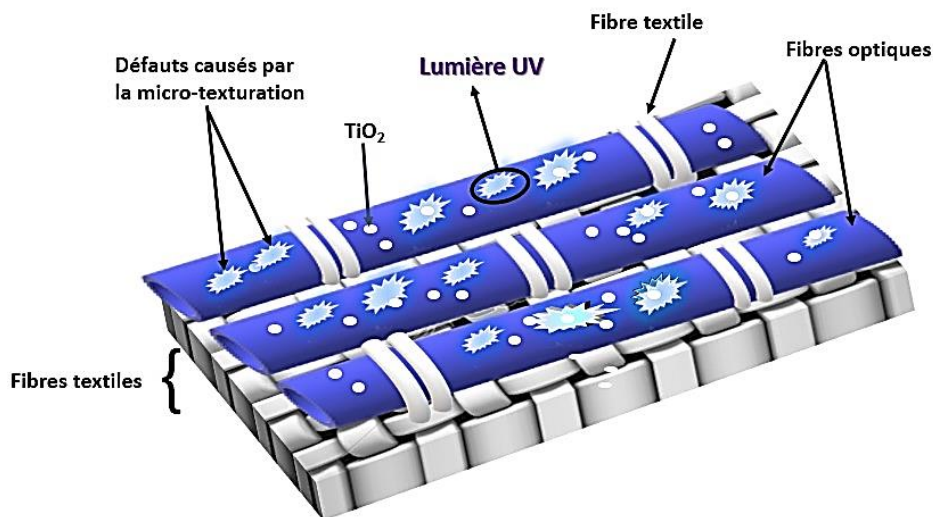


Figure I. 19 Schéma du textile lumineux

I.12.5 Propriétés lumineuses du textile lumineux

Etant donné l'importance primordiale de la lumière dans le processus photocatalytique, dont l'activation repose sur l'interaction entre le rayonnement lumineux et le catalyseur ; une caractérisation lumineuse du textile a été réalisée par Bourgeois et al. [257], et Indermühle et al [259]. En effet, l'une des principales limitations qui apparaissent lors du dépôt direct du catalyseur sur la surface de la fibre optique est lié à l'atténuation de l'intensité lumineuse le long de la direction axiale de la fibre. De nombreux travaux ont donc été réalisés dans le but d'améliorer les performances photocatalytiques de ce type de photoréacteur, cependant, les résultats n'ont pas été proportionnels aux efforts fournis. En effet, suite à la première application de la fibre optique dans le domaine du traitement des eaux, qui a été effectuée par Hofstadler et al en 1994 [212], de nombreux travaux ont été réalisés, dont ceux de Danion et al qui ont étudié l'influence du diamètre de la fibre [260], puis l'effet de l'épaisseur du dépôt du TiO₂ sur la fibre [261]. Quant à Peill et al ; ils ont réalisé une étude sur l'impact de la longueur du dépôt du catalyseur sur la fibre optique [262] ; d'autres chercheurs se sont penchés sur l'influence du nombre de fibres optiques sur l'efficacité du réacteur [262,263]. Par ailleurs, le tissu de fibres optiques élaboré par Brochier Technologies a quant à lui, permis d'assurer une bonne répartition de la lumière sur toute sa surface grâce à la micro-texturation. D'autre part, celui-ci a été enduit de SiO₂ préalablement au dépôt de TiO₂ afin d'éviter le vieillissement du tissu, qui pourrait être causé par une exposition aux rayonnements UV d'une longue durée conduisant à une fuite de la

lumière et par conséquent, l'inhomogénéité de la distribution lumineuse à la surface du textile. Une couche de silice a donc été déposée sur le tissu avant l'enduction du photocatalyseur. Indermühle et al., ont réalisé des tests sur un tissu non protégé par une couche de SiO₂ [264], ils ont constaté que la majorité de la lumière qui, initialement était répartie de façon homogène sur toute la surface du textile, était émise essentiellement dans les premiers centimètres du tissu non enduit et ce, au bout de 22 jours d'exposition aux UV. Une fois les tissus enduits de SiO₂ préalablement au TiO₂, ils ont été exposés aux UV, le profil de lumière émise qui en découle reste stable et homogène sur toute la surface du tissu après un temps d'exposition long, équivalent à 71 jours. Ainsi, l'effet protecteur de la silice contre le vieillissement optique en présence du TiO₂ a été démontré [264].

Par ailleurs, afin de déterminer l'origine de la perturbation de la répartition lumineuse en l'absence de la couche de silice, un tissu non enduit de TiO₂ a été exposé à une irradiation UV. Aucune modification de la distribution de l'intensité lumineuse émise n'a été observée sur les tissus non enduits montrant clairement que la modification de la distribution du flux lumineux est due à la présence du TiO₂ et non à une auto-dégradation due à la présence de la lumière. En enduisant les textiles d'une couche de silice avant de procéder au dépôt du catalyseur, le vieillissement est pratiquement totalement évité [264].

La silice a, par ailleurs, été choisie en raison de sa nature transparente aux UV. En effet, la silice n'absorbe pas les rayons UV et ne représente donc pas un obstacle pour l'absorption de la lumière par le catalyseur ; l'activité photocatalytique reste donc inchangée.

I.12.6 Les travaux réalisés sur le textile lumineux dans le domaine environnemental (en photocatalyse)

Des tests de performances du tissu lumineux mis au point par la société Brochier Technologies ont été réalisés sur des polluants modèles en milieu aqueux et en milieu gazeux. L'ensemble de ces travaux sont regroupés dans le tableau I.7 et comme le montre ce dernier, les résultats qui en découlent sont très prometteurs.

Tableau I. 7 Les travaux antérieures réalisés sur le textile lumineux

Molécule cible	Type de dépôt	Performance photocatalytique	Intensité lumineuse	Concentration en polluant	La surface active du tissu lumineux	Domaine d'application	Réf.
Acide formique	TiO ₂ -Textile lumineux	K = 20 μmol L ⁻¹ min ⁻¹	405 Wcm ⁻²	326 - 4348 μmol/L	(10 × 10) cm ²	milieu aqueux	[259]
Phénol	TiO ₂ -Textile lumineux	K = 2,4 μmol L ⁻¹ min ⁻¹	405 Wcm ⁻²	53 mol/L à 4000 μmol/L	(10 × 10) cm ²	milieu aqueux	[259]
Formaldéhyde	TiO ₂ -Textile lumineux	76 μmol h ⁻¹ m ⁻²	50 mWcm ⁻²	1,5 μmol L ⁻¹	240 cm ²	milieu gazeux	[257]
Mélange de COVs (Butane-2,3-dione et l'Heptane-2-	TiO ₂ -Textile lumineux	63%	1,5 Wm ⁻²	[COV] = 2,6 ppm [E. coli] = 3.10 ³ UFC.ml ⁻¹	80 × 10 cm ²	milieu gazeux	[265]
	TiO ₂ -Ag-Textile lumineux	46%	1,5 Wm ⁻²				

one) et Escherichia coli (souche bactérienne)	TiO ₂ -Cu- Textile lumineux	52%	1,5 Wm ⁻²				
--	--	-----	----------------------	--	--	--	--

Des perspectives importantes, notamment dans le domaine du traitement de l'eau peuvent donc être envisagées dans l'optique d'intensifier ce procédé. Nous allons aborder dans le paragraphe suivant une description d'une nouvelle configuration du tissu lumineux qui a fait l'objet de notre étude. Cette dernière s'inscrit dans une démarche d'intensification du procédé photocatalytique.

I.12.7 Voie d'intensification du procédé photocatalytique utilisant un éclairage in-situ (tissu lumineux)

Les résultats présentés dans le tableau I.7 ont montré que l'utilisation du tissu lumineux constitue un moyen prometteur et efficace pour intensifier le procédé photocatalytique. En effet, le système proposé par Brochier Technologies se démarque considérablement des systèmes existants et ce, par l'incorporation de la source de lumière dans le support photocatalytique créant une grande surface de contact entre ces deux composantes.

Afin d'augmenter davantage la rencontre entre la lumière et le catalyseur, une nouvelle configuration du tissu lumineux appelée « Double-face », a été conçue par Brochier Technologies mettant en application le concept d'intensification. En effet, à la différence des travaux de recherche menés précédemment sur le textile lumineux, les fibres optiques sont distribuées sur les deux faces dans le cas de la nouvelle configuration, offrant ainsi une meilleure répartition des rayons UV en surface et une plus grande quantité de photons disponibles, laissant présager une meilleure activité photocatalytique tout en maintenant une consommation énergétique et une compacité identiques. Une description de cette nouvelle configuration du tissu lumineux sera développée d'une manière plus approfondie dans les chapitres suivants [266,267].

I.13 Conclusion de la synthèse bibliographique

L'étude bibliographique que nous avons menée nous a permis de mettre en pleine lumière l'état actuel de la pollution des eaux par les composés pharmaceutiques, notamment les antibiotiques et les antihistaminiques. En effet, la présence de ces substances représente de nos jours une problématique qui se pose avec une grande acuité et qui nécessite la mise en place de solutions adaptées. Un passage en revue des procédés conventionnels adoptés pour réduire cette contamination a été abordé dont les performances ne répondent pas entièrement aux contraintes liées à la problématique de la pollution des eaux. Parmi les progrès les plus récents dans ce domaine, on retrouve la photocatalyse hétérogène qui semble être une alternative prometteuse

pour la désinfection des polluants en milieu aqueux présentant de nombreux avantages. Par ailleurs, l'analyse bibliographique donne un aperçu sur les inconvénients qu'entraîne cette technique entravant la faisabilité du développement d'un concept de mise à l'échelle. Par conséquent, d'autres études sont nécessaires pour rendre l'application du procédé photocatalytique plus attrayante sur le plan commercial.

Au vu de la description de la nouvelle configuration du textile luminaire, plusieurs verrous scientifiques en photocatalyse devraient être levés grâce à l'utilisation de ce catalyseur. On peut alors d'ores et déjà citer :

- L'immobilisation du TiO_2 qui offre la possibilité de réutiliser le support photocatalytique, et d'éviter les coûts liés à une étape de séparation/filtration onéreuse ;
- Une compacité élevée du système comparativement aux photoréacteurs usuels recevant une irradiation à partir d'une source lumineuse extérieure et ce, grâce à l'intégration des fibres optiques dans le support photocatalytique ;
- Une amélioration de l'éclairage du photocatalyseur en apportant la lumière à sa surface à travers les fibres optiques, créant une surface de contact élevée entre le TiO_2 et la lumière, remédiant ainsi au problème de l'atténuation de l'intensité des rayons UV due à l'éloignement du catalyseur de la source lumineuse ;
- La réduction de la consommation énergétique par l'utilisation du LED comme source UV qui permet également de réduire le dégagement de chaleur contribuant à l'augmentation de la compacité de l'installation en évitant un équipement supplémentaire par l'addition d'un système de refroidissement ;

Dans ce cadre, le principal objectif de ce travail de recherche est de mettre en application une nouvelle configuration d'un catalyseur compact qui s'inscrit dans une démarche d'intensification du procédé photocatalytique et d'en vérifier la faisabilité en réalisant des tests de photodégradation de composés pharmaceutiques récalcitrants. Des tests d'un réacteur de taille intermédiaire (pilote de laboratoire) sont également réalisés pour l'étude de la possibilité du passage à l'échelle industrielle.

***Chapitre II : Matériel et
méthodes***

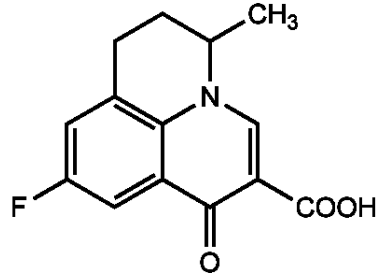
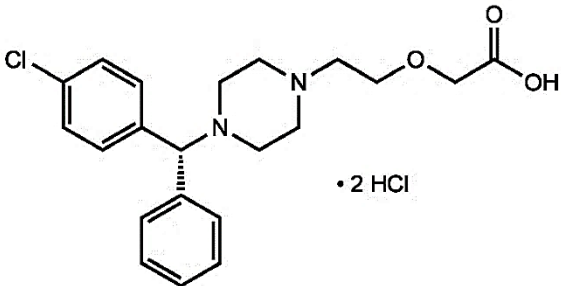
II.1 Introduction

Préalablement à la présentation des résultats expérimentaux obtenus dans le cadre de notre étude, nous exposons dans ce chapitre, en premier lieu, la description des propriétés physico-chimiques des différents polluants testés ainsi que la méthode de préparation des solutions de travail. Les outils analytiques utilisés seront également présentés. Ensuite, des informations détaillées sur les différents catalyseurs employés lors de cette étude seront abordées, à savoir le TiO₂ en poudre, le TiO₂ fixé sur cellulose et les textiles lumineux (à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote). En dernier lieu, une description des différents dispositifs expérimentaux et du déroulement des expériences photocatalytiques viendront compléter ce chapitre.

II.2 Principales propriétés physico-chimiques des molécules étudiées

Les deux molécules organiques étudiés dans le présent travail sont, la Fluméquine ($\geq 97,0\%$) et la Cétirizine ($\geq 98\%$), commercialisées par Sigma-Aldrich sous forme de poudre. Les principales propriétés physico-chimiques ainsi que la structure chimique de ces molécules sont présentées dans le tableau II.1.

Tableau II. 1 Quelques propriétés physico-chimiques de la Fluméquine [268] et de la Cétirizine [269]

Molécule	Nomenclature	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Formule semi-développée	Solubilité (g L ⁻¹)	λ_{\max} (nm)
Fluméquine	Acide 9-fluoro-5-méthyl-1-oxo-6,7-dihydro-1H,5H-pyrido[3,2,1-ij]quinoline-2-carboxylique	261,25		0,07	247
Lévocétirizine	Acide 2-[2-[4-[(R)-(4-chlorophényl)-phénylméthyl]pipérazin-1-yl]éthoxy]acétique	461,81		0,10	231

II.3 Substances chimiques utilisées

L'ensemble des produits chimiques utilisés dans le cadre de cette thèse ainsi que leurs principales caractéristiques sont récapitulés dans le tableau II.2.

Tableau II. 2 Propriétés physico-chimiques des substances chimiques utilisées

Substance chimique	Fournisseur	Formule chimique	Pureté	Masse molaire (g mol ⁻¹)
Peroxyde d'hydrogène	Sigma-Aldrich	H ₂ O ₂	Concentration : 30% (w/w) dans H ₂ O	34,01
Tétrachlorométhane	Sigma-Aldrich	CCl ₄	≥99,5%	153,82
Hydroxyde de sodium	Sigma-Aldrich	NaOH	≥98%	40,00
Acide chlorhydrique	Sigma-Aldrich	HCl	37%	36,46
Tert-Butanol	Sigma-Aldrich	(CH ₃) ₃ COH	99,50 %	74,12
Hydrogéno-phosphate de sodium	Sigma-Aldrich	Na ₂ HPO ₄	≥ 99,0%	141,96
Acide citrique	Sigma-Aldrich	C ₆ H ₈ O ₇	≥ 99%	192,12
Sucrose	Sigma-Aldrich	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	≥ 99,5%	342,30
Acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA)	Sigma-Aldrich	(HO ₂ CCH ₂) ₂ NCH ₂ CH ₂ N(CH ₂ CO ₂ H) ₂	99%	292,24
Chlorure de sodium	Sigma-Aldrich	NaCl	> 99,50 %	58,44

II.4 Préparation des solutions

Comme le montre le tableau II.1, la Fluméquine (FLU) présente une très faible solubilité dans l'eau. En effet, nous avons constaté lors de la mise au point du protocole expérimental, que la cinétique du phénomène de solubilisation est très lente à pH neutre et acide (71 mg L⁻¹ à 20 °C, pH 7). Cependant, la solubilité de cette molécule augmente avec l'augmentation du pH de la solution. Effectivement, à pH 9, la solubilité est d'environ 6 g L⁻¹ [270]. Pour les expérimentations, la préparation de la solution de Fluméquine (FLU) a donc été effectuée en respectant un protocole spécifique qui consiste à ajouter 1 M de NaOH à l'eau ultrapure pour la préparation de la solution mère de la FLU à 20 mg L⁻¹ afin d'ajuster le pH à 9. Cette solution est maintenue sous agitation durant 24 heures afin d'assurer une solubilisation complète de cette molécule. En outre, pour l'étude de matrice, la même procédure a été suivie pour la préparation des solutions de la FLU.

II.4.1 Préparation de l'eau saline synthétique

Dans le but d'atteindre la salinité de l'eau de mer, une solution synthétique simulant des eaux usées salines contenant de la Fluméquine a été préparée en ajoutant 33 g L⁻¹ de NaCl à l'eau ultrapure.

II.4.2 Matrice d'eau de robinet

Des expériences de photodégradation de la Fluméquine ont été réalisées dans une matrice d'eau potable provenant du réseau de distribution pour la consommation humaine de la ville de Rennes (France), qui a été prélevée au mois de Mars de l'année 2019. Les propriétés de l'eau de robinet sont présentées dans le chapitre V.

II.4.3 Méthode de préparation et caractéristiques de l'effluent hospitalier synthétique

Les composés chimiques utilisés pour la préparation de l'effluent hospitalier synthétique sont résumés dans le tableau II.3. Ces derniers ont été ajoutés à l'eau du robinet du réseau de distribution pour la consommation humaine de la ville de Rennes (France).

Tableau II. 3 Composés chimiques utilisés pour la préparation de l'effluent hospitalier synthétique

Composé chimique	$C_{12}H_{22}O_{11}$	$C_6H_8O_7$	NaCl	Na_2HPO_4
Concentration (mg L ⁻¹)	100	50	400	230

La présence de ces éléments dans l'eau à traiter nous permet d'aboutir à des caractéristiques semblables à celles de l'effluent réel du *Centre Hospitalier Universitaire de Rennes*. Les caractéristiques de l'effluent hospitalier synthétique sont résumées dans le tableau II.4.

Tableau II. 4 Description des caractéristiques de l'effluent hospitalier synthétique [271].

Paramètre	Valeur
pH	6,5 ± 0,5
Turbidité (NTU)	2 ± 1
Conductivité (μS cm ⁻¹)	1250 ± 5
Matières en suspension (mg L ⁻¹)	0
Cl ⁻ (mg L ⁻¹)	450 ± 20
NO ₃ ⁻ (mg L ⁻¹)	35 ± 2
SO ₄ ²⁻ (mg L ⁻¹)	20 ± 2
PO ₄ ³⁻ (mg L ⁻¹)	150 ± 10

II.5 Méthodes analytiques

II.5.1 Suivi de la cinétique de dégradation

Un spectrophotomètre UV – Vis équipé d'une lampe flash au xénon (sonde Varian CARY UV50) a été utilisé pour mesurer l'absorbance UV des échantillons prélevés au cours du temps pour le suivi de la dégradation des molécules cibles. Il offre une gamme complète de longueurs d'onde de 190–1100 nm. La cuve utilisée pour la mesure des échantillons est en quartz et son trajet optique est de 1 cm.

II.5.2 Suivi de la minéralisation

La minéralisation a été estimée par la mesure du carbone organique total (COT) présent dans la solution à traiter. Cette analyse a été effectuée à l'aide d'un analyseur COT-mètre (Shimadzu TOC-VCSH), équipé d'un injecteur automatique. Avant leur analyse, les échantillons prélevés ont été filtrés avec un filtre seringue de 0,45 μm . Les réactifs utilisés sont du H_3PO_4 à 25% et HCl d'une concentration de 2N. La gamme d'étalonnage est comprise entre 1 et 20 ppm de COT. Le CO_2 entraîné est analysé par infra-rouge.

II.5.3 Mesure du flux photonique

L'intensité lumineuse est l'un des facteurs les plus importants dans le domaine de la photocatalyse. En effet, ce paramètre influence directement la vitesse de réaction photocatalytique, ainsi que le taux de consommation énergétique [272].

Un spectromètre équipé d'un capteur CCD a été employé pour la mesure des intensités lumineuses émises localement par les textiles luminescents utilisés. Les mesures ont été effectuées en mode radiométrique, en utilisant un spectromètre CCD Avantes AvaSpec-ULS2048. Un câble à fibre optique avec correcteur de cosinus (CC-UV/VIS) permet des mesures ponctuelles d'émission lumineuse à des emplacements bien précis sur le textile luminescent. Le diamètre du correcteur cosinus est de 3,9 mm pour une surface de mesure de 12 mm². Les spectres dans la région UV-A (320-400 nm) ont été enregistrés et traités via le logiciel AvaSpec 7.0 via USB. L'intensité lumineuse émise a été mesurée à différents points de la surface des tissus. Ces mesures ont été réalisées par la société Brochier Technologies.

D'autre part, un radiomètre de type VLX-3W (Vilbert Lourmat, Marne La Vallée, France) équipé d'une cellule CX-365, est l'instrument employé pour la mesure de l'irradiance photonique émise par la lampe UV utilisée dans les réacteurs photocatalytiques classiques. La plage de mesure du VLX-3W est comprise entre 355 et 375 nm. La figure II.1 illustre le spectre de la lampe UV utilisée dans le système photocatalytique classique [273].

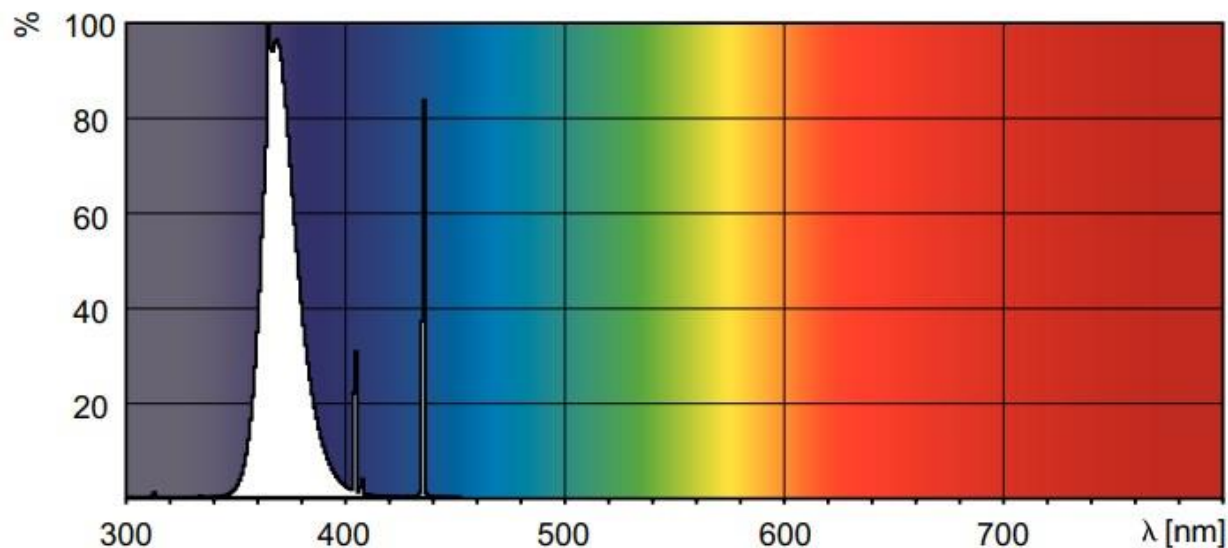


Figure II. 1 Spectre de la lampe UV utilisée dans le système photocatalytique classique (Phillips PL-L24 W / 10 / 4P) [273]

II.5.4 Analyse du textile lumineux par Microscopie Electronique à Balayage associée à la Microanalyse par Energie Dispersive de rayons X (MEB-EDX)

La microscopie électronique à balayage (MEB) en conjonction avec la microanalyse par énergie dispersive de rayons X (EDX) permet l'analyse qualitative et semi-quantitative des éléments possédant des numéros atomiques de 13 ou plus (aluminium et plus lourds) présents à la surface du matériau analysé. En effet, elle nous donne une cartographie globale de l'échantillon en analysant des éléments proches de la surface, elle permet également de mesurer la proportion élémentaire à différentes positions. Les électrons ont très peu de pouvoir de pénétration, donc seule la surface est caractérisée [274].

La composition chimique ainsi que les images MEB du textile lumineux après le dépôt du catalyseur ont été obtenues par MEB-EDX de modèle Hitachi S3400N équipé d'une sonde EDX de modèle Thermo Ultradry ; les analyses ont été réalisées à LaSalle Beauvais. Une procédure de correction de type Proza (Phi-Rho-Z) a été utilisée pour toutes les réductions de données avec une tension d'accélération de 10 kV.

II.5.5 Spectroscopie d'absorption atomique

La technique ICP-OES (Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) est considérée comme une méthode très pertinente pour l'analyse élémentaire quantitative [275]. La détermination de la quantité de Ti déposée sur des échantillons de textile a été évaluée par ICP-OES ACTIVA Horiba Jobin Yvon (cette caractérisation a été réalisée par notre partenaire industriel, Brochier Technologies).

II.6 Description des catalyseurs utilisés

Dans le présent travail, le dioxyde de titane (TiO_2) a été utilisé sous deux formes, la première est sous forme de particules mises en suspension dans la solution à traiter et la deuxième est sous forme d'un dépôt sur deux différents supports commerciaux ; l'un est fourni par la société Ahlstrom et l'autre par Brochier Technologies.

Le TiO_2 sous forme de poudre et celui issu de la société Ahlstrom constituent les deux configurations dites « classiques » du procédé photocatalytique étudiées dans le cadre de cette thèse. La mise en œuvre du textile lumineux qui est produit par Brochier Technologies représente, quant à lui, un moyen dit « innovant » dans le domaine du traitement des eaux par les procédés photocatalytiques hétérogènes. Ces trois configurations du dioxyde de titane (TiO_2) seront décrites ci-après.

II.6.1 TiO_2 en poudre

Dans l'application de la configuration photocatalytique en suspension, nous avons utilisé le Titane PC 500, un catalyseur commercialisée par la société Millenium sous forme de nanoparticules dont la forme cristalline est l'anatase, la surface spécifique du PC 500 est de $350 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et le diamètre des particules varie entre 5 et 10 nm.

II.6.2 Média photocatalytique Ahlstrom 1048®

Le catalyseur fabriqué par Ahlstrom Paper Group (figure II.2 et II.3) est la composante de trois éléments : le TiO_2 (16.7 g.m^{-2}), le support photocatalytique (38.0 g.m^{-2}), la silice colloïdale (13.3 g.m^{-2}) et la zéolithe (3.4 g.m^{-2}).

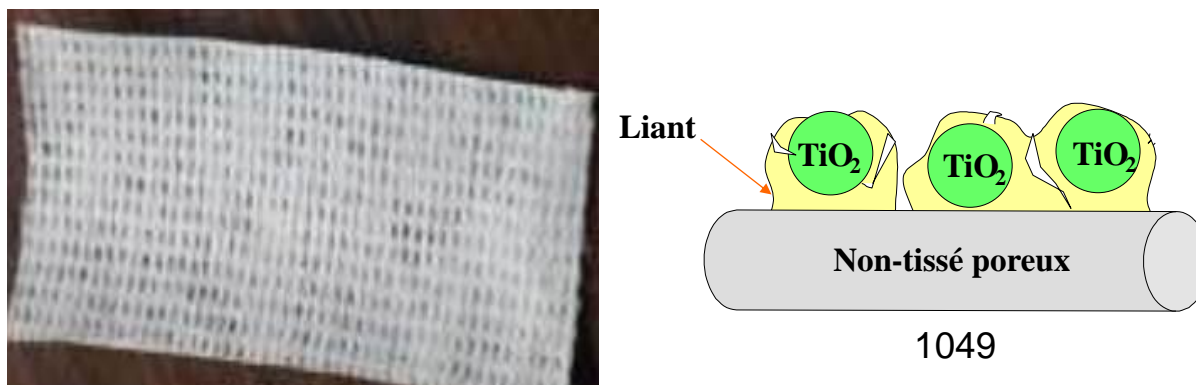


Figure II. 2 Photographie et schéma du papier cellulosique utilisé dans l'application du procédé classique de la photocatalyse.

Le TiO_2 utilisé est une poudre, synthétisé par la société Millennium suivant la méthode sulfurique dont le principe repose sur la préparation d'une solution d'oxysulfate de titane (TiOSO_4) réalisée à base de minéraux riches en titane qui sont dissolus dans un bain d'acide sulfurique. La neutralisation puis la calcination de cette solution donne naissance à du dioxyde de titane PC-500 de type anatase (> 99%) dont la taille est comprise entre 5 et 10 nm et la surface spécifique S_{BET} est d'environ $320 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [276].

Un support poreux non-tissé a été utilisé, produit par la société Ahlstrom ; celui-ci est composé de fibres cellulosiques synthétiques et naturelles. Il permet d'éviter le post-traitement, qui est l'un des principaux obstacles qui entravent les procédés photocatalytiques classiques. En effet, l'opération de filtration de la solution augmente la durée globale du traitement et le coût de l'installation.

La silice colloïdale joue le rôle de liant organique qui permet l'immobilisation durable du catalyseur sur le support. Elle permet également de protéger les fibres cellulosiques du catalyseur en résistant à la lumière UV tout en laissant ses rayonnements transparaître afin d'atteindre la surface du catalyseur. Le diamètre de la silice colloïdale est compris entre 20 et 30 nm et possède une surface spécifique d'environ $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

La zéolithe possède une surface spécifique d'environ $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui justifie l'intérêt de sa présence dans la composition de ce catalyseur. En effet, grâce à cette caractéristique elle contribue au renforcement des capacités d'adsorption du média 1048.

La suspension composée de TiO_2 , de silice et de zéolithe est déposée sur le support fibreux par un procédé utilisant une presse enrouleuse qui permet l'enduction du support tout en ajustant l'épaisseur de la couche de dépôt qui est de 250 μm . Cette technique de fixation a été développée par la société Ahlstrom [277].

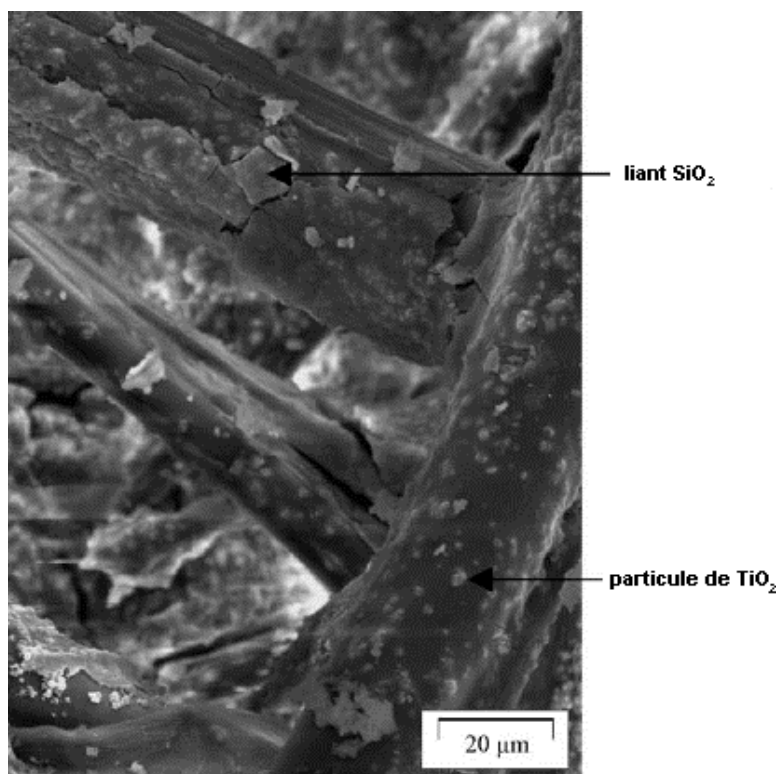


Figure II. 3 Image du média photocatalytique obtenue par MEB (x1000) [278]

II.6.3 Description des textiles lumineux étudiés (TiO_2 sur fibres optiques micro-texturées)

Comme cela a été décrit dans la synthèse bibliographique, le textile lumineux produit par Brochier Technologies est la combinaison de deux types de fibres : l'une est en textile (polyester) et l'autre est composée de fibres optiques fabriquées à base de plastique ; le choix de cette matière est guidé par un souci primordial relatif au coût de celle-ci, sa flexibilité, son élasticité et sa résistance à des températures allant de $-55\text{ }^\circ\text{C}$ à $70\text{ }^\circ\text{C}$. Les fibres optiques sont caractérisées par un diamètre moyen de 500 μm dont le cœur est réalisé à base de résine de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec un diamètre moyen de 480 μm . Le cœur de la fibre est recouvert d'une couche de polymère fluoré (polyfluorure de vinylidène (PVDF)) d'une épaisseur de

10 μm . L'assemblage entre les fibres textiles et les fibres optiques a été exécuté par un tissage suivant le procédé Jacquard. Toutes les fibres optiques de l'échantillon du textile sont rassemblées à une seule extrémité, les fibres sont ensuite placées dans un connecteur en aluminium scellé avec du silicone comme illustré sur la figure II.4.



Figure II. 4 Image du textile lumineux (dimensions : 30x10 cm^2)

II.6.3.1 La structure du textile lumineux à l'échelle microscopique

Suite à la présentation des différents supports photocatalytiques, notamment la description de l'élaboration du textile lumineux, il est important d'avoir une description de son état de surface à l'échelle microscopique, ainsi que la détermination de la composition élémentaire de sa surface.

Les images MEB donnent une vue d'ensemble de l'homogénéité des revêtements de TiO_2 ; elles montrent également les deux parties composant le textile lumineux qui sont constituées de fibres optiques et de fibres textiles reliées entre elles par le passage de fils textiles sur les fibres optiques formant des points de liaison qu'on peut distinguer sur la figure II.5.

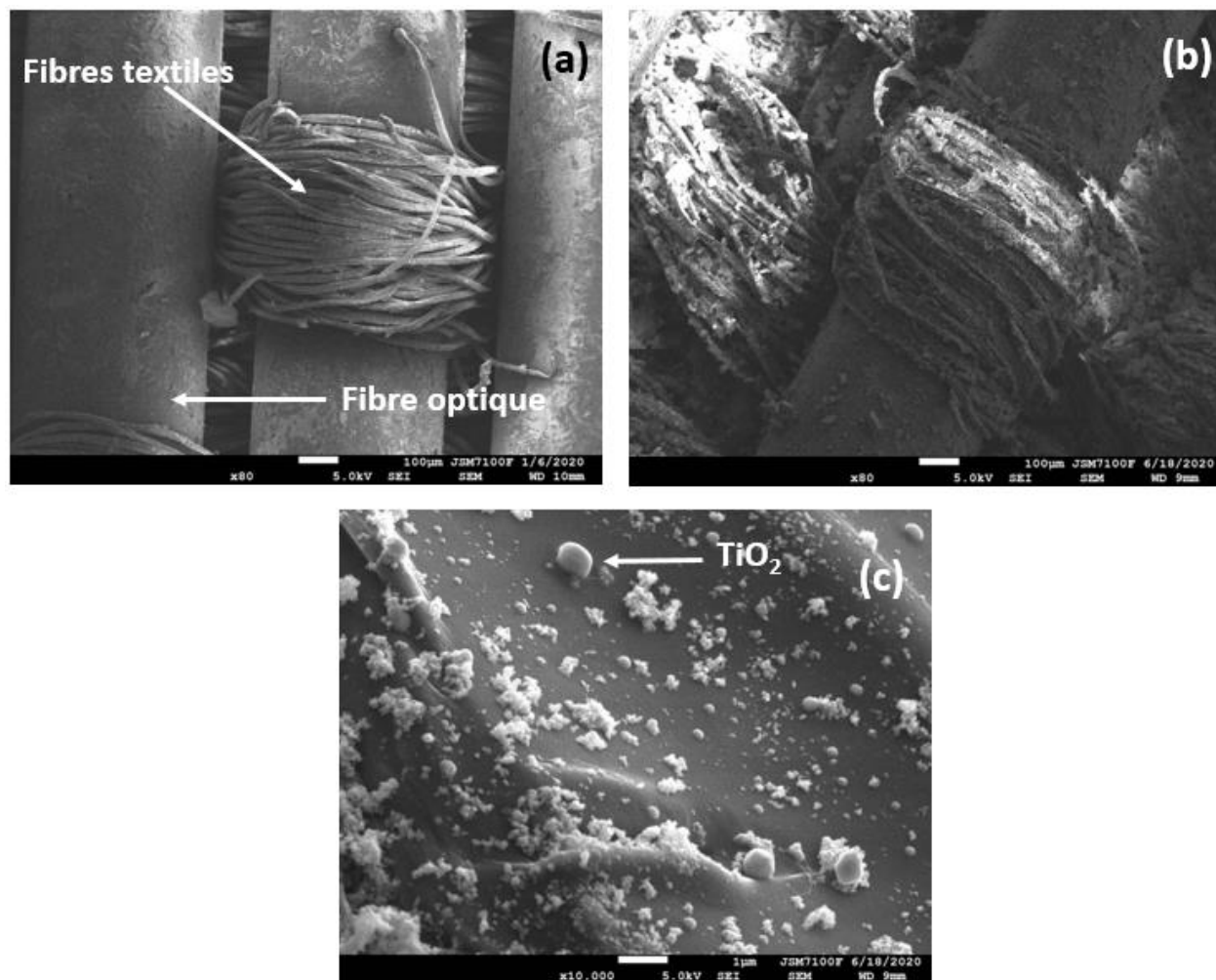


Figure II. 5 Image MEB du textile lumineux sans (a) et avec dépôt de TiO₂ (b et c)

D'autre part, la localisation des éléments qui forment le textile lumineux nécessite une caractérisation supplémentaire (figure II.6). Les analyses EDX obtenues à partir de l'échantillon du textile enduit de TiO₂ indiquent la présence de plusieurs éléments à savoir le titane, l'oxygène, le carbone, le fluor, l'aluminium et le silicium.

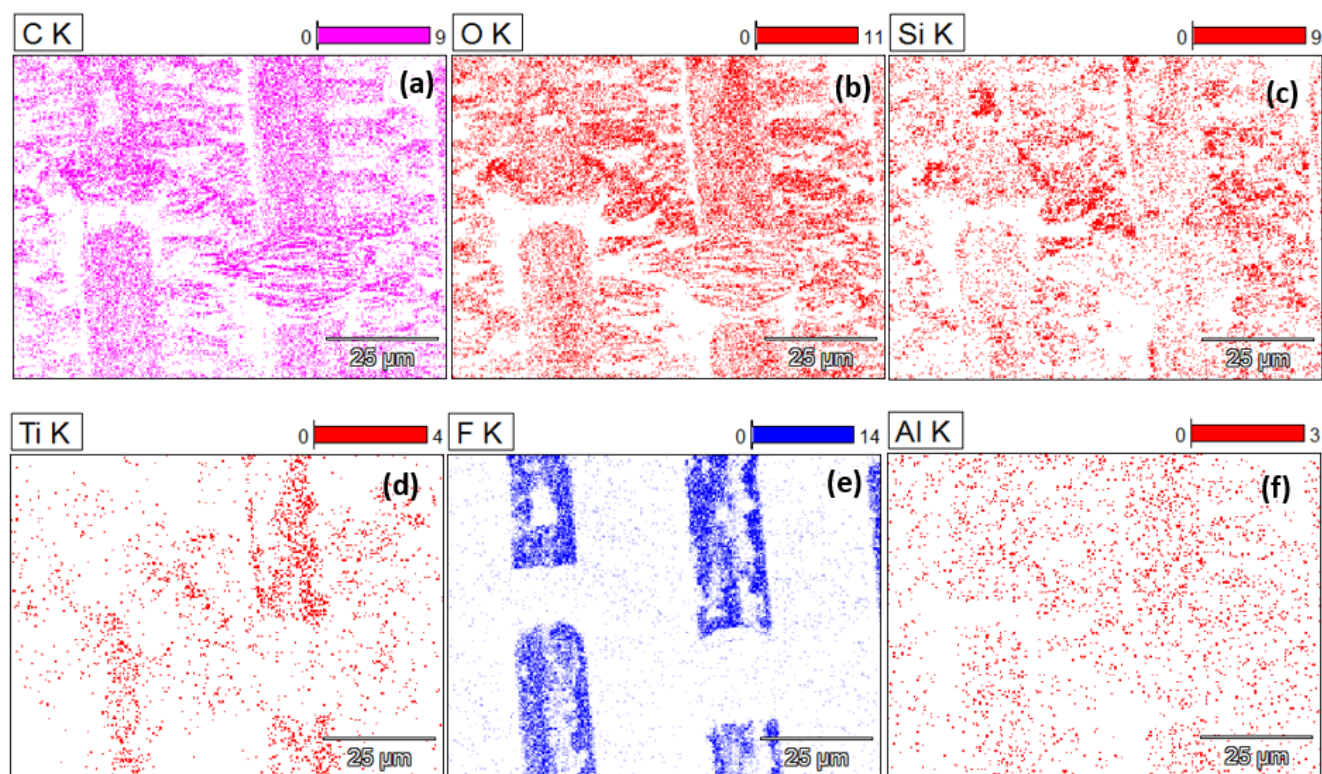


Figure II. 6 Cartographie des différents éléments du tissu enduit de TiO_2 : Carbone (a), Oxygène (b), Silicium (c), Titane (d), Fluor (e) et Aluminium (f).

La détection du titane, du carbone et de l'oxygène est en accord avec les résultats disponibles dans la littérature. En effet, ces éléments ont été retrouvés sur un support de TiO_2 en coton [279,280].

Par ailleurs, le fluor est l'élément caractéristique de la gaine de la fibre optique. En effet, cette dernière est fabriquée à base de polymère fluoré, ce qui justifie sa détection par l'analyse EDX. De plus la cartographie du fluor, indique que cet élément n'est pas présent sur l'intégralité de la fibre optique. Cette observation suggère que la gaine de la fibre a subi une perforation. Il convient également de noter qu'en raison de la faible couche du film photocatalytique, le fluor a pu être détecté par cette analyse. En effet, l'épaisseur de la couche de TiO_2 ne dépassant pas 5 µm [261], permet au faisceau d'électrons de traverser le film du catalyseur pour analyser le fluor.

Quant à l'aluminium, c'est un élément résiduel du traitement de micro-texturation appliquée sur la fibre optique [257].

D'autre part, le tissu de fibres optiques micro-texturées qui permet la répartition de la lumière sur toute la surface du textile a été enduit de SiO₂ préalablement au dépôt du TiO₂, justifiant ainsi la présence du silicium sur l'échantillon de tissu analysé par MEB/EDX.

Les quantités respectives des différents éléments qui composent le textile lumineux sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II. 5 Cartographie des différents éléments du textile lumineux

Elément	Carbone	Oxygène	Silicium	Titane	Fluor	Aluminium
Quantité (wt%)	16,56	54,68	6,05	4,86	17,48	0,14

II.6.3.2 Design du textile lumineux

En jouant sur la technique de tissage du textile lumineux, deux configurations différentes de support ont été mises à notre disposition par le partenaire industriel, Brochier Technologies : Un tissu dit « Mono-Face » : MF et un autre dit « Double-Face » : DF.

Ces deux configurations sont conçues suivant la même procédure, en effet, la même quantité de catalyseur a été déposée avec une densité de 12 g de TiO₂/m², l'équivalent de 0,36 g de TiO₂ ; dans les deux configurations, le nombre de fibres optiques tissées est également le même.

L'unique différence réside dans la répartition des fibres optiques. Dans le cas du MF, elles sont réparties sur un seul côté et dans le cas du DF les fibres optiques sont réparties sur ses deux faces, ce qui le rend lumineux sur ses deux côtés, contrairement au MF qui n'est éclairé que sur une seule face (figure II.7). La surface active de ces catalyseurs est de 30x10 cm², quant à leur intensité lumineuse, elle est de 3,1 W.m⁻² pour le MF et de 2,9 W.m⁻² pour le DF.

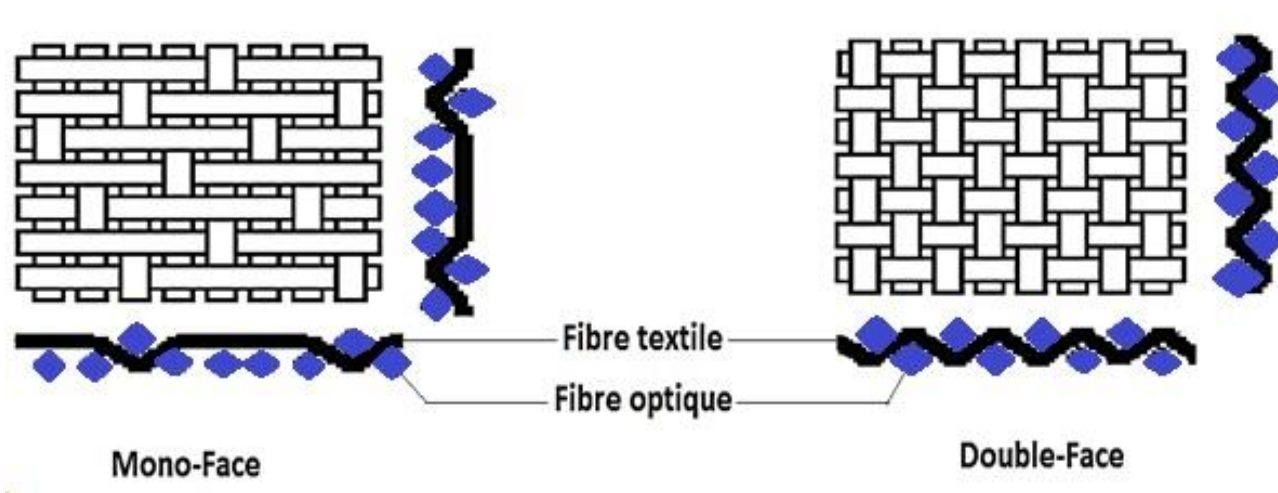


Figure II. 7 Tissage de la configuration mono-face et double-face du textile lumineux.

Par ailleurs, pour la réalisation des expériences de photolyse, Borchier Technologie nous a fourni une fibre optique qui ne contient pas de dépôt de catalyseur. Ce textile portera le nom de fibre optique « vierge ». Sa surface est de $30 \times 10 \text{ cm}^2$ et il possède une configuration double-face (éclairée sur ses deux faces).

D'autre part, un textile lumineux double-face d'une plus grande surface active ($80 \times 10 \text{ cm}^2$) a été mis à notre disposition afin de mener des expérimentations à une échelle supérieure. La surface du textile destiné aux tests à l'échelle pilote est environ trois fois plus grande que celui utilisé à l'échelle laboratoire, en revanche il n'y a pas une grande différence en termes d'intensité lumineuse ; en effet, celle-ci elle estimée à $3,3 \text{ W.m}^{-2}$ dans le cas du double-face dont la surface active est de $80 \times 10 \text{ cm}^2$.

II.7 Dispositifs expérimentaux

II.7.1 Réacteurs utilisés à l'échelle laboratoire

Dans le présent travail, deux types de réacteurs ont été utilisés à l'échelle laboratoire. Le premier, représente le dispositif expérimental classique des procédés photocatalytiques hétérogènes. Ce dernier, a été mis en place pour la réalisation des expériences sur le catalyseur sous forme de poudre mise en suspension dans la solution réactionnelle ; le même réacteur a été adopté pour les tests réalisés sur le TiO_2 immobilisé sur le papier cellulosique. Un deuxième

dispositif expérimental a été mis au point pour le test des performances des médias photocatalytiques utilisant un éclairage in-situ (tissus lumineux).

II.7.1.1 Dispositif expérimental de la photocatalyse classique (TiO_2 en poudre et TiO_2 immobilisé sur le papier cellulosique)

Les expériences ont été réalisées dans un réacteur photochimique en verre borosilicaté ($1,3 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$) de type immersion contenant 600 mL de la solution polluée. Le réacteur est muni d'une lampe UVA à vapeur de mercure (Phillips PL-L24 W / 10 / 4P), qui assure l'éclairage du catalyseur ; elle est positionnée verticalement dans le réacteur. Avant l'immersion de la lampe dans la solution, cette dernière a été placée dans une gaine en quartz (figure II.8).

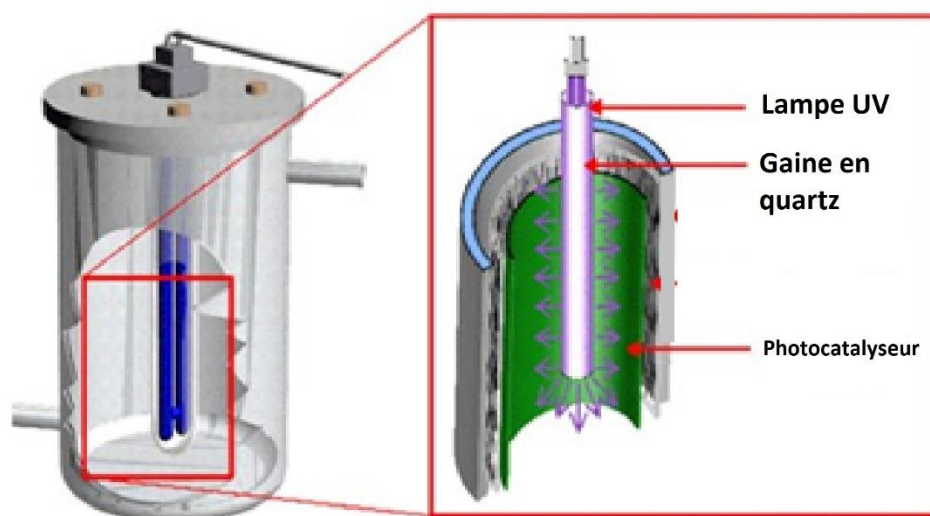


Figure II. 8 Description du dispositif photochimique avec lampe UV immergée [198]

II.7.1.2 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle laboratoire

Les expérimentations sur le textile lumineux à l'échelle laboratoire ont été réalisées dans un réacteur en verre borosilicaté dont le volume est inférieur à celui utilisé dans le réacteur photocatalytique classique ($7 \cdot 10^{-4} \text{ m}^3$) et ce, grâce à l'incorporation de la source lumineuse dans le support photocatalytique. L'intégralité de la surface active de la fibre optique est immergée dans la solution à traiter. Cette installation est présentée dans la figure II.9.

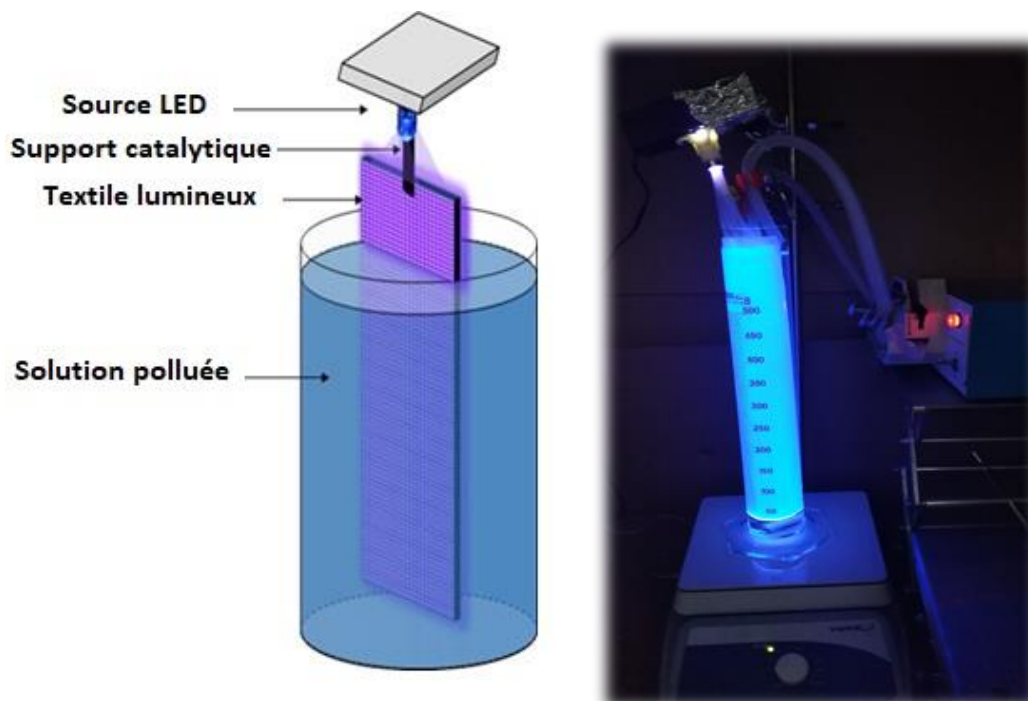


Figure II. 9 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile luminescent à l'échelle laboratoire.

II.7.2 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile luminescent à l'échelle pilote

L'installation prévue pour l'application du textile luminescent à l'échelle pilote représente un réacteur à recirculation sous forme annulaire constitué de deux tubes concentriques en Pyrex, dans lequel on introduit le textile qui sera connecté à une lampe LED qu'on allume après l'étape d'adsorption qui se déroule dans l'obscurité durant 1 h.

Le circuit est composé d'un réservoir constamment agité, contenant 2 litres de la solution à traiter et d'une pompe péristaltique fonctionnant à un débit de $0,65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$. Dès que le circuit est mis en marche, la solution circule dans le réacteur grâce aux tubes qui relient tous les éléments de l'installation. Les réactions photocatalytiques durent 5h30 (figure II.10).

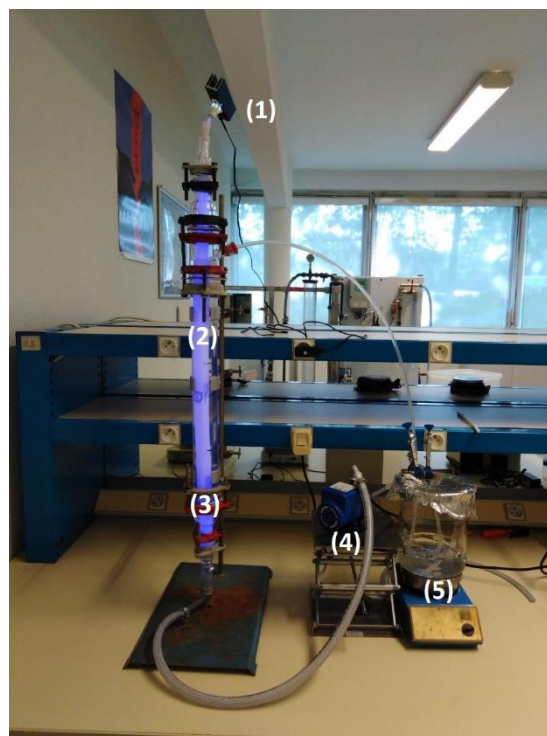
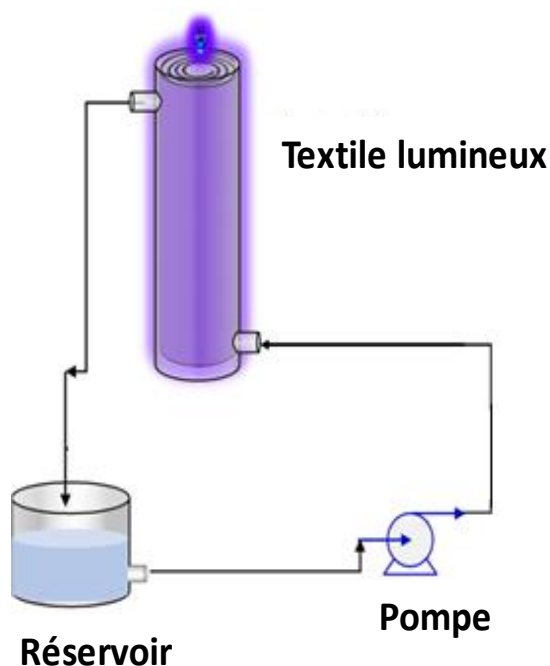


Figure II. 10 Description du dispositif expérimental utilisé pour le textile lumineux à l'échelle pilote de laboratoire avec : (1) lampe UV ; (2) Textile lumineux ; (3) Photoreacteur ; (4) Pompe péristaltique ; (5) Réservoir.

II.8 Déroulement des expériences photocatalytiques

Les expériences menées à l'échelle laboratoire pour la photocatalyse classique, ainsi que pour le cas du textile lumineux ($30 \times 10 \text{ cm}^2$), ont été réalisées en utilisant $0,36 \text{ g}$ de TiO_2 en poudre. La même quantité de catalyseur a été déposée sur le papier cellulosique et les différents tissus lumineux employés. Les conditions d'agitation sont identiques pour les trois configurations du catalyseur. Afin d'assurer une bonne homogénéisation de la solution, celle-ci a été maintenue sous agitation (60 trs/min). Avant d'exposer le catalyseur à la lumière, ce dernier a été introduit dans le milieu réactionnel et maintenu sous agitation pendant 1 heure à l'obscurité, et ce afin d'établir l'équilibre adsorption-désorption. Les expérimentations photocatalytiques sont réalisées en duplicata. Par ailleurs, des prélèvements d'échantillon sont effectués par intervalles de temps définis. Ceux-ci sont filtrés à $0,45 \mu\text{m}$ afin d'éliminer les particules du catalyseur, avant d'être systématiquement analysés par spectrophotométrie et par la mesure du carbone organique total. Le pH de cette solution a été ajusté tout au long des expériences à l'aide de HCl ou de NaOH.

A la fin de chaque expérience, les textiles lumineux sont retirés des réacteurs contenant la solution traitée pour être placés dans une eau propre afin de subir un processus de régénération ; celui-ci dure 90 min dans le cas du textile utilisé à l'échelle laboratoire et 120 min dans le cas du textile utilisé à grande échelle. Ce processus se déroule dans le même réacteur utilisé pour les expériences photocatalytiques ; il contient une eau ultra-pure qui est maintenue sous agitation et les textiles sont allumés tout au long de cette opération. A la fin de la régénération, les fibres optiques sont séchées à l'air ambiant, et réutilisées pour traiter une nouvelle solution de polluant, ce qui nous permettra d'étudier l'effet d'usage en vieillissement de cette technologie. Le séchage est une étape importante avant la réutilisation du média photocatalytique. En effet, cette opération nous permet d'éviter de perturber les conditions opératoires de la nouvelle solution à traiter en termes de concentration en polluant, puisque ce catalyseur se compose de fils textiles absorbant l'eau.

II.9 Conclusion

Ce chapitre a porté sur l'exposition de la démarche expérimentale adoptée dans le cadre de notre étude et ce par la présentation des différents catalyseurs utilisés ainsi que leurs méthodes de fabrication. Nous avons également présenté les dispositifs expérimentaux employés pour chaque système étudié ainsi que les différentes méthodes de caractérisation mises en œuvre dans ce travail de thèse. Par ailleurs, la caractérisation structurale du catalyseur utilisant la lumière in-situ (textile lumineux) a permis de visualiser l'état de surface du tissu par l'intermédiaire de l'analyse MEB/EDX, qui a montré les points de liaison entre les fibres textiles et les fibres optiques. D'autre part, cette analyse a également mis en évidence les défauts qui apparaissent sur la gaine des fibres optiques qui permettent la sortie des rayons UV, fournissant des éléments pour la compréhension des résultats de photodégradation qui seront présentés dans les chapitres suivants.

***Chapitre III : Comparaison de
l'efficacité de différents
réacteurs : Eclairage externe
et éclairage in-situ***

III.1 Introduction

Les réacteurs photocatalytiques utilisés dans le domaine du traitement des eaux sont classés en deux principales catégories, en fonction de la mise en forme des photocatalyseurs : (1) réacteurs avec l'utilisation du catalyseur en suspension dans l'eau et (2) réacteurs avec photocatalyseur immobilisé sur un support inerte [191]. Le surcoût qu'engendre la nécessité d'une unité de séparation dans le cas du premier type de photoréacteur le rend difficilement avantageux à grande échelle. La décantation pourrait être une alternative mais son application implique l'utilisation de réservoirs volumineux à des fins de stockage de la suspension. L'immobilisation du catalyseur sur des substrats en tant que revêtements photocatalytiques présente des avantages, à savoir l'élimination de l'étape de séparation des particules de catalyseur de taille micrométrique ou nanométrique de la solution traitée [281,282]. Le principal défi à surmonter dans les réacteurs photocatalytiques est la diffusion et la propagation de la lumière dans la solution [283]. Les réacteurs conçus à ce jour considèrent l'excitation externe du photocatalyseur par le biais de l'utilisation des lampes UV immergée dans la solution ou par l'exploitation de la lumière naturelle en irradiant la surface du catalyseur [284,285]. En se basant sur la synthèse bibliographique effectuée dans le cadre de notre étude, le textile lumineux semble être une alternative prometteuse pour pallier aux inconvénients susmentionnés. Avant d'envisager une étude approfondie sur ce dernier, il convient dans un premier temps, de réaliser des tests de photodégradation en utilisant les configurations classiques de la photocatalyse à l'échelle laboratoire qui seront par la suite comparés aux résultats obtenus avec la technologie de la fibre optique. La Fluméquine a été sélectionnée comme molécule cible pour la réalisation de ces expériences. Cette étude fera l'objet de la première partie de notre étude expérimentale. Cette dernière est d'une grande importance car elle nous permettra de définir les avantages que présente l'utilisation d'un procédé avec un éclairage in-situ par rapport aux procédés conventionnels qui utilisent l'éclairage externe.

III.2 Comparaison entre la configuration Mono-face (MF) du textile lumineux et les procédés photocatalytiques classiques

Une étude comparative a été réalisée entre la configuration Mono-face du tissu lumineux et les configurations classiques de la photocatalyse, employant le TiO_2 en poudre et le TiO_2 déposé sur papier cellulosique (PC). Dans les trois cas, la même quantité de catalyseur a été

utilisée (0,36 g), les conditions opératoires étant identiques. Un contrôle visuel a permis de s'assurer de la bonne homogénéisation du TiO₂ dans le cas du réacteur en suspension. La principale différence réside dans le type d'éclairage. En effet, dans le cas du MF, nous avons un éclairage in-situ contrairement à la configuration classique où l'éclairage est externe. Le tableau suivant récapitule les propriétés des deux types de configurations étudiées (réacteur avec un éclairage externe et réacteur avec un éclairage in-situ).

Tableau III. 1 Comparaison entre les propriétés de la configuration classique et celles du réacteur utilisant un éclairage in-situ (MF)

	MF	Configuration classique (TiO₂ + Lampe UV)
Quantité de TiO₂ (g)	0,36	0,36
Volume réactionnel (mL)	600	600
Type d'éclairage	In-situ	Externe
Intensité lumineuse (W)	$9,3 \cdot 10^{-2}$	30
Volume du réacteur comprenant le système d'éclairage (m³)	$0,7 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$

Afin d'évaluer les performances des différentes conceptions de réacteurs photocatalytiques, nous avons eu recours à des critères de comparaison en se basant sur trois paramètres qui sont, la vitesse de dégradation spécifique, l'efficacité de minéralisation et la compacité des réacteurs.

III.2.1 Comparaison en termes de la vitesse de dégradation spécifique

La vitesse de dégradation spécifique est un paramètre qui nous permettra d'évaluer l'énergie lumineuse mise en jeu pour l'activation du catalyseur qui représente la première étape du processus photocatalytique, elle est exprimée en nombre de molécules d'un produit considéré dégradées (FLU) par unité de temps et par l'unité de l'intensité lumineuse. La puissance de la lumière qu'on appellera également, intensité UV ou intensité lumineuse correspondant à l'énergie

rayonnante d'une source lumineuse par unité de la surface réceptrice (W.m^{-2}) [286]. La vitesse de dégradation spécifique s'écrit alors comme suit :

$$\text{Vitesse spécifique de dégradation} = \frac{\text{mg de FLU éliminée}}{\text{h} \cdot \text{Watt consommé}} \quad (\text{III.1})$$

Ce qui revient à calculer, la vitesse de dégradation initiale ($-\frac{dC}{dt}$), multipliée par le volume réactionnel. La valeur obtenue est ensuite divisée par la puissance de la lumière émise qui est de $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ W}$ dans le cas du textile lumineux, et de 30 W dans le cas du réacteur utilisé pour les tests photocatalytiques classiques. Afin d'évaluer les performances de chaque configuration étudiée des expériences à plusieurs concentrations initiales en Fluméquine allant de $2,5$ à 10 mg.L^{-1} ont été réalisées. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure III.1.

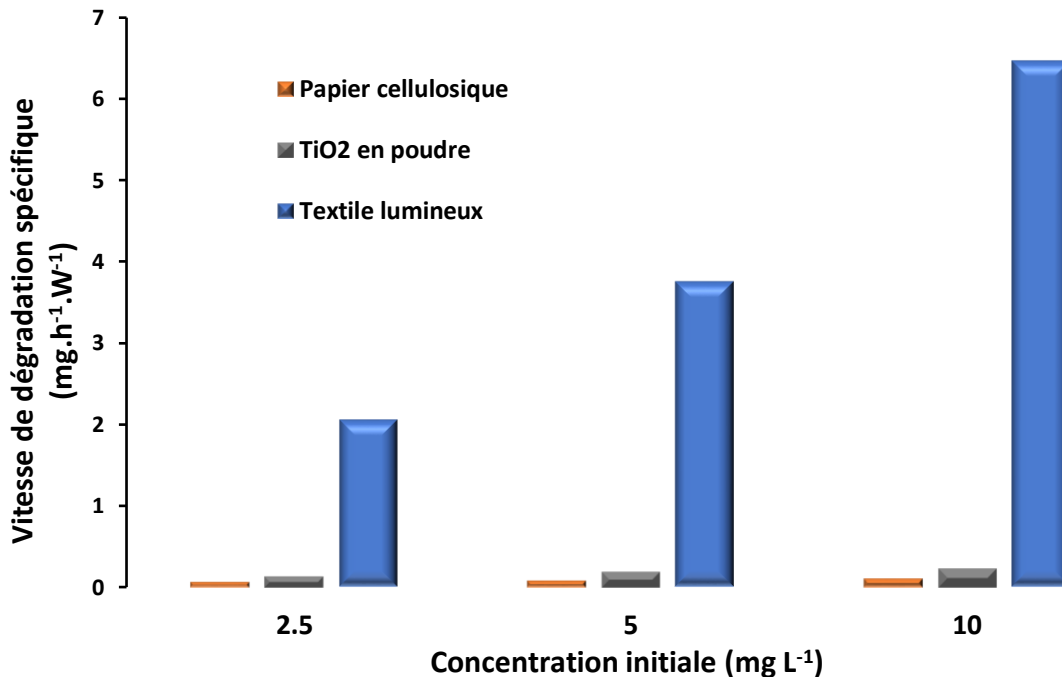


Figure III. 1 Comparaison des performances du MF avec celles des configurations photocatalytiques classiques (TiO_2 en suspension et TiO_2 immobilisé sur la cellulose) ; quantité de TiO_2 : $0,36 \text{ g}$; I (MF) = $9,3 \cdot 10^{-2} \text{ W}$; I (PC et TiO_2 en poudre) = 30 W ; C_0 (FLU) = $2,5$ à 10 mg/L ; $\text{pH} \approx 6,5$; volume réactionnel = 600 mL ; le temps d'irradiation = 20 min

La première observation est l'augmentation de la vitesse de dégradation spécifique lors de l'augmentation de la concentration initiale de la Fluméquine. Cette observation faite pour les trois configurations étudiées peut être expliquée par l'absorption des rayons UV par les molécules polluantes empêchant la lumière d'atteindre la surface du catalyseur réduisant ainsi l'efficacité photocatalytique [287].

Par ailleurs, en comparant les performances des deux configurations classiques, la figure III.1 montre que l'utilisation du TiO_2 en poudre présente une meilleure efficacité photocatalytique. En effet, les systèmes photocatalytiques en suspension montrent certains avantages, tels qu'une surface spécifique et des taux de dégradation élevés, une faible limitation du transfert de masse et la facilité de leur mise en place [288]. Cependant, ils présentent également certains inconvénients à savoir, la faible diffusion de la lumière, entraînant une grande surface inactive du catalyseur, mais également la nécessité d'une étape ultérieure de la séparation du catalyseur de l'eau traitée en vue du recyclage de celui-ci [289,290]. En effet, en pratique il est souvent difficile d'éliminer les plus petites particules de catalyseur de l'effluent et cela peut provoquer une turbidité élevée de la solution en aval du traitement photocatalytique. Par ailleurs, bien que la figure III.1 montre que le TiO_2 déposé sur le papier cellulosique présente une vitesse de dégradation spécifique inférieure à celle obtenue dans le cas du système en suspension, le TiO_2 immobilisé sur le papier cellulosique permet d'éviter l'étape de la filtration. Cependant, l'un des inconvénients de cette configuration réside dans le faible contact entre le polluant et la surface du catalyseur, diminuant le transfert de masse qui devient dès lors limitant [290–292], ce qui explique une vitesse de dégradation spécifique plus faible.

D'autre part, la configuration Mono-face du textile lumineux nous a permis d'atteindre une meilleure activité en termes de vitesse de dégradation spécifique par rapport aux procédés photocatalytiques conventionnels. Ceci peut être attribué à un éclairage efficace de la surface du catalyseur grâce à l'utilisation des fibres optiques micro-texturées. En effet, le TiO_2 est en contact direct avec la source lumineuse, ce qui améliore son activité photocatalytique tout en évitant le post-traitement puisque le textile sert également de support pour le catalyseur permettant sa réutilisation. De plus, ce catalyseur possède un autre atout relatif à l'utilisation du LED comme source de lumière. En effet, lors de l'utilisation d'une source de lumière artificielle, le coût de

l'exploitation d'un procédé photocatalytique est principalement déterminé par la génération des photons [293]. Par conséquent, une génération et une utilisation inefficace de ces photons dans un réacteur peuvent rendre ce procédé économiquement désavantageux. En effet, en raison de leur forte demande d'énergie, les lampes à vapeur de mercure utilisées dans les procédés conventionnels, bien que puissantes en photocatalyse, ne sont pas optimisées pour une diffusion efficace de la lumière dans les systèmes photocatalytiques [294]. Associer la technologie de la fibre optique à celle du LED semble être une bonne alternative car en plus d'améliorer la distribution lumineuse elle rend ce procédé écoénergétique. En effet, l'intensité lumineuse du MF est de $9,3 \cdot 10^{-2}$ W et celle de la lampe utilisée dans les deux procédés conventionnels est de 30 W.

Par ailleurs, Xiong et al., [295] ont réalisé des tests photocatalytiques sur un réacteur en nid d'abeille avec un éclairage interne utilisant des fibres optiques. Ses performances ont été comparées à celles d'un photoréacteur conventionnel, dans lequel une plaque de tamis est revêtue d'une même quantité de TiO_2 , éclairée par une lampe UV. Une augmentation importante de l'efficacité photocatalytique a été observée lors de l'utilisation des fibres optiques. De même, Lu et al., [296] ont évalué la dégradation de l'alcool isopropylique en phase gazeuse par un réacteur monolithique à éclairage interne. Les auteurs ont signalé une augmentation de 20% de l'élimination par rapport à l'efficacité obtenue sous un éclairage externe utilisant des lampes UV. De toute évidence, c'est le résultat de l'amélioration de la distribution de la lumière grâce aux fibres optiques.

III.2.2 Comparaison en termes de minéralisation

Le deuxième paramètre de comparaison donne une idée sur les performances de minéralisation de chaque configuration étudiée, pour deux concentrations de FLU (5 et 20 mg.L^{-1}). Ce paramètre prend en compte à la fois l'efficacité de minéralisation et l'intensité lumineuse employée, il a été évalué suivant l'équation III.2 :

$$\text{Performance de minéralisation} = \frac{\text{COT éliminé}}{\text{Watt consommé}} \quad (\text{III.2})$$

Le tableau III. 2 montre que l'étude de la minéralisation de la FLU réalisée sur les différentes configurations étudiées confirme la tendance observée lors de la comparaison en

termes de la vitesse de dégradation spécifique (figure III.1). En effet, le MF est nettement plus efficace que les procédés photocatalytiques classiques, quelle que soit la concentration étudiée. Comme cela a été expliqué précédemment, cela peut être justifié par l'optimisation de l'interaction entre les trois composantes indispensables au déroulement du processus photocatalytique (la lumière, le TiO₂ et la FLU).

Tableau III. 2 Comparaison des performances du MF avec celles des configurations photocatalytiques classiques (TiO₂ en suspension et TiO₂ immobilisé sur la cellulose) ; quantité de TiO₂: 0,36 g ; I (MF) = 9,3 10⁻² W ; I (PC et TiO₂ en poudre) = 30 W ; C₀ (FLU) = 5 et 20 mg/L ; pH ≈ 6,5 ; volume réactionnel = 600 mL ; le temps d'irradiation = 195 min

<div style="text-align: center;">Système étudié</div> <div style="text-align: left;">Performace de la minéralisation (mg.Watt⁻¹)</div>	TiO ₂ en poudre	TiO ₂ immobilisé sur la cellulose	Textile lumineux (Mono-face)
C ₀ (FLU) = 5 mg/L	0.05	0.01	14
C ₀ (FLU) = 20 mg/L	0.11	0.02	9

III.2.3 Comparaison en termes de compacité des réacteurs

Le troisième paramètre de comparaison vise à évaluer l'aspect d'ingénierie et de conception des réacteurs en termes de compacité, il est exprimé en surface catalytique par unité de volume du réacteur. La surface du catalyseur représente la surface du MF et celle du papier cellulosique utilisée lors des tests de photodégradation de la Fluméquine. La compacité du procédé conventionnel utilisant le papier cellulosique et celle du MF a été évaluée suivant l'équation III.3.

$$\text{Compacité du réacteur} = \frac{\text{Surface catalytique}}{\text{Volume total du réacteur comprenant le système d'éclairage}} \quad (\text{III.3})$$

Comme le montre le tableau III.3, le MF permet d’avoir une meilleure compacité par rapport au système conventionnel. Ceci pourrait être justifié par l’intégration de la source lumineuse dans le support photocatalytique réduisant la taille de l’installation, contrairement au procédé classique qui utilise une lampe cylindrique comme source de lumière. Cette dernière est rigide et représente donc une contrainte à la conception du réacteur en raison de sa forme et de sa taille. De plus, elle présente une durée de vie relativement courte, une toxicité élevée et des problèmes d’élimination ainsi qu’une consommation d’énergie et une production de chaleur relativement élevées [297]. Par ailleurs, la technologie de la fibre optique offre une grande flexibilité et permet un rapport élevé de surface développée par rapport à l’encombrement du photoréacteur [257].

Tableau III. 3 : Comparaison entre le MF et le système photocatalytique conventionnel (TiO₂ déposé sur le papier cellulosique), en termes de compacité du réacteur.

	Tissu lumineux	Papier cellulosique
Compacité du réacteur (m²/m³)	42	12

III.3 Détermination des paramètres cinétiques des différents systèmes étudiés

Comme cela a été décrit précédemment, les réactions photocatalytiques hétérogènes des composés organiques sont généralement bien décrites par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce dernier exprime la dépendance de la cinétique de la réaction photocatalytique qui a lieu à l’interface du catalyseur (solide-liquide) de la concentration du polluant en solution. Ce modèle a été largement utilisé pour modéliser des données expérimentales de diverses cinétiques de dégradation de composés pharmaceutiques [50,51].

A cet effet, l'applicabilité du modèle de Langmuir-Hinshelwood défini par l'équation III.4 a été testé pour les trois systèmes photocatalytiques étudiés pour l'élimination de la FLU.

$$r_0 = - \frac{dC_0}{dt} = \frac{k_{L-H} K_L C_0}{1 + K_{L-H} C_0} \quad \text{(III.4)}$$

r_0 : Vitesse initiale de la photodégradation (mg/ L.min)

k_L : Constante de vitesse de la réaction de la dégradation photocatalytique de la FLU (mg/ L.min)

k_{L-H} : Constante d'équilibre de l'adsorption de la FLU à la surface du TiO_2 (L/mg)

C_0 : La concentration initiale de la FLU (mg L^{-1})

Après réarrangement et linéarisation de l'équation III.4, nous obtenons l'équation III.5 qui nous permettra de déterminer les constantes cinétiques du modèle pour chaque configuration étudiée, et ce par une représentation graphique de $1/r_0$ en fonction de $1/C_0$, suivant l'équation III.5.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{L-H} K_L C_0} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{III.5})$$

Pour chaque configuration, 4 expériences à différentes concentrations initiales de FLU ($2,5 \text{ mg L}^{-1}$; 5 mg L^{-1} ; 10 mg L^{-1} et 20 mg L^{-1}) ont été réalisées (figure III.2). La vitesse initiale de la réaction de dégradation, r_0 , a été estimée durant les 20 premières minutes de chaque expérience. Les valeurs de R^2 (coefficient de régression) proches de 1 ont révélé que la cinétique de dégradation de la FLU s'adapte au modèle L-H.

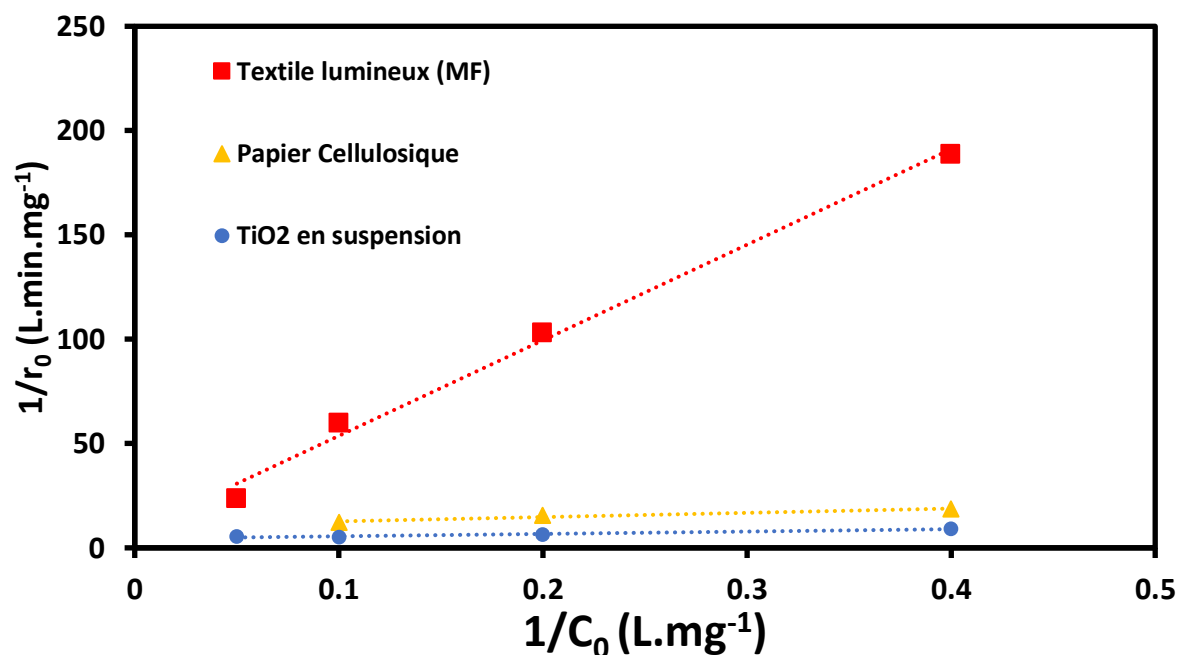


Figure III. 2 Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour le : MF (■) ; Papier cellulosique (▲) et TiO₂ en suspension (●) à pH = 6,5 ; [FLU]₀ = 2,5 à 20 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps de réaction = 20 min.

Le k_L obtenu en utilisant TiO₂ en suspension ($k_L = 0,22 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) est supérieur aux valeurs obtenues avec la configuration MF du textile lumineux ($k_L = 0,13 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$) et le papier cellulosique ($k_L = 0,10 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$). En effet, il a été établi par des recherches antérieures que le réacteur photocatalytique en suspension assure un bien meilleur contact entre le catalyseur et le polluant par rapport aux systèmes avec le catalyseur immobilisé, en raison d'une meilleure dispersion des particules de catalyseur dans la phase liquide [298–300]. Cependant, l'utilisation du catalyseur en suspension présente des inconvénients que nous avons précédemment cités. En revanche, la constante k_L obtenue avec le MF est plus élevée que celle obtenue avec le papier cellulosique, très probablement en raison d'un meilleur transfert de masse avec la configuration MF, améliorant les performances photocatalytiques par rapport aux systèmes immobilisés conventionnels [257].

Les résultats de la constante de vitesse k_L obtenue avec la configuration MF a été comparé avec une étude antérieure réalisée sur un système de TiO₂ immobilisé pour la dégradation de la FLU [168]. Le tableau III.2 montre que le k_L obtenu par Lou et al., est deux

fois plus élevé que celui obtenu avec le MF. Cependant, l'intensité lumineuse utilisée est d'environ 4 fois plus élevée dans le cas du système immobilisé décrit dans la littérature. Ce qui confirme le grand potentiel du textile en matière d'économie d'énergie.

Tableau III. 4 Comparaison des valeurs de la constante de vitesse k_L et de l'intensité lumineuse du MF et celle du système décrit dans la littérature (TiO_2 immobilisé)

	Intensité lumineuse ($W m^{-2}$)	k_L ($mg L^{-1} min^{-1}$)
MF	3,13	0,13
TiO_2 immobilisé sur cellulose [23]	12	0,28

Par ailleurs, ces résultats sont difficilement comparables du fait de la différence qui réside dans la mise en œuvre du procédé (configuration : suspension/supporté, systèmes d'irradiation variés...). Le critère de comparaison qui a été retenu est l'intensité lumineuse employée pour la production de photons pour la dégradation de la Fluméquine puisque ce paramètre constitue un facteur crucial pour le choix de son application dans le traitement des eaux.

III.4 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à une étude comparative des performances d'un matériau textile à base de fibres optiques à celles du procédé conventionnel. Ce dernier comprend l'utilisation du TiO_2 en suspension et le TiO_2 immobilisé pour la dégradation de la Fluméquine. Les différentes configurations ont été comparées en termes de vitesse spécifique de dégradation, d'efficacité de minéralisation ainsi qu'en termes de compacité des réacteurs. Ce test de comparaison nous a permis de répondre à des questions très concrètes. En effet, il en ressort que la configuration Mono-face du textile lumineux représente un gain en énergie, en compacité du réacteur et en efficacité photocatalytique. Le MF comporte plusieurs avantages pour la réalisation d'un photoréacteur performant qui sont liés d'une part à, la morphologie du textile. En effet, le tissu offre une grande compacité et flexibilité permettant la réduction de la taille du réacteur. D'autre part, le deuxième avantage est lié à l'aspect optique du textile lumineux. Effectivement, le MF offre un contact direct entre la source de lumière et le catalyseur remédiant au problème que rencontrent les systèmes conventionnels lié à la distance lampe/catalyseur qui constitue un

frein au bon fonctionnement de ces procédés. En effet, l'intégration de la source lumineuse dans le support permet d'éviter la perte d'intensité causée par l'éloignement du catalyseur des rayons UV. Par ailleurs, la modélisation cinétique des trois systèmes a été bien traduite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

Ce chapitre nous a permis de démontrer que le tissu lumineux constitue une alternative prometteuse pour le traitement des eaux. Partant de cette conclusion, il a été retenu pour la suite de nos recherches afin de réaliser une étude plus approfondie sur la technologie des fibres optiques utilisant de nouvelles configurations du textile lumineux.

***Chapitre IV : Intensification
du procédé photocatalytique
utilisant un éclairage in-situ***

IV.1 Introduction

La photocatalyse hétérogène est une technique d'oxydation avancée qui constitue une alternative extrêmement prometteuse dans le domaine du traitement des eaux en raison de sa capacité de minéralisation de divers types de contaminant. Cependant, comme nous l'avons vu dans les chapitres précédents, l'emploi du photocatalyseur en suspension nécessite une étape de filtration afin de séparer la poudre de l'effluent. Pour éviter cette étape, le dépôt du catalyseur sur un support se révèle être une solution moins coûteuse et moins fastidieuse. En revanche, l'efficacité peut alors être limitée par le transfert du polluant vers la surface du catalyseur. Les résultats expérimentaux présentés dans le chapitre III, nous ont permis de voir que l'utilisation d'un éclairage in-situ du catalyseur via la fibre optique pouvait remédier aux limitations que rencontrent les procédés photocatalytiques classiques qui utilisent un éclairage externe. En effet, le précédent chapitre avait pour objectif de déterminer les avantages que présente la configuration MF du textile lumineux par rapport aux procédés conventionnels. En se basant sur les principales idées retenues de la comparaison entre les différentes configurations, le chapitre IV sera principalement axé sur l'étude de différents paramètres opératoires visant à une meilleure compréhension du système qui utilise la technologie de la fibre optique comme catalyseur, en mettant en avant l'intensification de ce procédé notamment, par le test d'un nouveau design de catalyseur utilisant un éclairage in-situ.

IV.2 Sélection d'un design de catalyseur utilisant un éclairage in-situ : test d'un nouveau média photocatalytique en vue de l'intensification du procédé

Dans le but d'améliorer l'efficacité du photoréacteur utilisant un éclairage in-situ, une nouvelle configuration du tissu lumineux, dite « Double-face » a été testée. Les performances de celle-ci ont été, en premier lieu, comparées à celles du Mono-face pour la dégradation de la Fluméquine dans des conditions expérimentales similaires. Les principales propriétés de ces deux configurations sont résumées dans le tableau IV.1.

Tableau IV. 1 Propriétés des deux médias photocatalytiques (MF et DF) avec un éclairage in-situ

	Mono-face (MF)	Double-face (DF)
Densité du catalyseur ($\text{g}_{\text{TiO}_2}/\text{m}^2$)	12	12
Surface du média photocatalytique (cm^2)	10x30	10x30
Intensité lumineuse (W.m^{-2})	3,1	2,9

La figure IV.1 montre une comparaison des taux de dégradation et de minéralisation de la Fluméquine à différentes concentrations initiales ($5 - 20 \text{ mg L}^{-1}$), au terme d'une irradiation de 330 min.

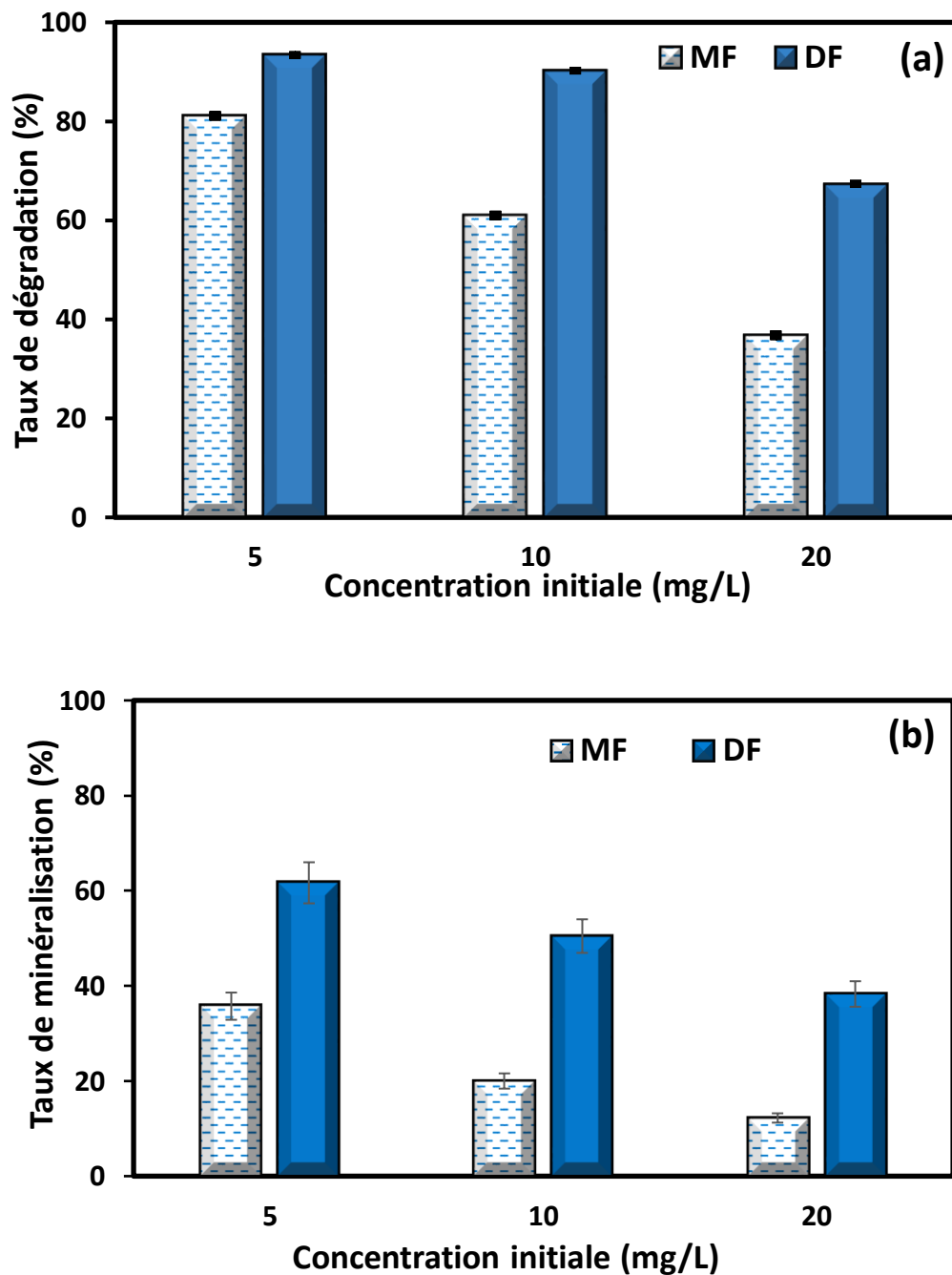


Figure IV. 1 Comparaison entre le MF et le DF en termes de dégradation (a) et de minéralisation (b) à pH = 6,5 ; [FLU]₀ = 5 - 20 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps d'irradiation = 330 min

Comme l'illustre la figure IV.1, une meilleure efficacité photocatalytique a été obtenue dans le cas du DF atteignant des taux de dégradation et de minéralisation maximums qui sont respectivement de l'ordre de 93% et 62% pour une concentration de 5 mg L⁻¹ de FLU. Par ailleurs, dans les mêmes conditions opératoires, nous observons une dégradation de seulement 81% et une minéralisation de 36% dans le cas du MF, après 330 min d'irradiation. Il convient de noter que malgré les grandes similitudes qui existent entre les différentes propriétés des deux configurations (comme le montre le tableau VI. 1), le DF a présenté de meilleures performances photocatalytiques, ceci pourrait être justifié par la différence dans la répartition de l'incorporation des fibres optiques sur les deux faces du tissu. Afin de conforter cette hypothèse nous avons réalisé une caractérisation lumineuse grâce aux mesures d'irradiance sur les deux configurations de textile employées dans cette étude. L'irradiance dissipée à la surface des tissus a donc été mesurée dans un domaine de longueur d'onde compris entre 320 nm et 400 nm à différents emplacements des deux faces des textiles. L'emplacement des points de mesure sont présentés dans la figure IV.2.

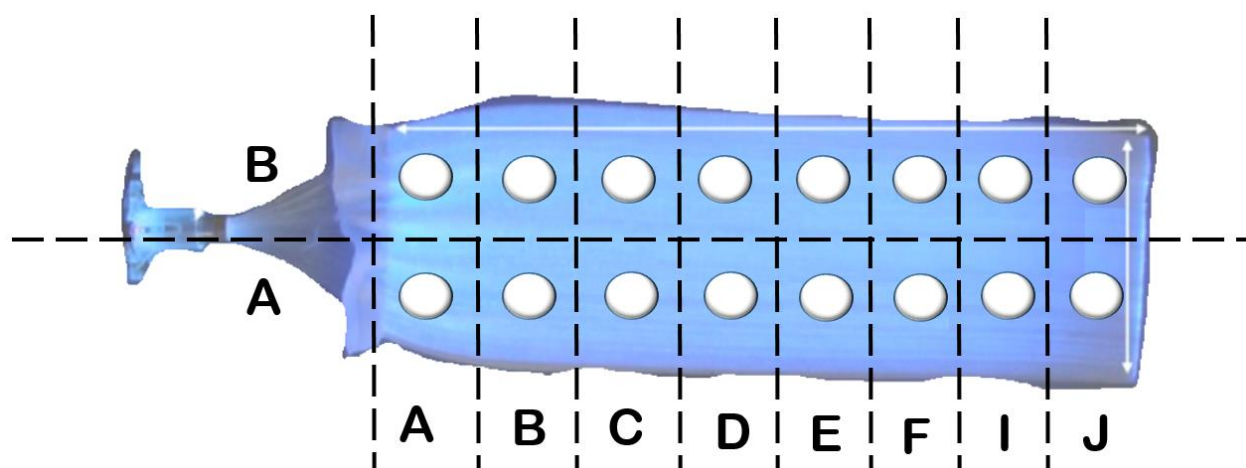


Figure IV. 2 Emplacement des points de mesure de l'irradiance des textiles utilisés à l'échelle laboratoire (avant et après le dépôt catalytique)

Les résultats de ces mesures avant et après le dépôt du TiO₂ sont résumés dans le tableau IV. 2 concernant le MF et DF utilisés à l'échelle du laboratoire.

Tableau IV. 2 Mesures de l'irradiance du mono-face (avant dépôt du TiO₂) et du double-face (avant et après dépôt du TiO₂) sur la face 1 et la face 2 des tissus

	Mono-face				Double-face							
	Avant dépôt de TiO ₂				Avant dépôt de TiO ₂				Après dépôt de TiO ₂			
	Face 1		Face 2		Face 1		Face 2		Face 1		Face 2	
Irradiance (mW/m ²)	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
A	7392	6392	700	735	3362	3294	3360	3340	2054	2147	815	1328
B	7569	6526	677	677	3332	3329	3120	3120	1698	2068	771	1600
C	6815	6263	615	584	2552	2705	2743	2864	1455	1775	1395	1647
D	6706	6480	635	603	2630	2738	2551	2789	1079	1768	1303	1554
E	5914	5691	583	516	2651	2673	2371	2823	1677	1471	1236	1477
F	5792	5492	547	528	2685	2637	2442	2737	1699	1416	1367	1518
I	5598	5977	570	499	2703	2544	2397	2526	1693	1389	1226	1184
J	5820	5891	588	522	2291	2285	2417	2425	1544	1280	1167	1185
Moyenne (mW/m ²)		6269		598		2775		2751		1638		1298

Ce tableau nous permet de constater que les valeurs de l'intensité lumineuse dans le cas du Double-face avant immobilisation du catalyseur sont similaires sur ses deux faces (face 1 et face 2). En effet, les valeurs obtenues sur la face 1 du DF sont relativement égales à celles obtenues sur la face 2, contrairement à l'intensité lumineuse émise par le Mono-face qui est beaucoup plus importante sur la face 1 comparativement à la face 2 de celui-ci. De plus, le tableau IV. 2 met clairement en évidence la différence qui existe entre les deux configurations de tissus utilisés (MF et DF). Effectivement, les valeurs de l'irradiance du MF sur la face 1 sont beaucoup plus élevées que celles observées sur la face 1 du DF ; en revanche, en ce qui concerne la face 2, la puissance lumineuse du MF est beaucoup plus faible que celle du DF. Ceci peut être expliqué par la méthode d'incorporation des fibres optiques dans les deux tissus. Comme nous l'avons précédemment signalé, la répartition des fibres optiques concernant le DF est réalisée sur ces deux faces, ce qui justifie la présence de la lumière sur ses deux côtés, contrairement au MF où toutes les fibres optiques sont tissées sur une seule face. Il est important de rappeler que la même quantité de catalyseur a été déposée sur les deux textiles et le même nombre de fibres optiques est présent dans les deux configurations ; la seule différence entre le MF et le DF est donc uniquement liée à la répartition des fibres optiques. La répartition de celles-ci dans le cas du DF le rend lumineux sur ses deux faces, ce qui permet d'avoir une plus grande exposition du TiO_2 à la lumière, ce qui justifie les résultats obtenus dans la figure IV.1.

Par ailleurs, ce tableau montrent une répartition de la lumière relativement homogène sur toute la longueur de la surface des textiles avant et après le dépôt du catalyseur, conformément aux tests d'homogénéisation lumineuse réalisés dans des études antérieures, qui ont révélé des résultats similaires sur un échantillon de textile dont le rayonnement appartient au domaine du visible [258,301].

D'autre part, l'activité photocatalytique étant proportionnelle à l'intensité des irradiations UV, il est important de déterminer la quantité d'énergie lumineuse absorbée par le TiO_2 dans chacune des configurations étudiées afin de mieux interpréter les résultats obtenus lors de la comparaison des performances photocatalytiques du MF et DF. L'absorbance a donc été définie comme la différence d'irradiance émise par les textiles avant et après l'enduction du catalyseur. Il

convient de noter que cette absorbance a été calculée sur la base de la différence entre la moyenne de l'intégralité des points de mesure d'irradiance de la face 1 et 2 du MF et DF suivant l'équation IV. 1 :

$$\text{Absorbance} = \overline{\text{Irradiance}}_{\text{Avant dépôt}} - \overline{\text{Irradiance}}_{\text{Après dépôt}} \quad (\text{IV.1})$$

Les résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.3, qui illustre une comparaison entre l'absorbance sur le MF et DF sur la face 1 et sur la face 2.

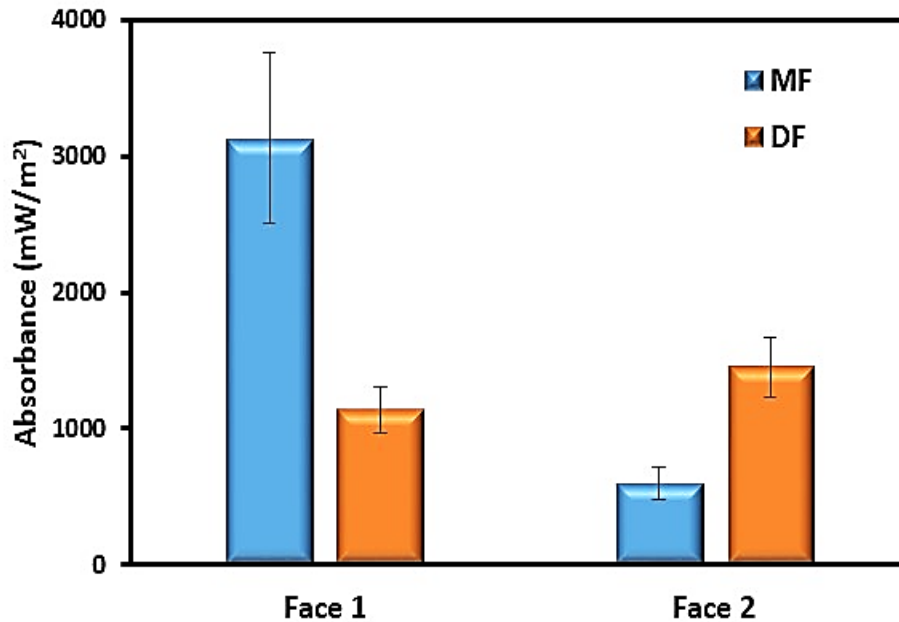


Figure IV. 3 Comparaison entre l'absorbance lumineuse du catalyseur dans le cas du MF et DF sur leurs deux faces

La figure IV.3 montre que, concernant la face 1 des tissus, l'absorbance du TiO₂ déposé sur le MF est plus importante que celle obtenue dans le cas du DF. Ceci peut être expliqué par la présence d'un plus grand flux lumineux sur la face 1 du MF du fait de la différence qui existe entre les deux configurations du textile, qui réside dans la technique de tissage des fibres qui les composent, comme cela a été évoqué précédemment. Inversement, en comparant les absorbances au niveau de la face 2, les valeurs constatées sont plus importantes dans le cas du DF, ce qui s'explique par la présence d'une plus grande quantité de photons reçue par le TiO₂ sur la face 2 du DF. En effet, comme cela a été précédemment décrit, les fibres optiques ont été réparties sur

les deux faces du textile dans le cas du DF, contrairement au MF où l'ensemble des fibres optiques n'ont été incorporées que sur la face 1 de celui-ci, justifiant la faible absorbance de la lumière qui a été obtenue sur la face 2 du MF. Par ailleurs, ceci justifie également les constatations faites concernant les absorbances lumineuses qui sont relativement égales sur la face 1 et la face 2 du DF permettant d'avoir une plus grande exposition du catalyseur aux rayons UV justifiant ainsi le résultat obtenu dans la figure IV.1 qui montre une meilleure performance du DF par rapport au MF pour la dégradation de la Fluméquine.

- **Comparaison entre MF et DF en termes de la consommation énergétique**

L'un des principaux obstacles qui entravent l'application des procédés photocatalytiques dans les stations d'épuration des eaux est lié à leur forte consommation énergétique. La consommation énergétique d'un procédé constitue un facteur décisif pour le choix de son application dans le traitement des eaux dans des conditions réelles [302]. Cette énergie électrique représente la majeure partie des coûts qu'engendre l'application de ce procédé. Les équations IV.2 et IV.3 permettent de donner une estimation de l'énergie électrique (E_{EO}) des POA, elle a été approuvée par la commission de photochimie de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA) [303], elle sera utilisée dans la présente étude comme critère de comparaison entre le MF et DF en termes d'efficacité d'élimination basée sur la consommation énergétique par l'intermédiaire des équations (IV.2) et (IV.3) [304].

$$E_{EO} = \frac{P \cdot t \cdot 1000}{V \cdot 60 \cdot \log \frac{C_i}{C_f}} \quad (IV.2)$$

$$E_{EO} = \frac{38,4 \cdot P}{V \cdot k} \quad (IV.3)$$

P : La puissance de la source lumineuse utilisée (kW) ;

t : Le temps d'irradiation (min) ;

V : Le volume de la solution traitée (L) ;

C_i : La concentration initiale du contaminant (mg/L)

C_f : La concentration finale du contaminant (mg/L)

k : La constante de vitesse du pseudo-premier ordre (min^{-1}).

Le nombre 38,4 dans l'équation IV.3 représente le facteur $1000 \times \text{Ln}(10) / 60$.

E_{EO} est défini comme le kilowattheure d'énergie électrique nécessaire pour diminuer la concentration d'un contaminant dans un mètre cube de solution avec un abattement de la pollution de 90% [303].

L'énergie électrique requise dans le processus utilisant le DF (2,5 kWh/m³) est inférieure à celle du MF (5,4 kWh/m³) ce qui peut être attribué à une optimisation de l'utilisation de la lumière dans le cas du DF. Cette valeur de E_{EO} est également inférieure à celles rapportées dans la plupart des études précédentes pour la dégradation photocatalytique de polluants pharmaceutiques par le TiO₂. Le tableau IV. 3 regroupe une gamme très variée de consommation énergétique pour l'élimination d'un antibiotique (Sulfamethoxazole) sous irradiation UV. La consommation d'énergie du processus dépend de la vitesse de réaction. De plus, différents paramètres tels que la vitesse d'agitation et les limitations de transfert de masse, le type et la concentration du photocatalyseur, le pH de la solution, la géométrie du réacteur, etc. peuvent affecter considérablement la vitesse de réaction et par conséquent la consommation d'énergie [305].

Tableau IV. 3 Comparaison de la consommation d'énergie requise dans le cas du MF et DF avec celles obtenues pour la dégradation photocatalytique d'un antibiotique (sulfaméthoxazole) sous irradiation UV rapportées dans différentes études antérieures.

Photocatalyseur	Source de lumière (Watt)	Volume de solution (mL)	E_{EO} (kWh / m³)	Référence
Nanocomposites TiO ₂ -2,7% rGO (oxyde de graphène réduit)	160 (UVA)	25	19504,7	[306]
TiO ₂ immobilisé	24 (UVA)	45	360,5	[307]
TiO ₂ P25 / CoFe ₂ O ₄ Hétérojonction	96 (UVA)	150	449,2	[308]
TiO ₂ (Degussa P25)	15 (UVA)	50	52115,3	[309]
TiO ₂ immobilisé	75 (UVA)	325	681,67	[310]

Photocatalyseur	Source de lumière (Watt)	Volume de solution (mL)	E_{EO} (kWh / m³)	Référence
Mélange de TiO ₂ et FeCl ₃	160 (UVA)	100	787,7	[311]
TiO ₂ supporté	15 (UVC)	100	390,8	[312]
Tissu lumineux (MF)	0.093 (UVA)	600	5,41	Dans notre étude
Tissu lumineux (DF)	0.0882 (UVA)	600	2,56	Dans notre étude

A la lumière de ces résultats, la suite de notre étude sera menée avec la configuration DF car celle-ci a permis d'intensifier le procédé photocatalytique qui utilise un éclairage in-situ avec la même source de lumière et un échantillon de tissu de même dimension que le MF et avec la même quantité de catalyseur déposé offrant une meilleure efficacité photocatalytique et une moindre consommation énergétique.

IV.3 Intensification du système DF/FLU par ajout de H₂O₂

L'un des obstacles freinant le processus photocatalytique est principalement lié à la recombinaison électron/trou. Afin d'y remédier, des études antérieures ont montré que l'ajout d'un accepteur d'électrons à une dose appropriée durant la réaction photocatalytique pouvait améliorer la dégradation de la matière organique en limitant le processus de recombinaison et en favorisant la production d'espèces radicalaires [313–316]. Afin d'améliorer davantage le processus photocatalytique nous avons donc procédé à l'ajout de peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) à différentes concentrations (allant de 1 à 10 mmol L⁻¹) pour la dégradation de la Fluméquine à 20 mg L⁻¹ utilisant la configuration DF. L'évolution de la constante de vitesse apparente (équation IV.4) en fonction de la concentration du H₂O₂ est illustrée sur la figure IV.4-a.

$$\ln\left(\frac{C_0}{C_t}\right) = k_{app} \cdot t \quad (IV.4)$$

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

C_t : La concentration de la FLU en cours de dégradation (mg L⁻¹)

C_0 : La concentration initiale de la FLU (mg L⁻¹)

t : Temps d'irradiation (min)

Comme le montre la figure IV.4-a, la constante de vitesse apparente est directement proportionnelle à la concentration du H₂O₂, ce qui peut être expliqué par l'interaction des électrons émis par le TiO₂ avec le H₂O₂ qui joue le rôle d'accepteur d'électron freinant le phénomène de recombinaison et permettant également la production de radicaux hydroxyle (Eq. IV.5). Les *OH peuvent également être produits par le biais des radicaux superoxyde O₂^{-*} ou par photolyse directe comme l'indique les équations IV.6 et IV.7 [317,318].



On observe une diminution de la valeur de la constante de vitesse apparente après avoir atteint un maximum à 6 mmol L⁻¹ de H₂O₂. L'existence de cette valeur limite pour la concentration du peroxyde d'oxygène s'explique par une modification de surface du TiO₂ suite à une adsorption du H₂O₂ diminuant l'efficacité photocatalytique [317,319]. Ceci peut également être expliqué par le phénomène de piégeage des ^{*}OH ou des trous de la bande de valence suivant les équations suivantes [320] :



Les mêmes observations ont été faites par d'autres auteurs. En effet, Chu et al. [321] et Elmolla et Chaudhuri [322], ont observé une augmentation de la vitesse de dégradation lors de l'ajout du H₂O₂ au procédé FLU/TiO₂/H₂O₂. La valeur optimale dépend des conditions opératoires du photoréacteur.

D'autre part, l'ajout du H₂O₂ n'a pas affecté le taux de minéralisation de la FLU (figure IV.4-b), indiquant la formation de sous-produits stables qui nécessitent une prolongation du

temps d'irradiation. Des résultats similaires ont été obtenus par Díez et al., [320] pour la dégradation de la Fluméquine.

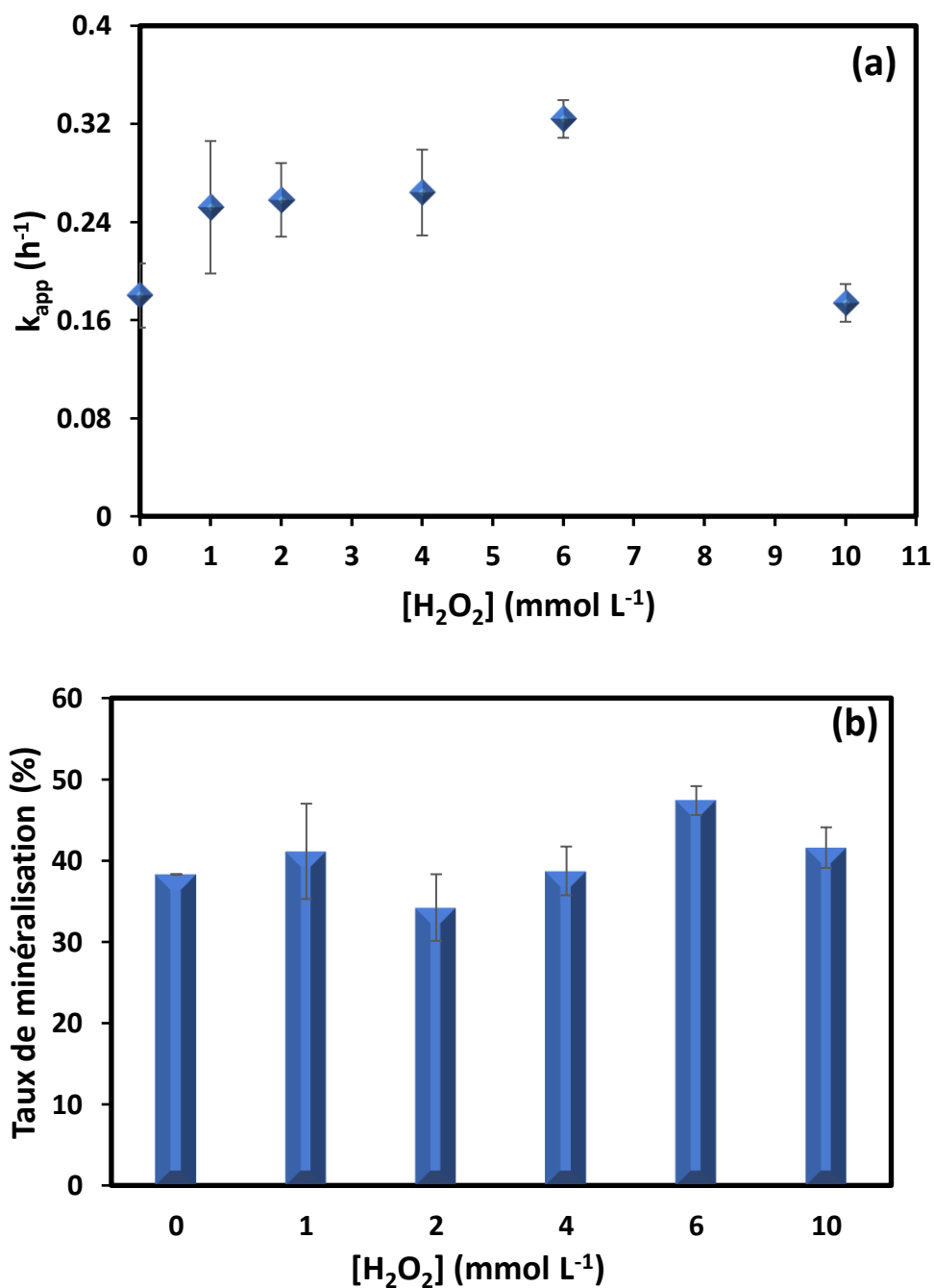


Figure IV. 4 Effet de la concentration de H₂O₂ sur la constante de vitesse cinétique de la FLU (a) et sur le taux de minéralisation (b). Configuration du catalyseur : DF à pH 6,5 : [FLU]₀ = 20 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL

IV.4 Mécanisme de photodégradation de la FLU

Afin de mieux comprendre le mécanisme de dégradation de la FLU avec la configuration DF, ce dernier a été mis en exergue par l'identification des espèces impliquées dans la réaction photocatalytique. Cette démarche a été accomplie par l'ajout de différents éléments appelés « scavengers », qui agissent comme inhibiteurs spécifiques de l'activité correspondante à chaque espèce réactive, permettant de comprendre l'intervention de chacune d'elles dans le mécanisme du processus photocatalytique [323].

Trois types de piègeurs ont été ajoutés à la solution de la FLU, l'EDTA à une concentration de 120 mg L^{-1} , le tert-butanol à 50 mM et la tétrachlorure de carbone (CCl_4) à $0,25 \text{ M}$ ont été utilisés pour piéger respectivement : les trous (h^+), les radicaux hydroxyles ($^*\text{OH}$) et les électrons (e^-) [324–327]. En effet, le tert-butanol possède une grande capacité à capter les radicaux $^*\text{OH}$ avec une constante de vitesse décrite par une loi de cinétique d'ordre 2 ($k_{^*\text{OH}/\text{tert-butanol}}$) qui est égale à $6.10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [328], le tert-butanol permet donc d'étudier la contribution de cette espèce dans le processus de photodégradation de la FLU. Le CCl_4 possède une forte réactivité avec les électrons présentant une constante de vitesse de l'ordre de $3.10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [329]. L'EDTA a, quant à lui, été largement utilisé pour mettre en évidence l'intervention des trous dans le mécanisme de photodégradation.

L'ensemble des résultats obtenus sont représentés dans la figure IV.5, à partir de laquelle nous constatons un impact sur la constante de vitesse apparente, montrant que les trois espèces interviennent dans le processus de dégradation de la FLU à différents degrés.

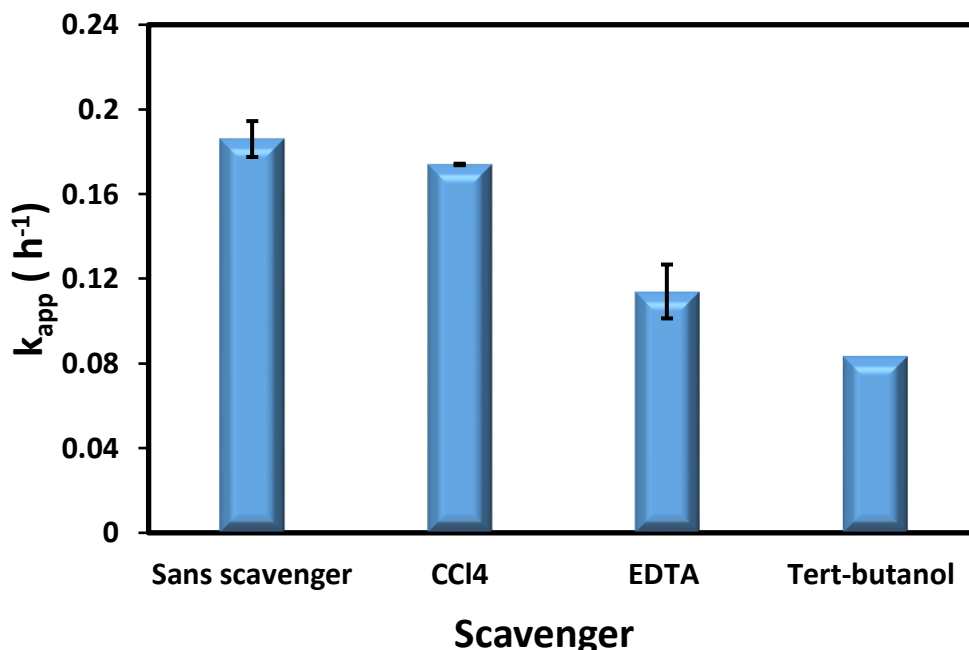


Figure IV. 5 Effet de l'ajout des scavengers sur la cinétique de dégradation de la FLU. Configuration du catalyseur : DF ; pH 6,5 ; [FLU]₀ = 20 mg L⁻¹ ; [Tert-butanol] = 50 mmol L⁻¹ ; [EDTA] = 120 mg L⁻¹ ; V_{CCl4} = 60 μ L ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps de réaction = 100 min

Comparativement à la solution témoin qui ne comporte aucun piègeur, l'ajout du tert-butanol inhibe considérablement la réaction photocatalytique confirmant le rôle dominant des *OH dans le mécanisme de dégradation de la FLU avec une valeur de k_{app} de 0.084 h^{-1} . D'autre part, la présence de l'EDTA inhibe partiellement le processus photocatalytique avec une valeur de la constante de vitesse qui est de l'ordre de 0,114 h^{-1} , ce qui montre l'effet significatif des trous (h^+).

En revanche, l'ajout du CCl_4 n'affecte pas la vitesse de dégradation ($k_{app} = 0,174 h^{-1}$). En effet, nous ne constatons pas un changement conséquent comparativement à la solution qui ne contient pas de scavenger, ce qui nous permet de déduire que la participation des électrons (e^-) dans la dégradation de la Fluméquine n'est pas significative.

Des résultats similaires ont été obtenus par Lou et al., [168] démontrant que le *OH représente la principale espèce responsable de la dégradation de la FLU dans le système TiO_2/UV .

IV.5 Conclusion

L'objectif de l'étude décrite dans ce chapitre était d'intensifier un procédé utilisant une source lumineuse in-situ qui a présenté dans le précédent chapitre plusieurs avantages comparativement aux procédés photocatalytiques conventionnels. Le chapitre IV a montré des résultats encourageants concernant l'intensification de la réaction de dépollution de la Fluméquine par la configuration Mono-face du textile lumineux, mais le résultat le plus remarquable concerne les performances obtenus par la mise en œuvre d'une nouvelle configuration appelée « Double-face », supérieures à celles obtenues avec le « Mono-face », que ce soit en termes de dégradation, de minéralisation et de consommation énergétique pour la dégradation de la FLU et ce pour une même quantité de catalyseur, un nombre identique de fibres optiques et une même surface du média photocatalytique. Cette amélioration est due à une optimisation de l'utilisation de la lumière par une répartition des fibres optiques sur les deux faces du tissu offrant une plus grande exposition du TiO_2 aux rayons UV et par conséquent une meilleure capacité de dégradation. Par ailleurs, la différence entre les deux configurations du textile a été vérifiée par une caractérisation lumineuse. Nous avons également présenté dans le présent chapitre les résultats des expériences visant à intensifier davantage le processus photocatalytique par l'ajout de H_2O_2 qui a amélioré la vitesse de dégradation de la FLU avec le DF. Une autre étude a été menée sur l'influence de divers types d'inhibiteurs de la réaction photocatalytique mettant en évidence la contribution des radicaux *OH dans le mécanisme de dégradation.

Les résultats obtenus sont très prometteurs ce qui nous a motivé à poursuivre cette étude afin d'approfondir davantage nos connaissances en testant ce procédé dans des conditions opératoires différentes et à une échelle supérieure. Ces aspects seront abordés et présentés dans le chapitre suivant.

***Chapitre V : Simulation des
conditions réelles pour
l'évaluation des performances
du tissu lumineux***

V.1 Introduction

Suite à la validation des performances et du concept du Tissu lumineux en DF, l'objectif était d'évaluer les performances de cette configuration dans des conditions mimant les conditions réelles. Plusieurs facteurs ont aidé à ce choix ; notamment les performances de dépollution examinées du point de vue de la dégradation de la molécule cible et sa minéralisation mais également en examinant l'énergie électrique nécessaire au déroulement de la réaction photocatalytique. Notre choix s'est alors porté sur un nouveau design de photocatalyseur utilisant un éclairage in-situ par le biais de la technologie de la fibre optique (DF), qui nous a permis de pallier aux problèmes rencontrés lors de l'application des procédés conventionnels et qui a également permis la mise en œuvre de l'optimisation de l'éclairage du catalyseur en établissant un contact intime entre la source lumineuse, le TiO_2 et le polluant. Cependant, bien que le DF ait montré une bonne efficacité de dégradation de la Fluméquine dans les conditions opératoires investiguées à l'échelle laboratoire, il est important de considérer un point crucial qui est le domaine de validité de ces tests. La dernière partie de cette recherche s'est alors principalement orientée vers l'examen des limites du DF par l'évaluation de ses performances dans des conditions expérimentales mimant la réalité des effluents aqueux en élaborant des expériences photocatalytiques dans différentes matrices d'eau. Une vérification de la faisabilité de ce procédé à une échelle supérieure sera également présentée, celle-ci a été réalisée par l'emploi d'un DF possédant une plus grande surface catalytique pour la dégradation de la Fluméquine sur un photoréacteur pilote de laboratoire. Cette application constitue une autre originalité de notre étude. Par ailleurs, l'efficacité du DF a été examinée pour la dégradation d'un polluant plus complexe, appartenant au groupe des antihistaminiques. La reproductibilité des tests réalisés sur le DF a également été vérifiée et présentée dans ce chapitre.

V.2 Influence de la concentration initiale en polluant

L'effet de la concentration en polluant sur la dégradation est un paramètre qui affecte le processus photocatalytique et dont l'importance a été évoquée dans le chapitre de la synthèse bibliographique. Nous avons procédé à l'oxydation de la Fluméquine par la configuration DF en faisant varier la concentration initiale du polluant allant de 2,5 à 20 mg L^{-1} dans des conditions opératoires similaires. Par ailleurs, nous avons élaboré une expérience de photolyse directe (UVA/FLU) à l'aide d'un tissu lumineux vierge, avec une configuration Double-face qui ne

comporte pas de dépôt de catalyseur. L'ensemble des résultats obtenus sont représentés sur la figure V.1.

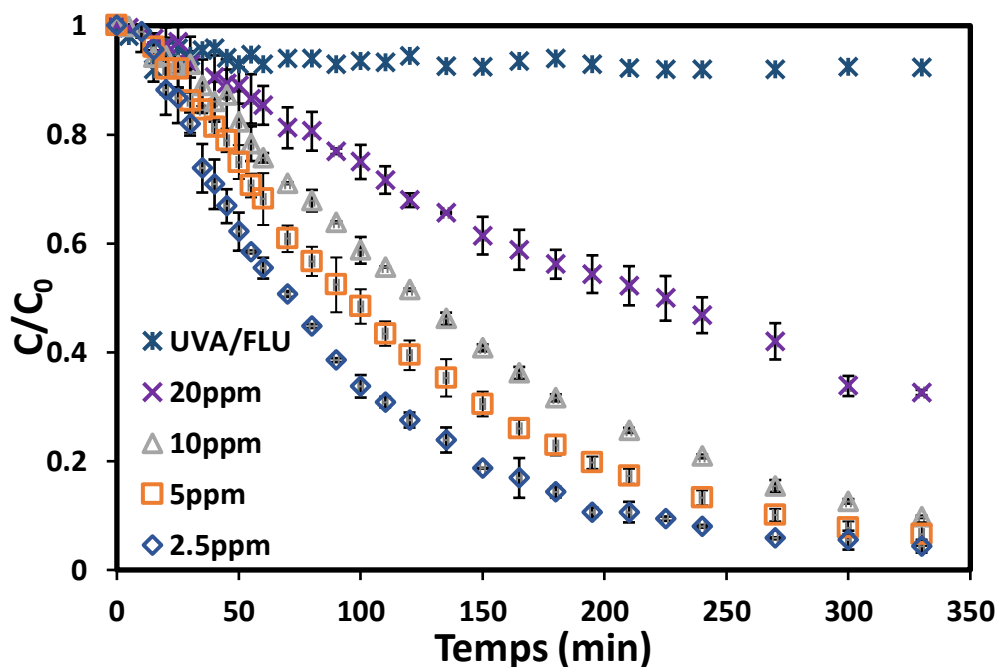


Figure V. 1 Cinétiques de dégradation de la FLU à différentes concentrations initiales.

Configuration du catalyseur : DF ; à pH = 6,5 ; [FLU]_o = 2,5 - 20 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min

Nous constatons qu'au bout de 330 min d'irradiation, un faible rendement de dégradation a été obtenu avec le système UVA / FLU (8 %), montrant le caractère indispensable de l'association des irradiations UV au catalyseur pour l'abattement de la FLU. D'autre part, il a été démontré que la FLU est sujette à une dégradation sous l'effet des rayons UV, en raison de la présence d'une structure quinolone dans cette molécule [330,331], justifiant la diminution du rapport C/C₀ observée sur la figure V.1. D'autre part, d'autres chercheurs ont comparé le spectre UV de la lumière et le spectre d'absorption de la Fluméquine en solution à 20 mg L⁻¹, un chevauchement entre ces deux spectres a été observé entre 300 nm et 360 nm, montrant que la FLU absorbe dans la région UVA du spectres de radiation électromagnétique [332], cela justifie les résultats obtenus avec le système FLU / UVA puisque la lampe du textile lumineux émet son maximum de puissance à 365 nm.

La figure V.1 révèle par ailleurs une augmentation progressive de la vitesse de dégradation avec l'augmentation de la concentration de la FLU lors de l'utilisation de la configuration DF comportant le dépôt de TiO₂.

En revanche, l'efficacité de décomposition du substrat diminue lorsque sa concentration initiale devient trop élevée et nous obtenons le meilleur rendement à une concentration de 2,5 mg L⁻¹ avec un taux d'abattement de l'ordre de 96%. Une tendance similaire a été observée par de nombreux auteurs pour la plupart des contaminants organiques [188,333–336]. La réduction des performances de dégradation de la FLU en augmentant sa concentration induit l'augmentation du phénomène de compétition entre les molécules cibles et les sous-produits de dégradation pour réagir avec les espèces photoactives. Ce phénomène implique également une limitation de l'accès des photons à la surface du catalyseur et par conséquent, une réduction substantiel de la production des espèces radicalaires impliquées dans la réaction photocatalytique [336,337].

Par ailleurs, l'influence de la variation de la concentration initiale de la FLU peut être décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. En effet, ce modèle a couramment été employé dans la littérature pour la compréhension de l'aspect mécanistique régissant la photodégradation de divers polluants organiques [131,132,338]. La figure V.2 illustre une représentation linéaire de ce modèle suivant l'équation III.5.

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_{L-H} K_L C_0} + \frac{1}{k_L} \quad (\text{III.5})$$

r_0 : Vitesse initiale de la photodégradation (mg/ L.min)

k_L : Constante de vitesse de la réaction de la dégradation photocatalytique de la FLU (mg/ L.min)

k_{L-H} : Constante d'équilibre de l'adsorption de la FLU à la surface du TiO₂ (L/mg)

C_0 : La concentration initiale de la FLU (mg L⁻¹)

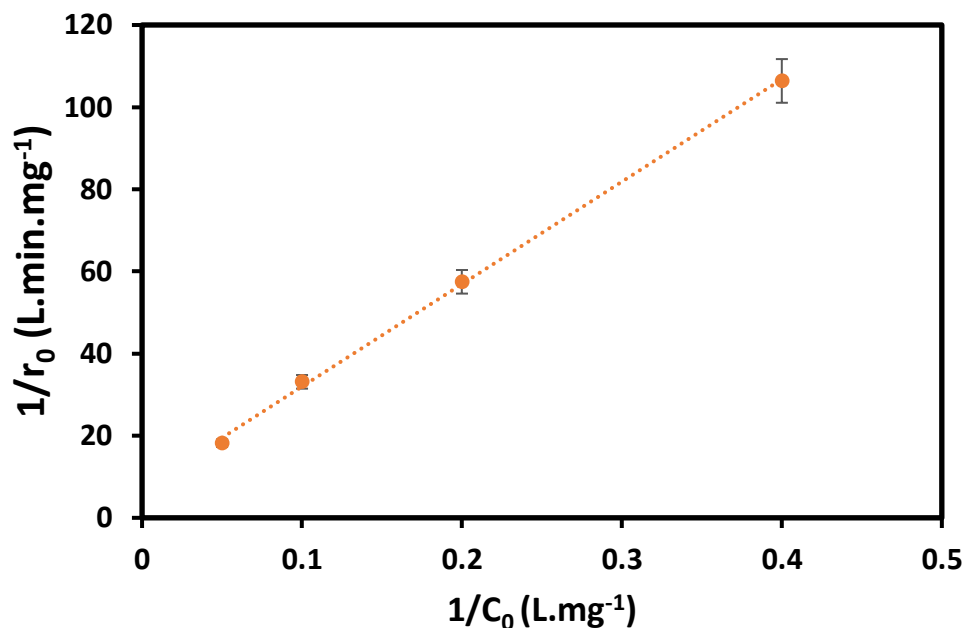


Figure V. 2 Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales de la FLU en présence du DF à pH = 6,5; $[FLU]_0 = 2,5$ à 20 mg L^{-1} ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps de réaction = 20 min.

La valeur du coefficient de corrélation qui en découle est proche de 1 ($R^2 = 0.999$), indiquant que le modèle LH décrit de manière très satisfaisante les résultats expérimentaux relatifs à la cinétique de décomposition de la Fluméquine par le DF et les valeurs des constantes k_{L-H} et K_L qui en découle sont respectivement de l'ordre de $0,14 \text{ mg min}^{-1} \text{ L}^{-1}$ et $0,02 \text{ L mg}^{-1}$, soit du même ordre de grandeur que celles rapportées dans des études antérieures de dégradation de composés pharmaceutiques [339–341].

V.3 Comparaison de l'efficacité de photodégradation de la Fluméquine et de la Cétirizine par le Double-face

Au cours des précédentes parties de notre travail, l'évaluation des performances des différents matériaux photocatalytiques étudiés a été réalisée pour la dégradation de la Fluméquine qui a joué le rôle de contaminant modèle. Afin de tester l'efficacité de la configuration sélectionnée, qui a montré les meilleurs rendements (la configuration DF), nous avons effectué des expériences de photodégradation de la Cétirizine (CET), une molécule appartenant à la famille des antihistaminiques et ne présentant que très peu d'études dans la littérature ; elle est couramment retrouvée dans les eaux usées et représente également un danger pour

l'environnement [342–344]. Ces données suggèrent donc que ce composé est un candidat intéressant pour tester le procédé étudié.

Des essais de photodégradation de la CET en présence du DF ont été réalisés à différentes concentrations initiales allant de 19,25 jusqu'à 77,00 $\mu\text{mol L}^{-1}$, les résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la FLU dans des conditions opératoires similaires. La figure V.3 récapitule les taux de dégradation et de minéralisation de la FLU et de la CET au terme d'une irradiation de 330 min.

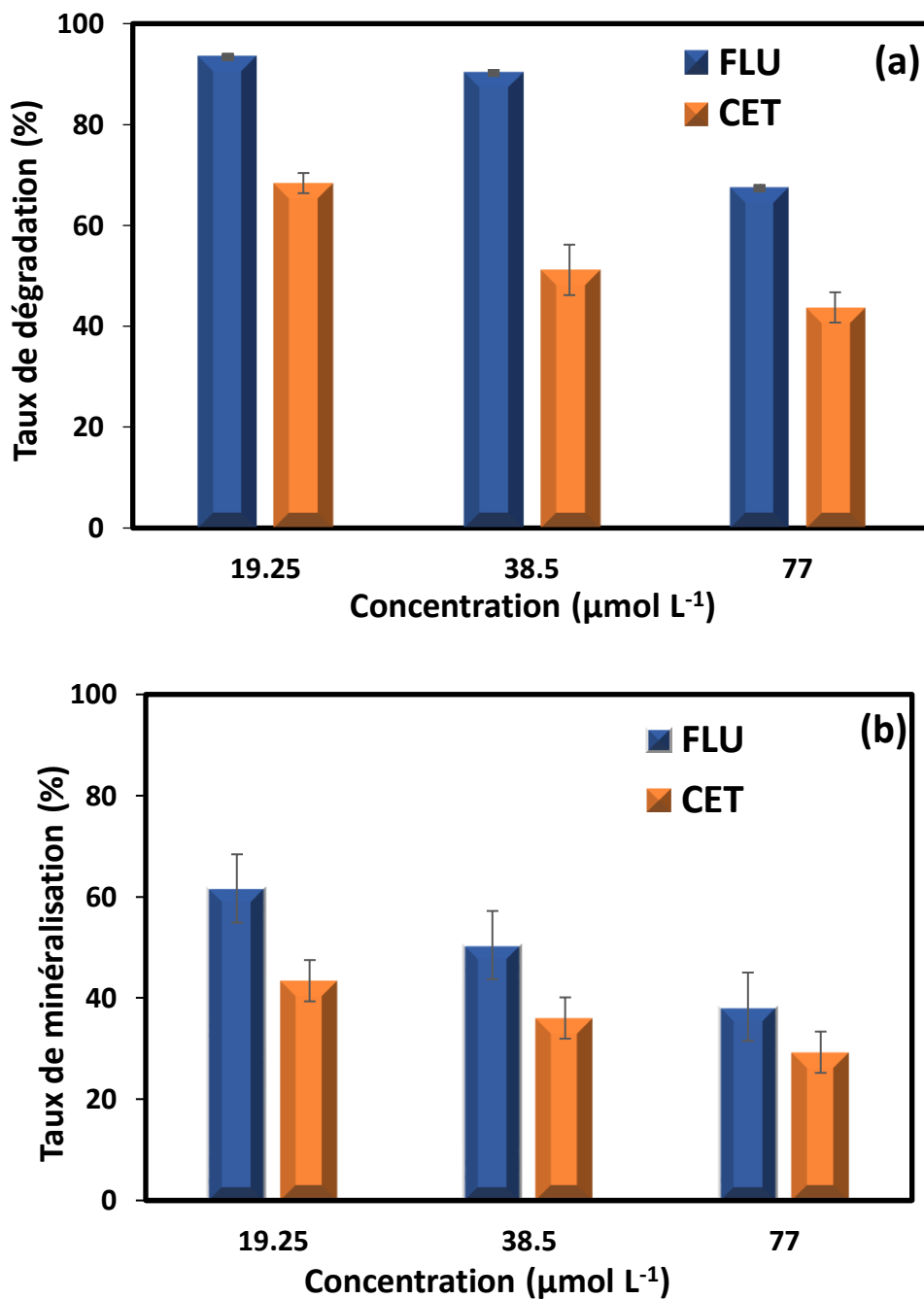


Figure V. 3 Comparaison des performances du DF pour la dégradation (a) et la minéralisation (b) de la FLU et la CET à : pH = 6,5 ; $[\text{FLU}]_0 = 19,25 - 77,00 \mu\text{mol L}^{-1}$; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min

Pour chaque concentration étudiée, nous observons à partir de cette figure, une meilleure performance photocatalytique dans le cas de la FLU comparativement à la CET. En effet, les taux

de dégradation et de minéralisation de la FLU à $19,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ sont respectivement de 93% et 62%, en revanche, en ce qui concerne la CET ces taux sont respectivement de l'ordre de 68% et 43%.

Afin d'interpréter les résultats obtenus nous avons comparé les constantes de réaction entre les radicaux $^*\text{OH}$ et chacun des composés étudiés (FLU et CET), ces constantes sont décrites par une loi de second ordre représentée par l'équation suivante :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{(^*\text{OH},S)} [^*\text{OH}] [S] \quad (\text{V.1})$$

[S] : La concentration du polluant

$k_{(^*\text{OH},S)}$: La constante de réaction entre les radicaux $^*\text{OH}$ et le polluant

Par ailleurs, étant donné que les radicaux hydroxyles sont lentement générés et rapidement consommés par les composés organiques ainsi que les sous-produits formés [345,346], la concentration en $^*\text{OH}$ est par conséquent maintenue à une valeur quasi-stationnaire dans la solution (Eq V.2), ainsi la vitesse de réaction est décrite par un modèle de pseudo-premier ordre comme le décrit l'équation V.3.

$$-\frac{d[OH^*]}{dt} = 0 \quad (\text{V.2})$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\text{app}} [S] \quad (\text{V.3})$$

L'équation V.3 peut également être écrite comme suit :

$$\text{Ln} \frac{[S]_t}{[S]_0} = -k_{\text{app}} \cdot t \quad (\text{V.4})$$

Avec: $k_{\text{app}} = k_{(^*\text{OH},S)} [^*\text{OH}]$

La constante apparente de la réaction du pseudo-premier ordre (k_{app}) peut être expérimentalement déterminée par le suivi de la décroissance du polluant S en fonction du temps. La constante de vitesse de réaction du second ordre, entre les radicaux *OH et les polluants peut être déterminée par la méthode des cinétiques compétitives en mettant en compétition la constante du polluant à déterminer ($k_{(*OH,S)}$) avec un contaminant de référence $k_{(*OH,R)}$ dont la constante cinétique est connue [347–349]. Ainsi, les équations qui permettent de déterminer $k_{(*OH,S)}$ sont les suivantes :

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{(*OH,S)} [^*OH] [S] \quad (V.1)$$

$$-\frac{d[R]}{dt} = k_{(*OH,R)} [^*OH] [R] \quad (V.5)$$

A partir des équations V.1 et V.5, on obtient l'équation suivante :

$$\text{Ln} \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_{(*OH,S)}}{k_{(*OH,R)}} \times \text{Ln} \frac{[R]_0}{[R]_t} \quad (V.6)$$

Cette méthode a été utilisée dans le cadre de cette étude pour estimer la constante de réaction entre les radicaux *OH et la Cétirizine en considérant la fluméquine (FLU) comme composé de référence puisque $k_{(*OH,FLU)}$ est connue. En effet, Selon Santoke et al. [350], la constante de vitesse du second ordre de FLU avec *OH est de l'ordre de $8,26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Ainsi, la constante de vitesse de la Cétirizine a été déterminée en traçant $\text{Ln} \frac{[CET]_0}{[CET]_t}$ en fonction de $\text{Ln} \frac{[FLU]_0}{[FLU]_t}$ (figure V.4), suivant l'équation V.7.

$$\text{Ln} \frac{[CET]_0}{[CET]_t} = \frac{k_{(*OH,CET)}}{k_{(*OH,FLU)}} \times \text{Ln} \frac{[FLU]_0}{[FLU]_t} \quad (V.7)$$

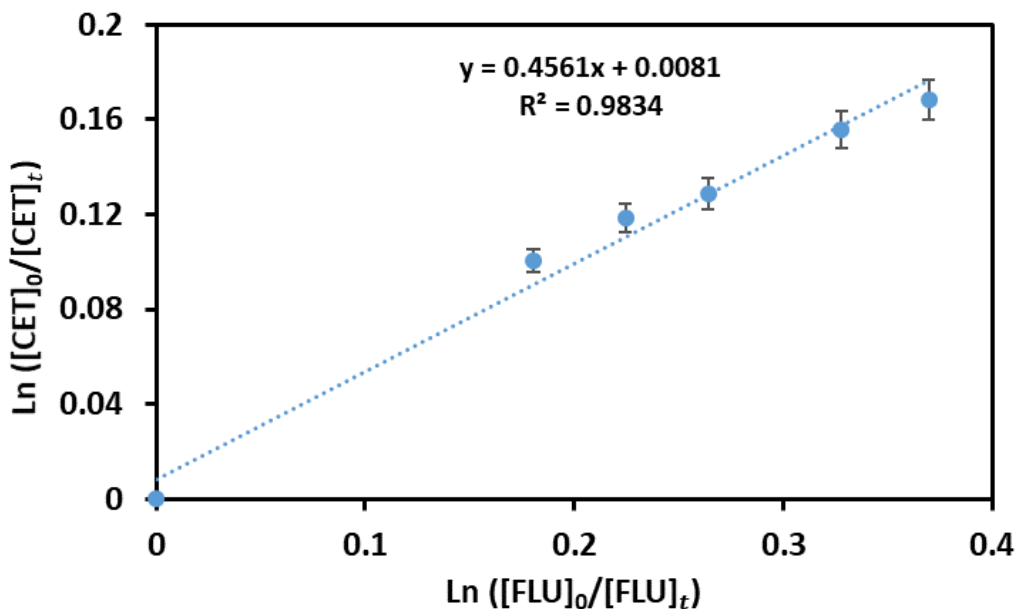


Figure V. 4 Détermination de la constante de vitesse du second ordre de la CET réagissant avec les radicaux *OH

Une valeur élevée de la constante de vitesse de la Cétirizine a été obtenue à partir de la figure V.4, qui est de $3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Cette dernière confirme d'une part que, *OH est une espèce réactive impliquée de manière considérable dans la photodégradation de la Cétirizine. D'autre part, nous constatons que la constante de vitesse de la FLU ($8,26 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) est nettement supérieure à celle obtenue dans le cas de la Cétirizine ($3,7 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), justifiant les résultats observés dans la figure V.3. En effet, le DF a présenté une meilleure efficacité de dégradation et de minéralisation avec la FLU comparativement à la CET ce qui pourrait être justifié par une plus grande réactivité de la FLU avec les radicaux *OH , sur lesquels les procédés photocatalytiques sont principalement basés.

V.4 Influence de la composition de l'eau sur la photodégradation de la Fluméquine

Outre la présence des contaminants cibles, l'eau peut également contenir divers composés à la fois organiques et inorganiques. Afin d'examiner l'influence de la composition de l'eau, nous avons procédé en premier lieu à la préparation des solutions aqueuses dans une matrice d'eau potable provenant du réseau de distribution pour la consommation humaine de la ville de Rennes (France), dont les propriétés sont présentées dans le tableau suivant.

Tableau V. 1 Propriétés de l'eau du robinet (eau de France-région de Bretagne, Mars 2019)

Paramètre	Valeur
pH	8,1
Chlore total	0,04 mg (Cl ₂) L ⁻¹
Turbidité NFU (Formazine <i>Nephelometric Unit</i>)	0,37 NFU
Fer total	39 µg L ⁻¹
Conductivité à 25°C	522 µS cm ⁻¹
Aluminium total µg L ⁻¹	30 µg L ⁻¹
Ammonium (en NH ₄ ⁺)	<0,03 mg L ⁻¹
Nitrates (en NO ₃ ⁻)	14,8 mg L ⁻¹
Nitrates (en NO ₂ ⁻)	<0,02 mg L ⁻¹

Comme le montre la figure V.5, les résultats de cette expérience ont été comparés à ceux obtenus dans l'eau ultrapure en termes de dégradation et de minéralisation au terme d'une irradiation de 330 min.

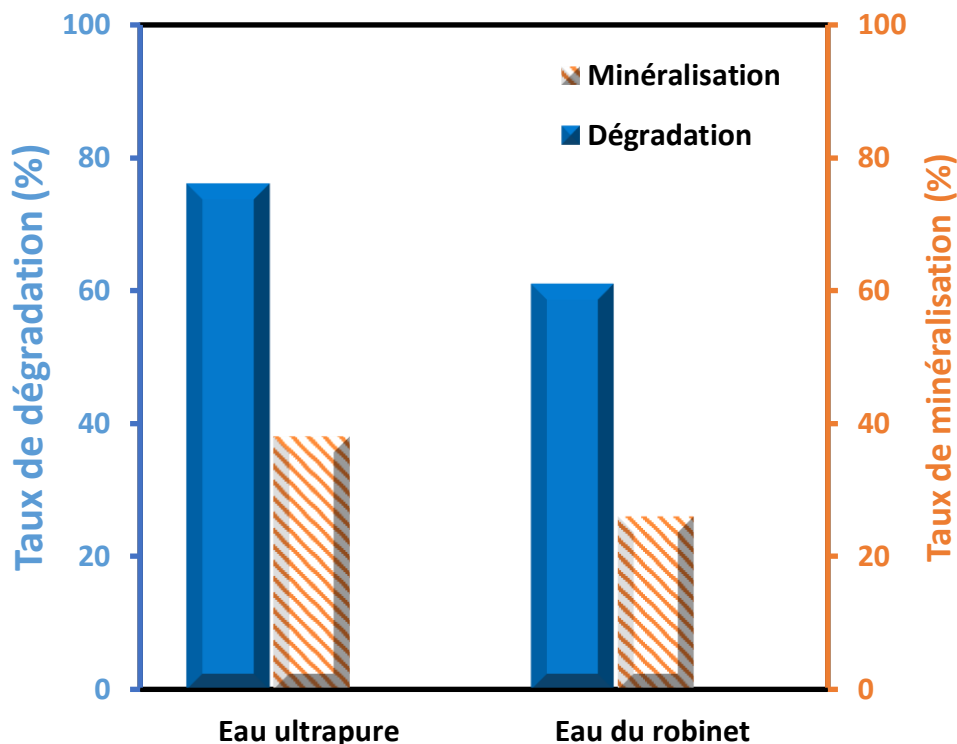


Figure V. 5 Effet de la composition de l'eau du robinet sur la dégradation de la FLU avec la configuration DF à : pH = 6,5 ; [FLU]_o = 20 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL; Temps d'irradiation = 330 min.

Les résultats observés dans la figure V.5 montrent que nous obtenons une meilleure efficacité de dégradation et de minéralisation dans l'eau ultrapure comparativement à l'eau du robinet, ce qui peut être justifié par la composition de celle-ci. En effet, plusieurs études ont porté sur l'impact négatif de la présence des ions inorganiques dans le milieu réactionnel, tels que les nitrates et les chlorures qui conduisent à la réduction de l'efficacité photocatalytique du TiO₂ [351,352]. D'autre part, Dugandžić et al., [353] ont rapporté que les composés qui présentent l'effet inhibiteur le plus significatif sont les nitrates lorsqu'ils sont présents à une concentration supérieure à 0,1 mmol L⁻¹, comme cela est le cas dans notre étude (tableau V.1). Cette inhibition pourrait être due à l'adsorption de ces éléments à la surface du catalyseur interférant avec la réaction photocatalytique [61]. Le déclin de l'efficacité du DF dans l'eau du robinet peut également être dû au rôle de piègeurs de trous et de radicaux hydroxyyles que jouent les nitrates suivant les équation V.8 et V.9 [354].



Afin de déterminer les possibilités et les limites du procédé étudié nous avons testé ses performances pour la dégradation de la FLU dans une matrice d'eau saline de type synthétique afin de nous rapprocher des conditions réelles d'une eau de mer contaminée par la FLU (ESS). Il convient de noter que l'une des sources les plus importantes de contamination des eaux marines par les composés pharmaceutiques est principalement liée à l'utilisation des antibiotiques dans l'activité de l'aquaculture marine [355,356]. Cette contamination se produit principalement par l'administration de ces substances aux poissons dont l'élevage est pratiqué en cage, les substances polluantes sont par la suite disséminées dans les écosystèmes marins [355]. La FLU étant une molécule couramment utilisée en aquaculture, elle a fréquemment été retrouvée dans le milieu marin [357]. Il nous a donc semblé intéressant de tester les performances du DF pour le traitement d'une solution synthétique qui possède la salinité de l'eau de mer [358].

Par ailleurs, nous avons également réalisé des tests de dégradation de la FLU dans un effluent hospitalier synthétique (EHS) qui mime les paramètres globaux de l'effluent du CHU de Rennes. La méthode de préparation de cette solution ainsi qu'une description de ses propriétés ont été présentées dans le tableau II.3 et II.4 du chapitre II.

Pour comparer l'efficacité du DF avec le procédé conventionnel dans des conditions similaires à celles rencontrées dans les effluents réels, nous avons réalisé des expériences sur le DF et le papier cellulosique (PC) dans les différentes matrices d'eau évoquées précédemment (EUP, ESS et EHS). La comparaison entre ces deux configurations a été établie en termes de vitesse spécifique de dégradation suivant l'équation III.1.

$$\text{Vitesse spécifique de dégradation} = \frac{\text{mg de FLU éliminée}}{\text{h} \cdot \text{Watt consommé}} \quad (\text{III.1})$$

Comme le montre la figure V.6, le DF est beaucoup plus efficace que le PC et ce pour toutes les matrices d'eau étudiées, ce qui confirme que cette technologie présente une meilleure performance comparée au procédé classique.

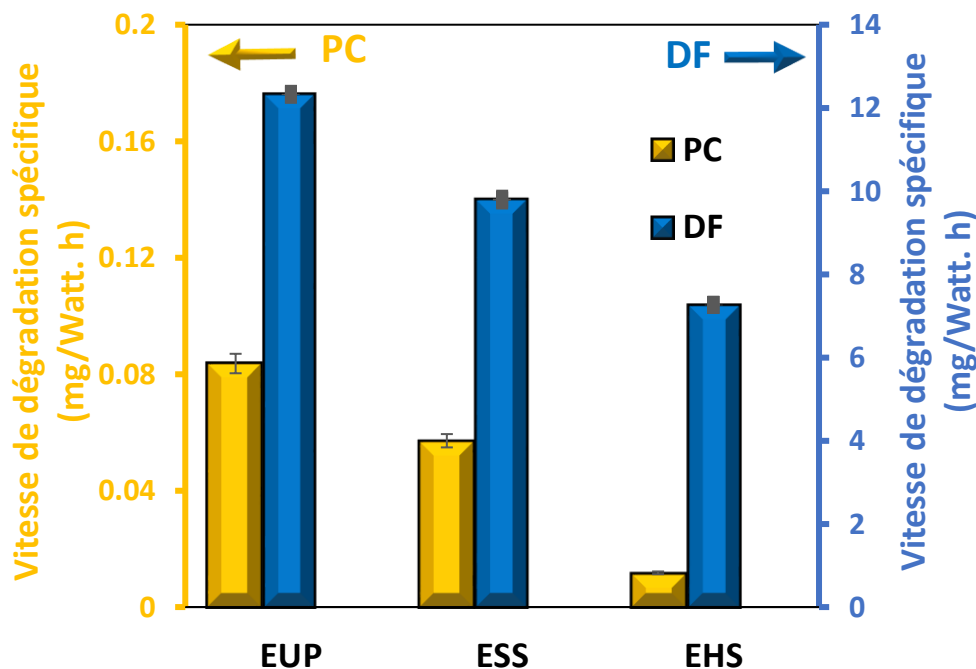


Figure V. 6 Comparaison entre le DF et le PC pour la dégradation de la FLU dans différentes matrices d'eau à : pH = 6,5 ; [FLU]_o = 10 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps d'irradiation = 20 min.

Nous constatons également que dans le cas des deux configurations (DF et PC), les vitesses les plus faibles sont obtenues dans le cas des deux matrices d'eau synthétiques (saline et celle de l'effluent hospitalier) comparativement à la vitesse obtenue avec l'eau ultrapure.

La diminution de la vitesse spécifique de dégradation dans le cas de l'eau saline synthétique pourrait être due à la présence d'ions chlorures à une concentration élevée ; ces ions peuvent agir comme des capteurs de trous ou d'espèces radicalaires destinés à la dégradation de la molécule cible [359]. Le mécanisme de piégeage par les ions chlorures est bien connu et a été proposé par Matthews et McEnvoy suivant les équations V.10 et V.11 [360].



D'autre part, la diminution de la vitesse observée dans le cas de la matrice de l'effluent hospitalier synthétique apparaît significativement plus importante comparée à l'eau saline. Cette baisse peut être due à la présence d'ions inorganiques dans cette matrice d'eau (tableau II.4). En effet, de nombreuses études ont rapporté que la présence de sels peut causer la désactivation photocatalytique du TiO_2 car ils peuvent être adsorbés à la surface de celui-ci, réduisant, par conséquent, le contact entre le polluant et le TiO_2 [361] ; leur présence peut également provoquer une diminution de la stabilité colloïdale de la solution. En effet, les ions inorganiques tels que ceux présents dans la matrice d'eau synthétique de l'effluent hospitalier à savoir, les nitrates (équation V.8 et équation V.9), les chlorures (équation V.10 et l'équation V.11), les phosphates (équation V.12) et les sulfates (équation V.13 et équation V.14) peuvent être des capteurs de trous et de radicaux hydroxyles [362,363].



Ces résultats corroborent ceux obtenus lors de l'étude des scavengers (figure IV.5) montrant la forte contribution des trous et des radicaux hydroxyles pour la dégradation de la FLU.

En effet, la figure V.6 montre une inhibition presque totale dans le cas du PC avec une diminution de 86% de la vitesse de dégradation spécifique comparée à celle obtenue dans l'eau ultrapure ; tandis que dans le cas du DF, une baisse d'uniquement 36% a été observée en comparaison à l'eau ultrapure.

Par ailleurs, il est important de souligner qu'une inhibition totale de la vitesse de la réaction photocatalytique a été enregistrée par Coulibaly et al., [271] pour la dégradation de la

Fluméquine dans une matrice d'eau ayant une composition similaire à celle de l'effluent hospitalier synthétique étudié dans le cadre de notre travail. Ces auteurs ont utilisé comme catalyseur, l'oxyde de fer (FeOx) supporté sur du textile en polyester [271].

V.5 Tests de l'aptitude du DF à la régénération (Réutilisation et Robustesse du catalyseur)

La stabilité photocatalytique du catalyseur et sa capacité de réutilisation est un facteur très important d'un point de vue économique. De ce fait, la fibre optique DF a été soumise à quatre cycles d'irradiation de 225 minutes pour l'évaluation de sa capacité de réutilisation pour la dégradation de la FLU dans des conditions opératoires identiques.

Il convient de noter qu'entre chaque cycle plusieurs expériences ont été réalisées, elles sont au nombre de six entre le premier et le deuxième cycle, treize entre le deuxième et le troisième cycle et enfin dix huit essais photocatalytiques ont été menés entre le troisième et le dernier cycle. Chacune de ces expériences dure 330 min, et est suivie d'une opération de régénération du catalyseur (DF) dans l'eau ultrapure, qui dure 90 min sous irradiation ; le DF est par la suite séché à l'air libre avant d'être réutilisé. Par ailleurs, il est à noter qu'entre le premier et le dernier cycle, nous avons effectué quarante et une expériences sur le DF, correspondant à un total d'environ douze jours consécutifs de photocatalyse.

Comme le montre la figure V.7, l'efficacité de la dégradation est restée, pour ainsi dire, inchangée tout au long de ces nombreuses expériences, ce qui signifie que cette technologie est robuste ; le photocatalyseur peut être récupéré et réutilisé sans perte significative de l'activité photocatalytique.

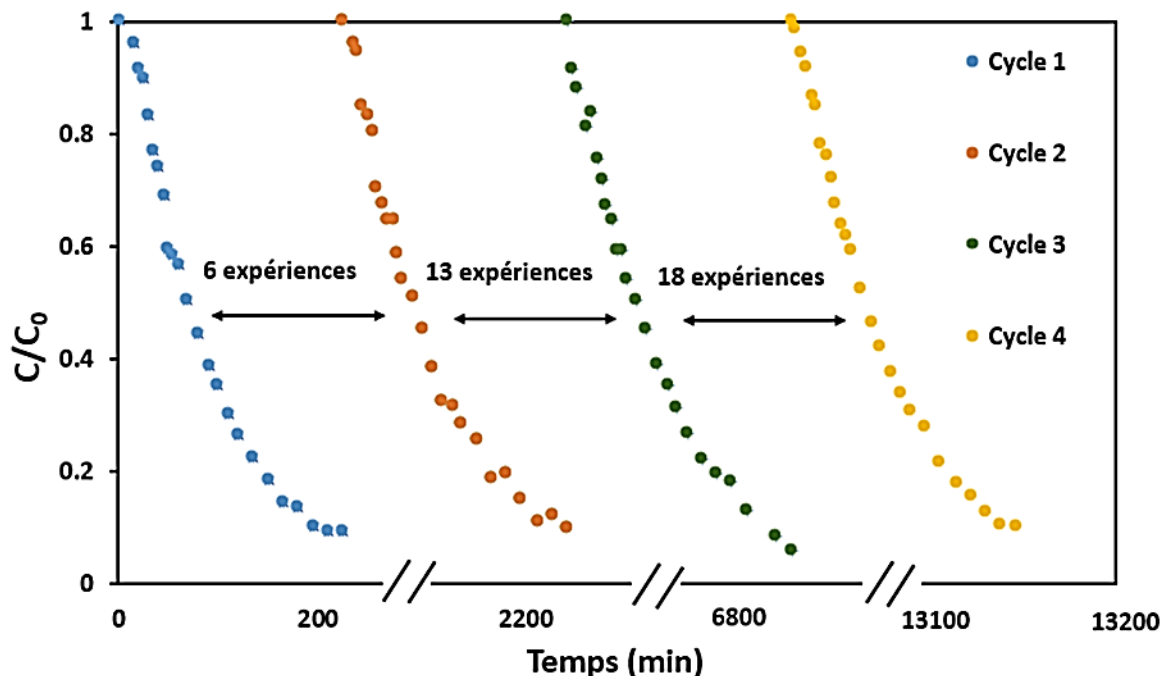


Figure V. 7 Réutilisation de la fibre optique (DF) dans le processus de dégradation de la FLU à :
pH = 6,5 ; C_0 (FLU) = 2,5 mg/L ; Volume réactionnel = 600 mL ; Temps d'irradiation = 225 min.

V.6 Etude de la faisabilité de l'extrapolation du procédé à l'échelle pilote de laboratoire

En vue de la commercialisation du procédé de photocatalyse hétérogène, la mise au point de prototypes efficaces et adaptés aux besoins actuels pour le développement de réacteurs photocatalytiques de taille pilote semble, de nos jours, avoir une importance primordiale. Cependant, les tests à l'échelle pilote de laboratoire est une étape indispensable avant d'envisager le développement de pilotes, directement sur sites pour garantir le traitement de rejets pollués.

A cet effet, suite à l'étude effectuée sur le catalyseur utilisant la lumière in-situ qui nous a permis de sélectionner la configuration la plus performante (DF) dans le réacteur batch de laboratoire, nous avons procédé au test d'une installation en pilote de laboratoire fonctionnant en continu et en utilisant une configuration DF d'une surface photocatalytique supérieure à celle étudiée précédemment à l'échelle laboratoire. L'objectif est d'évaluer les performances de cette nouvelle technologie pour la dégradation de volumes plus importants de la FLU. Cette étude est réalisée dans l'optique de répondre à une problématique proche des conditions réelles.

Il convient, par ailleurs, de rappeler que l'un des obstacles majeurs rencontrés lors de l'utilisation de dépôt de catalyseur sur la fibre optique est principalement lié à l'homogénéité de la distribution lumineuse le long de la direction axiale de la fibre [247,260,261]. Nous avons précédemment démontré que les textiles luminescents, utilisés à l'échelle laboratoire dans le cadre de notre étude, présentaient une bonne uniformité de la distribution de la lumière palliant l'une des principales limitations qui apparaissent dans ce type de photoréacteur. Afin de vérifier que cette propriété est conservée malgré l'augmentation des dimensions du tissu, nous avons réalisé préalablement aux expériences photocatalytiques, une caractérisation lumineuse sur le DF dont les dimensions sont de 80x10 cm². L'emplacement des points de mesure sont présentés dans la figure V.8.

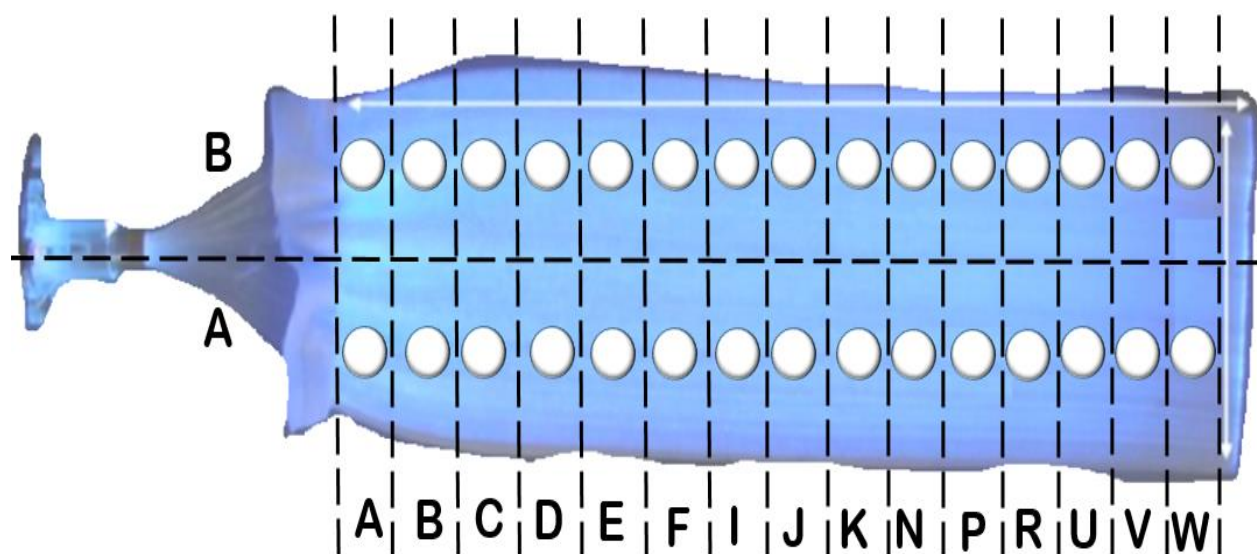


Figure V. 8 Emplacement des points de mesure de l'irradiance du textile utilisé à l'échelle pilote de laboratoire (80x10 cm²)

Le tableau V.2 regroupe les mesures d'irradiation des deux faces du média photocatalytique avant et après le dépôt du TiO₂. Ces résultats montrent que la distribution de la lumière le long du textile est relativement uniforme sur ses deux faces. Cette constatation est d'une grande importance, car elle nous a permis d'envisager la possibilité d'une application à une échelle plus grande.

Tableau V. 2 Les mesures d'irradiance des deux faces du DF (80x10 m²) avant et après dépôt du catalyseur.

	Double-face (Echelle pilote de laboratoire)							
	Avant dépôt de TiO₂				Après dépôt de TiO₂			
	Face 1		Face 2		Face 1		Face 2	
Irradiance (mW/m²)	A	B	A	B	A	B	A	B
A	2302	1849	2058	2335	1159	1219	1772	1721
J	1929	2314	2047	2673	1129	1075	1438	1736
R	2869	2470	3096	2737	2096	1548	2115	1628
W	2812	2573	3439	3191	845	1766	2888	2647
Moyenne (mW/m²)		2389		2697		1354		1993

Par ailleurs, il est à noter que la détermination des cinétiques réactionnelles, ainsi que l'effet de certains paramètres physicochimiques, est une étape primordiale pour la conception et l'optimisation des systèmes industriels. L'établissement d'une cinétique, relative à un mécanisme réactionnel, se base généralement sur l'étude de l'influence de la concentration initiale du polluant sur l'efficacité photocatalytique du catalyseur. De ce fait, nous avons réalisé des expériences photocatalytiques sur le pilote de laboratoire en vue d'examiner l'influence de ce paramètre sur l'efficacité de dégradation de la FLU en faisant varier sa concentration initiale de 2,5 à 10 mg L⁻¹, les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.9.

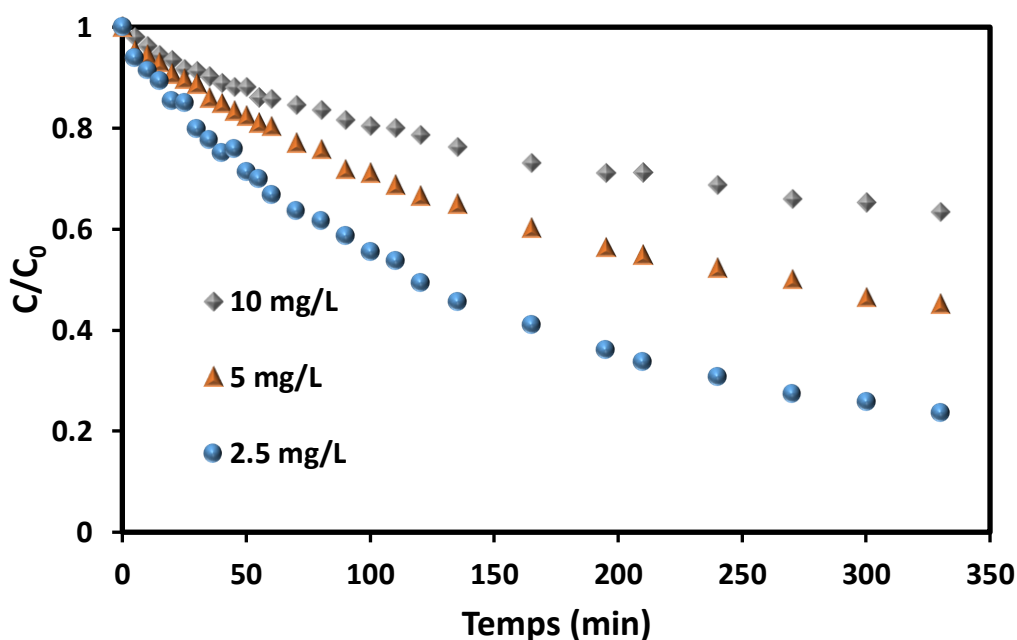


Figure V. 9 Cinétiques de dégradation de la FLU à différentes concentrations initiales.

Configuration du catalyseur : DF à l'échelle pilote de laboratoire ; à pH = 6,5 ; [FLU]₀ = 2,5 - 10 mg L⁻¹ ; Volume réactionnel = 2000 mL ; Temps d'irradiation = 330 min

La figure V.9 indique la diminution de la dégradation de la FLU avec l'augmentation de la concentration initiale en polluant. En effet, l'augmentation de la concentration en polluant entraîne la diminution de la vitesse de réaction de celle-ci. Ce qui peut s'expliquer, par la compétition entre les molécules polluantes et les sous-produits de dégradation pour la consommation des espèces radicalaires responsables de la dégradation de la molécule cible [188]. Par ailleurs, au début de la réaction, on a une réponse linéaire ce qui peut être expliqué par la

présence d'une quantité importante de matière organique. Au fil du temps d'irradiation, cette tendance devient exponentielle décroissante en raison de la diminution de la charge polluante, nous avons donc moins de matière organique dans la solution. Le meilleur taux de dégradation a été obtenu à 2,5 mg L⁻¹ de FLU avec un pourcentage de l'ordre de 75% au bout de 330 min d'irradiation.

V.7 Comparaison entre les systèmes batch et pilote de laboratoire utilisant le DF pour la dégradation de la FLU

Les photoréacteurs employés pour l'évaluation de la nouvelle configuration du média photocatalytique utilisant une source lumineuse in-situ sont au nombre de deux, puisque celle-ci a été développée pour être testée à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote pour évaluer la faisabilité de son extrapolation en augmentant ses dimensions. Les résultats obtenus dans leurs conditions de fonctionnement usuelles ont été comparées. Ces conditions font référence au volume de la solution de Fluméquine traitée, qui a été sélectionné dans la gamme de volume que chaque installation est en mesure de traiter et supposé représenter le fonctionnement normal de chacun des photoréacteurs. Un récapitulatif des propriétés du DF et des conditions opératoires adoptées à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote de laboratoire est présenté dans le tableau V.3.

Tableau V. 3 Récapitulatif des propriétés du DF et des conditions opératoires adoptées pour les deux systèmes (à l'échelle laboratoire et à l'échelle pilote de laboratoire)

	Média photocatalytique utilisé à <u>l'échelle laboratoire</u>	Média photocatalytique utilisé à <u>l'échelle pilote de laboratoire</u>
Surface catalytique (cm ²)	30x10	80x10
Type d'éclairage	In-situ	In-situ
Type de configuration	Double-face	Double-face
Volume de la solution traitée (mL)	600	2000
Débit de recirculation (m ³ /h)	5.10 ⁻³	0,65
Densité du catalyseur (g de TiO ₂ /m ²)	12	12

Intensité lumineuse (W/m^2)	2,9	3,3
---	-----	-----

La comparaison entre ces deux médias photocatalytiques a été réalisée en termes de vitesse spécifique de dégradation pour une concentration allant de 2,5 à 10 mg L^{-1} de FLU. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V.10.

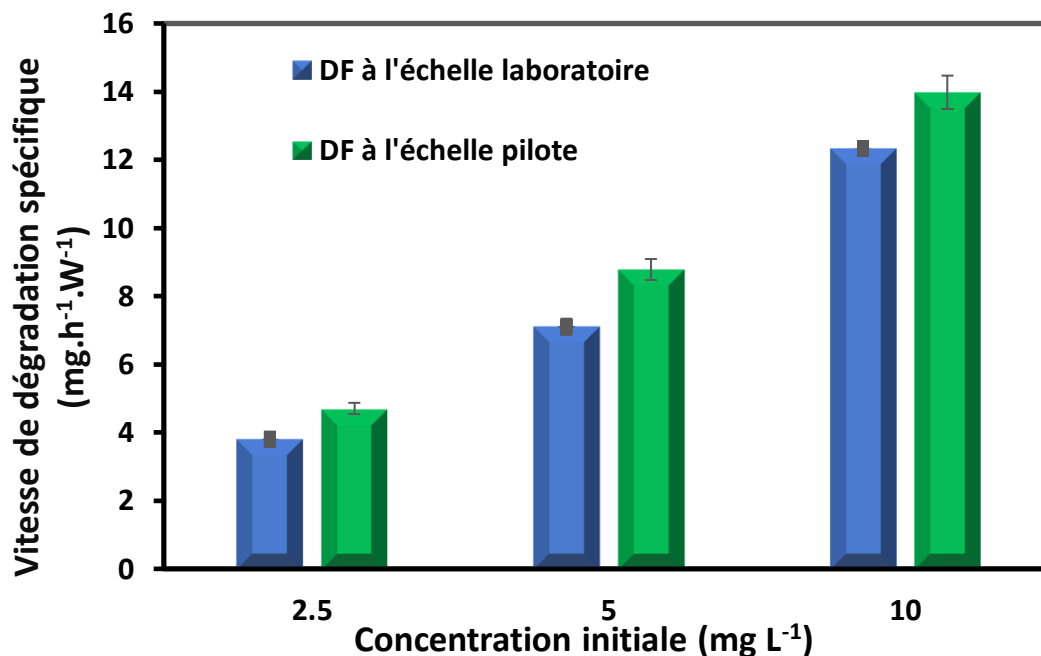


Figure V. 10 Comparaison entre les performances photocatalytiques du DF à l'échelle laboratoire et le DF à l'échelle pilote. $[\text{FLU}]_0 = 2,5$ à 10 mg L^{-1} ; temps de réaction = 20 min; pH 6,5

La figure V.10 montre que les valeurs de la vitesse de dégradation spécifique obtenues avec le système batch sont du même ordre de grandeur que celles obtenues avec le pilote. Nous observons également une meilleure vitesse lors de l'utilisation du DF à l'échelle pilote comparativement aux résultats obtenus avec le DF utilisé à l'échelle laboratoire, ce qui peut être justifié par l'augmentation du débit de recirculation de la solution entraînant une réduction des limitations liées au transfert de masse. Des études antérieures ont rapporté que le coefficient de transfert de masse augmente avec l'augmentation du débit de recirculation (diminution de la résistance au transfert de masse), ce qui a conduit, par conséquent, à une augmentation de l'efficacité photocatalytique [364,365].

➤ **Modélisation de la cinétique de dégradation de la FLU dans le système pilote**

Afin de modéliser la cinétique de dégradation de la FLU dans le système pilote, nous avons adopté la même procédure suivie pour la modélisation des résultats obtenus à l'échelle laboratoire. En effet, nous avons appliqué la forme linéaire du modèle de Langmuir-Hinshelwood (présenté par l'équation III.5) en traçant $\frac{1}{r_0}$ en fonction de $\frac{1}{C_0}$. Ce tracé est représenté dans la figure V.10.

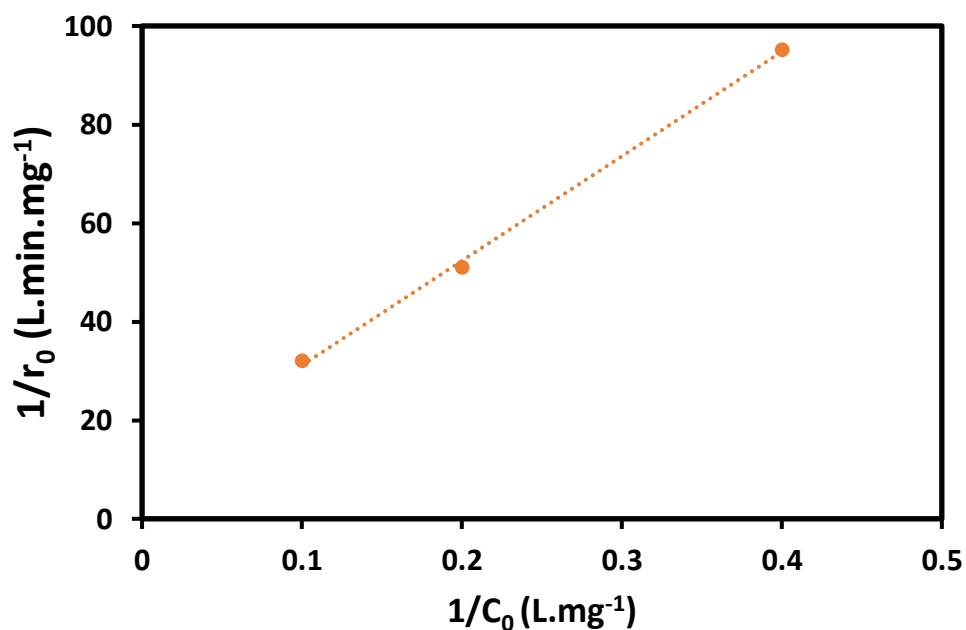


Figure V. 10 Linéarisation du modèle de Langmuir-Hinshelwood pour différentes concentrations initiales de la FLU en présence du DF à l'échelle pilote à pH = 6,5; [FLU]₀ = 2,5 à 10 mg L⁻¹; Volume réactionnel = 2000 mL; Temps de réaction = 20 min

Le tableau V.4 regroupe les constantes du modèle LH obtenues avec les deux systèmes étudiés (laboratoire et pilote).

Tableau V. 4 Les constantes du modèle LH obtenues avec le DF dans le système laboratoire et le système pilote.

	DF utilisé à l'échelle laboratoire	DF utilisé à l'échelle pilote
R ²	0,999	0,997
k _{L-H} (mg L ⁻¹ min ⁻¹)	0,14	0,11

K_L (L mg ⁻¹)	0,02	0,04
-----------------------------	------	------

Ce tableau indique que les valeurs de k_{L-H} et K_L des deux installations sont relativement proches montrant que la configuration DF a conservé ses performances photocatalytiques pour la dégradation de la FLU, malgré l'augmentation de ses dimensions (d'environ 3 fois) pour la dépollution d'une solution d'un volume qui est 3 fois plus élevé que celui traité par le DF utilisé à l'échelle laboratoire, tout en consommant une énergie relativement identique. En effet, comme le montre le tableau V.3, l'intensité lumineuse du DF dans le système laboratoire et dans le système pilote sont respectivement de l'ordre de 2,9 W/m² et 3,3 W/m².

V.8 Conclusion

Ce cinquième chapitre a principalement été consacré à l'étude de la faisabilité de l'application de la configuration DF dans des situations de fonctionnement similaires aux conditions réelles des effluents hospitaliers et des eaux salines contenant la Fluméquine. Une meilleure efficacité de dégradation a été obtenue avec le DF dans chacune de ces matrices d'eau comparativement aux résultats obtenus avec un système photocatalytique classique utilisant comme catalyseur, le TiO₂ déposé sur fibres cellulosiques. Par ailleurs, le DF a montré une capacité satisfaisante à dégrader un autre type de polluant émergent appartenant à la famille des antihistaminiques. D'autre part, les tests de réutilisation du DF nous ont permis de mettre en évidence la robustesse de cette nouvelle configuration. Cette dernière, a également été testée à l'échelle pilote de laboratoire par l'emploi d'un DF possédant des dimensions trois fois plus importantes que celles du DF utilisé à l'échelle laboratoire, afin de traiter des volumes plus élevés. Les résultats qui en découlent ont été comparés avec ceux obtenus par le système batch indiquant que les performances photocatalytiques de ce catalyseur sont maintenues à l'échelle pilote, tout comme l'uniformité de la répartition lumineuse qui a été conservée malgré l'augmentation de la taille du DF.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail réalisé dans le cadre de notre étude s'inscrit dans une démarche de développement durable pour la dégradation de polluants émergents à l'aide d'une nouvelle configuration photocatalytique. Celle-ci met en œuvre un textile qui intègre la source lumineuse dans le support photocatalytique grâce à l'utilisation de la technologie des fibres optiques, en vue de son application dans le domaine du traitement des eaux contenant des composés pharmaceutiques, notamment un antibiotique et un antihistaminique, qui ont un effet néfaste sur la vie aquatique et constituent une préoccupation environnementale.

La première partie de nos expériences a été consacrée à une étude comparative entre l'activité photocatalytique de la configuration Mono-face (MF) du textile à base de fibres optiques avec des procédés conventionnels utilisant le TiO₂ en suspension et le TiO₂ immobilisé pour la dégradation de la Fluméquine, un antibiotique qui a été sélectionnée comme molécule cible pour la réalisation de tests de photodégradation. Ces derniers ont été réalisés, dans un premier temps, dans un réacteur batch à l'échelle laboratoire. Cette étude qui a fait l'objet de la première partie des résultats est d'une grande importance, car elle nous a permis de définir les avantages que présente l'utilisation d'un procédé avec un éclairage in-situ par rapport aux procédés conventionnels qui utilisent un éclairage externe. Les différentes configurations ont été comparées en termes de vitesse spécifique de dégradation, d'efficacité de minéralisation et en termes de compacité.

Ces tests de comparaison nous ont permis de répondre à des questions très concrètes. En effet, il en ressort que la configuration Mono-face du textile lumineux représente un gain en énergie, en compacité du réacteur et en efficacité photocatalytique. En effet, le MF comporte plusieurs avantages pour la réalisation d'un photoréacteur performant qui sont liés d'une part à la morphologie du textile qui offre une grande compacité (42 m²/m³) permettant la réduction de la taille du réacteur. Celle-ci est environ 3 fois plus élevée dans le cas du système conventionnel. D'autre part, le deuxième avantage est lié à l'aspect optique du textile lumineux qui permet un contact direct entre la source de lumière et le catalyseur offrant une solution au problème que rencontrent les systèmes conventionnels lié à la distance lampe/catalyseur, qui constitue un frein au bon fonctionnement de ces procédés. L'intégration de la source lumineuse dans le support

permet également d'éviter la perte d'intensité causée par l'éloignement du catalyseur des rayons UV. A cet effet, associer la technologie de la fibre optique à celle du LED semble être une bonne alternative car en plus d'améliorer la distribution lumineuse elle rend ce procédé écoénergétique. En effet, l'intensité lumineuse du MF est de $9,3 \cdot 10^{-2}$ W et celle de la lampe utilisée dans les deux procédés conventionnels est de 30 W. Par ailleurs, la modélisation cinétique des trois systèmes a été bien traduite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood. La constante k_L obtenue avec le MF est de $0,13 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$, elle est plus élevée que celle obtenue avec le papier cellulosique, en raison d'un meilleur transfert de masse avec la configuration MF, améliorant les performances photocatalytiques par rapport aux systèmes immobilisés conventionnels.

Partant de ces conclusions très encourageantes, une étude plus approfondie a été menée sur le catalyseur utilisant la lumière in-situ visant à intensifier ses performances en utilisant une nouvelle configuration du textile lumineux pour des tests de photodégradation, qui a fait l'objet de la deuxième partie de notre étude.

Cette nouvelle configuration appelée « Double-face » nous a permis d'aboutir à une meilleure performance comparativement au MF, en termes de dégradation, de minéralisation et de consommation énergétique pour la dégradation de la Fluméquine et ce pour une même quantité de catalyseur, un nombre identique de fibres optiques et une même surface du média photocatalytique. En effet, une meilleure efficacité photocatalytique a été obtenue dans le cas du DF atteignant des taux de dégradation et de minéralisation maximums qui sont respectivement de l'ordre de 93% et 62% pour une concentration de 5 mg L^{-1} de FLU. Par ailleurs, dans les mêmes conditions opératoires, nous observons une dégradation de seulement 81% et une minéralisation de 36% dans le cas du MF, après 330 min d'irradiation. Cette amélioration est due à une optimisation de l'utilisation de la lumière par une répartition des fibres optiques sur les deux faces du tissu offrant une plus grande exposition du TiO_2 aux rayons UV et par conséquent une meilleure capacité de dégradation. Par ailleurs, la différence entre les deux configurations du textile a été vérifiée par une caractérisation lumineuse, qui a également permis de s'assurer de la bonne homogénéité de la distribution lumineuse le long du tissu.

Dans l'optique d'améliorer davantage l'efficacité du DF, nous avons procédé à l'ajout de H_2O_2 qui a amélioré la vitesse de dégradation de la Fluméquine à une concentration optimale de 6 mmol L^{-1} avec une constante apparente de l'ordre de $0,32 \text{ h}^{-1}$. Une autre étude a été menée sur l'influence de divers types d'inhibiteurs de la réaction photocatalytique mettant en évidence la contribution des radicaux $^*\text{OH}$ dans le mécanisme de dégradation. En effet, l'ajout du tert-butanol inhibe considérablement la réaction photocatalytique confirmant le rôle dominant des $^*\text{OH}$ dans le mécanisme de dégradation de la FLU avec une valeur de k_{app} de 0.084 h^{-1} .

Les résultats très prometteurs qui ont été obtenus dans cette partie ainsi que l'absence d'études antérieures sur la nouvelle configuration du textile lumineux (DF) ont motivé notre volonté d'approfondir notre étude en testant ce procédé dans des conditions opératoires différentes et à une échelle supérieure. Ces deux points ont fait l'objet de la dernière partie de nos recherches qui a été consacrée à l'examen de la faisabilité de l'application de la configuration DF dans des situations de fonctionnement similaires aux conditions réelles des effluents hospitaliers et des eaux salines contenant la Fluméquine. Une meilleure efficacité de dégradation a été obtenue avec le DF dans chacune de ces matrices d'eau comparativement aux résultats obtenus avec un système photocatalytique classique utilisant comme catalyseur, le TiO_2 déposé sur papier cellulosique. Par ailleurs, le DF a montré une capacité satisfaisante à dégrader la Cétirizine (CET), un autre type de polluant émergent appartenant à la famille des antihistaminiques. En effet, les taux de dégradation et de minéralisation de la FLU à $19,25 \mu\text{mol L}^{-1}$ sont respectivement de 93% et 62%, en revanche, en ce qui concerne la CET ces taux sont respectivement de l'ordre de 68% et 43%.

D'autre part, les tests de réutilisation du DF nous ont permis de mettre en évidence la robustesse de cette nouvelle configuration. En effet, l'efficacité de dégradation est restée inchangée tout au long de 41 expériences, correspondant à un total d'environ 12 jours consécutifs de photocatalyse ; le photocatalyseur peut être récupéré et réutilisé sans perte significative de l'activité photocatalytique. Le Double-face a également été testée à l'échelle pilote de laboratoire par l'emploi d'un DF possédant des dimensions trois fois plus importantes que celles du DF utilisé à l'échelle laboratoire, afin de traiter des volumes plus élevés. Les résultats qui en découlent ont été comparés avec ceux obtenus par le système batch indiquant que les performances photocatalytiques de ce catalyseur sont maintenues à l'échelle pilote, tout comme

l'uniformité de la répartition lumineuse qui a été conservée malgré l'augmentation de la taille du DF.

Perspectives :

Au regard de l'ensemble de ces résultats qui sont très prometteurs, nombreuses sont les perspectives qui peuvent être envisagées pour compléter ce travail, nous citons parmi elles :

L'étude consacrée à l'optimisation des performances photocatalytiques du tissu lumineux pourrait se voir compléter par différentes approches qui visent essentiellement à augmenter l'efficacité de dégradation de la Fluméquine et à aboutir à des coûts d'exploitation amoindris et ce, d'une part, par l'optimisation supplémentaire de la configuration DF et par la variation des conditions opératoires. On peut notamment évoquer :

- a. L'augmentation de la masse de catalyseur déposée en vue de l'augmentation de la vitesse de dégradation, et ce jusqu'à atteindre un plateau correspondant à une quantité critique de TiO_2 au-dessus de laquelle l'efficacité de dégradation n'est plus dépendante de ce paramètre. Ainsi, il serait crucial de connaître la masse optimale du dépôt de TiO_2 sur le tissu lumineux.
- b. Un autre aspect de l'amélioration des performances du textile lumineux peut être considéré et ce par l'augmentation de l'intensité lumineuse des LED qui nous permettrait également d'évaluer l'impact de la quantité de photons sur la dégradation de la Fluméquine.
- c. D'autres améliorations peuvent également être envisagées. Parmi elles, la réalisation de tests photocatalytiques en présence de différents débits d'air afin de déterminer le débit optimal qui nous permettrait d'augmenter l'efficacité du procédé étudié.
- d. La variation en débit de recirculation dans le cas du circuit fermé (cas du pilote de laboratoire) et la détermination d'une valeur optimale dans le but d'atteindre les performances optimales du procédé.

- e. Intensification du procédé par l'ajout d'autres entités oxydantes tel que le persulfate.

Par ailleurs, dans le cadre de cette thèse, nous avons réalisé une étude de l'influence de la concentration initiale pour chaque polluant séparément (Fluméquine et Cétirizine) qui a montré des taux de dégradation et de minéralisation satisfaisants. Il serait intéressant d'approfondir cette étude en testant l'efficacité du textile lumineux dans un mélange de ces contaminants afin d'évaluer les effets de compétition sur les performances du catalyseur.

Une identification des produits intermédiaires engendrés par le traitement photocatalytique des molécules testées nous permettrait d'acquérir une meilleure compréhension du mécanisme de dégradation de ces polluants.

Il serait également pertinent d'examiner la validité du procédé utilisant le tissu lumineux à travers une étude écotoxicologique des effluents traités contenant la Fluméquine.

Au cours de nos travaux, l'influence de la matrice d'eau qui tient compte de la présence de différents ions a été étudiée dans sa globalité. Néanmoins, il serait intéressant de compléter cette étude par la réalisation de tests qui nous permettraient de distinguer de façon individuelle l'impact de chaque ion sur le processus photocatalytique.

Une démarche de vérification de la validité du procédé appliqué sur un effluent réel issu de l'industrie pharmaceutique Algérienne pourrait susciter un grand intérêt.

Références bibliographiques

- [1] S.-Y. Lee, S.-J. Park, TiO₂ photocatalyst for water treatment applications, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 19 (2013) 1761–1769. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2013.07.012>.
- [2] J.P. Bound, N. Voulvoulis, Predicted and measured concentrations for selected pharmaceuticals in UK rivers: Implications for risk assessment, *Water Research*. 40 (2006) 2885–2892. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.05.036>.
- [3] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *Journal of Environmental Management*. 92 (2011) 2304–2347. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023>.
- [4] Y. Peng, Y. Zhang, H. Huang, C. Zhong, Flexibility induced high-performance MOF-based adsorbent for nitroimidazole antibiotics capture, *Chemical Engineering Journal*. 333 (2018) 678–685. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.138>.
- [5] C. Lavanya, R.G. Balakrishna, K. Soontarapa, M.S. Padaki, Fouling resistant functional blend membrane for removal of organic matter and heavy metal ions, *Journal of Environmental Management*. 232 (2019) 372–381. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.11.093>.
- [6] C. Noutsopoulos, D. Mamais, T. Mpouras, D. Kokkinidou, V. Samaras, K. Antoniou, M. Gioldasi, The role of activated carbon and disinfection on the removal of endocrine disrupting chemicals and non-steroidal anti-inflammatory drugs from wastewater, *Null*. 35 (2014) 698–708. <https://doi.org/10.1080/09593330.2013.846923>.
- [7] F.J. Real, J.F. Benitez, J.L. Acero, F. Casas, Comparison between chlorination and ozonation treatments for the elimination of the emerging contaminants amitriptyline hydrochloride, methyl salicylate and 2-phenoxyethanol in surface waters and secondary effluents, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 90 (2015) 1400–1407. <https://doi.org/10.1002/jctb.4441>.
- [8] J. Saien, A.R. Soleymani, Feasibility of using a slurry falling film photo-reactor for individual and hybridized AOPs, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 (2012) 1683–1688. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2012.03.014>.
- [9] D. Zhu, Q. Zhou, Action and mechanism of semiconductor photocatalysis on degradation of organic pollutants in water treatment: A review, *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. 12 (2019) 100255. <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100255>.
- [10] M. Delnavaz, B. Ayati, H. Ganjidoost, S. Sanjabi, Application of concrete surfaces as novel substrate for immobilization of TiO₂ nano powder in photocatalytic treatment of phenolic water, *J Environ Health Sci Engineer*. 13 (2015) 58. <https://doi.org/10.1186/s40201-015-0214-y>.
- [11] B.M. da Costa Filho, A.L.P. Araujo, S.P. Padrão, R.A.R. Boaventura, M.M. Dias, J.C.B. Lopes, V.J.P. Vilar, Effect of catalyst coated surface, illumination mechanism and light source in heterogeneous TiO₂ photocatalysis using a mili-photoreactor for n-decane oxidation at gas phase, *Chemical Engineering Journal*. 366 (2019) 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.02.122>.
- [12] R. Zounková, Z. Klimešová, L. Nepejchalová, K. Hilscherová, L. Bláha, Complex evaluation of ecotoxicity and genotoxicity of antimicrobials oxytetracycline and flumequine used in aquaculture, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 30 (2011) 1184–1189. <https://doi.org/10.1002/etc.486>.
- [13] F. Ma, G. Yuan, L. Meng, Y. Oda, J. Hu, Contributions of flumequine and nitroarenes to the genotoxicity of river and ground waters, *Chemosphere*. 88 (2012) 476–483. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.080>.
- [14] Y. Kashida, Y.F. Sasaki, K. Ohsawa, N. Yokohama, A. Takahashi, T. Watanabe, K. Mitsumori, Mechanistic Study on Flumequine Hepatocarcinogenicity Focusing on DNA Damage in Mice, *Toxicol Sci*. 69 (2002) 317–321. <https://doi.org/10.1093/toxsci/69.2.317>.
- [15] M. Bergheim, R. Gminski, B. Spangenberg, M. Dębiak, A. Bürkle, V. Mersch-Sundermann, K. Kümmerer, R. Gieré, Recalcitrant pharmaceuticals in the aquatic environment: a comparative screening study of their occurrence, formation of phototransformation products and their in vitro toxicity, *Environ. Chem*. 11 (2014) 431–444. <https://doi.org/10.1071/EN13218>.

- [16] E. Borowska, M. Bourgin, J. Hollender, C. Kienle, C.S. McArdell, U. von Gunten, Oxidation of cetirizine, fexofenadine and hydrochlorothiazide during ozonation: Kinetics and formation of transformation products, *Water Research*. 94 (2016) 350–362. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2016.02.020>.
- [17] A. Letullier, L. Minguez, K. Costil, M.-P. Halm-Lemeille, J.-M. Lebel, A. Serpentine, In vitro effect of five pharmaceuticals on the viability of the European abalone hemocytes, *Haliotis tuberculata*, *J Xenobiotics*. 4 (2014). <https://doi.org/10.4081/xeno.2014.4900>.
- [18] M. Teixeira, Â. Almeida, V. Calisto, V.I. Esteves, R.J. Schneider, F.J. Wrona, A.M.V.M. Soares, E. Figueira, R. Freitas, Toxic effects of the antihistamine cetirizine in mussel *Mytilus galloprovincialis*, *Water Research*. 114 (2017) 316–326. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.032>.
- [19] M.-H. Li, Acute toxicity of 30 pharmaceutically active compounds to freshwater planarians, *Dugesia japonica*, *Toxicological & Environmental Chemistry*. 95 (2013) 1157–1170. <https://doi.org/10.1080/02772248.2013.857671>.
- [20] World Water in 2025.pdf, (n.d.). <http://www.env-edu.gr/Documents/World%20Water%20in%202025.pdf> (accessed October 6, 2020).
- [21] C G. Daughton, Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy., *Environmental Health Perspectives*. 111 (2003) 757–774. <https://doi.org/10.1289/ehp.5947>.
- [22] CG. Daughton, Ternes T A, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?, *Environmental Health Perspectives*. 107 (1999) 907–938. <https://doi.org/10.1289/ehp.99107s6907>.
- [23] N. Bolong, A.F. Ismail, M.R. Salim, T. Matsuura, A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal, *Desalination*. 239 (2009) 229–246. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2008.03.020>.
- [24] Y. Luo, W. Guo, H.H. Ngo, L.D. Nghiem, F.I. Hai, J. Zhang, S. Liang, X.C. Wang, A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment, *Science of The Total Environment*. 473–474 (2014) 619–641. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2013.12.065>.
- [25] A.B.A. Boxall, The environmental side effects of medication, *EMBO Reports*. 5 (2004) 1110–1116. <https://doi.org/10.1038/sj.embor.7400307>.
- [26] C.D. Metcalfe, X.-S. Miao, B.G. Koenig, J. Struger, Distribution of acidic and neutral drugs in surface waters near sewage treatment plants in the lower Great Lakes, Canada, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 22 (2003) 2881–2889. <https://doi.org/10.1897/02-627>.
- [27] L.-H. Yang, G.-G. Ying, H.-C. Su, J.L. Stauber, M.S. Adams, M.T. Binet, Growth-inhibiting effects of 12 antibacterial agents and their mixtures on the freshwater microalga *Pseudokirchneriella subcapitata*, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 27 (2008) 1201–1208. <https://doi.org/10.1897/07-471.1>.
- [28] V.N. Binh, N. Dang, N.T.K. Anh, L.X. Ky, P.K. Thai, Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy, *Chemosphere*. 197 (2018) 438–450. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.01.061>.
- [29] X. Yi, C. Lin, E.J.L. Ong, M. Wang, Z. Zhou, Occurrence and distribution of trace levels of antibiotics in surface waters and soils driven by non-point source pollution and anthropogenic pressure, *Chemosphere*. 216 (2019) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.087>.
- [30] M. Kumar, S. Jaiswal, K.K. Sodhi, P. Shree, D.K. Singh, P.K. Agrawal, P. Shukla, Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance, *Environment International*. 124 (2019) 448–461. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2018.12.065>.
- [31] D.G.J. Larsson, Antibiotics in the environment, *Upsala Journal of Medical Sciences*. 119 (2014) 108–112. <https://doi.org/10.3109/03009734.2014.896438>.

- [32] J.O. Straub, Aquatic environmental risk assessment for human use of the old antibiotic sulfamethoxazole in Europe, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 35 (2016) 767–779. <https://doi.org/10.1002/etc.2945>.
- [33] S. Kar, K. Roy, Risk assessment for ecotoxicity of pharmaceuticals – an emerging issue, *Expert Opinion on Drug Safety*. 11 (2012) 235–274. <https://doi.org/10.1517/14740338.2012.644272>.
- [34] R. Hendricks, E.J. Pool, The effectiveness of sewage treatment processes to remove faecal pathogens and antibiotic residues, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 47 (2012) 289–297. <https://doi.org/10.1080/10934529.2012.637432>.
- [35] F.O. Agunbiade, B. Moodley, Pharmaceuticals as emerging organic contaminants in Umgeni River water system, KwaZulu-Natal, South Africa, *Environ Monit Assess*. 186 (2014) 7273–7291. <https://doi.org/10.1007/s10661-014-3926-z>.
- [36] O.J. Olaitan, C. Anyakora, T. Bamiro, A.T. Tella, Determination of pharmaceutical compounds in surface and underground water by solid phase extraction-liquid chromatography, *JECE*. 6 (2014) 20–26. <https://doi.org/10.5897/JECE2013.0312>.
- [37] Performance Evaluation of Activated Sludge Process for Treating Pharmaceutical Wastewater Contaminated With β -Lactam Antibiotics, *I Control Pollution*. 31 (2015). <https://www.icontrolpollution.com/peer-reviewed/performance-evaluation-of-activated-sludge-process-for-treating-pharmaceutical-wastewater-contaminated-with-lactam-antibiotics-65344.html> (accessed June 4, 2021).
- [38] B. Moslah, E. Hapeshi, A. Jrad, D. Fatta-Kassinou, A. Hedhili, Pharmaceuticals and illicit drugs in wastewater samples in north-eastern Tunisia, *Environ Sci Pollut Res*. 25 (2018) 18226–18241. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-8902-z>.
- [39] S.A. Errayess, A.A. Lahcen, L. Idrissi, C. Marcoaldi, S. Chiavarini, A. Amine, A sensitive method for the determination of Sulfonamides in seawater samples by Solid Phase Extraction and UV–Visible spectrophotometry, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 181 (2017) 276–285. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2017.03.061>.
- [40] P. Dzomba, M. Zaranyika, J. Kugara, T. Zhanda, Determination of oxytetracycline residues in untreated and treated drinking water in Bindura town by RP-HPLC-UV visible spectrometry after ultrasonic assisted dispersive solid phase extraction (UA-DSPE), (2014). <http://ir.buse.ac.zw:8080/xmlui/handle/11196/558> (accessed June 4, 2021).
- [41] R. Pulicharla, K. Hegde, S.K. Brar, R.Y. Surampalli, Tetracyclines metal complexation: Significance and fate of mutual existence in the environment, *Environmental Pollution*. 221 (2017) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.12.017>.
- [42] H. Gelband, P. Molly Miller, S. Pant, S. Gandra, J. Levinson, D. Barter, A. White, R. Laxminarayan, The state of the world’s antibiotics 2015, *Wound Healing Southern Africa*. 8 (2015) 30–34.
- [43] K. Kümmerer, The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges, *Journal of Environmental Management*. 90 (2009) 2354–2366. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2009.01.023>.
- [44] F.C. Cabello, Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment, *Environmental Microbiology*. 8 (2006) 1137–1144. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01054.x>.
- [45] A. Rico, K. Satapornvanit, M.M. Haque, J. Min, P.T. Nguyen, T.C. Telfer, P.J. van den Brink, Use of chemicals and biological products in Asian aquaculture and their potential environmental risks: a critical review, *Reviews in Aquaculture*. 4 (2012) 75–93. <https://doi.org/10.1111/j.1753-5131.2012.01062.x>.
- [46] Z. He, X. Cheng, G.Z. Kyzas, J. Fu, Pharmaceuticals pollution of aquaculture and its management in China, *Journal of Molecular Liquids*. 223 (2016) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.09.005>.

- [47] B.M. Marshall, S.B. Levy, Food Animals and Antimicrobials: Impacts on Human Health, *Clinical Microbiology Reviews*. 24 (2011) 718–733. <https://doi.org/10.1128/CMR.00002-11>.
- [48] J.P. Berninger, B.W. Brooks, Leveraging mammalian pharmaceutical toxicology and pharmacology data to predict chronic fish responses to pharmaceuticals, *Toxicology Letters*. 193 (2010) 69–78. <https://doi.org/10.1016/j.toxlet.2009.12.006>.
- [49] F.E.R. Simons, K.J. Simons, Histamine and H1-antihistamines: Celebrating a century of progress, *Journal of Allergy and Clinical Immunology*. 128 (2011) 1139–1150.e4. <https://doi.org/10.1016/j.jaci.2011.09.005>.
- [50] L.A. Kristofco, B.W. Brooks, Global scanning of antihistamines in the environment: Analysis of occurrence and hazards in aquatic systems, *Science of The Total Environment*. 592 (2017) 477–487. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.03.120>.
- [51] D.J. Lapworth, N. Baran, M.E. Stuart, R.S. Ward, Emerging organic contaminants in groundwater: A review of sources, fate and occurrence, *Environmental Pollution*. 163 (2012) 287–303. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2011.12.034>.
- [52] P.J. Phillips, S.G. Smith, D.W. Kolpin, S.D. Zaugg, H.T. Buxton, E.T. Furlong, K. Esposito, B. Stinson, Pharmaceutical Formulation Facilities as Sources of Opioids and Other Pharmaceuticals to Wastewater Treatment Plant Effluents, *Environ. Sci. Technol.* 44 (2010) 4910–4916. <https://doi.org/10.1021/es100356f>.
- [53] C.G. Daughton, I.S. Ruhoy, Environmental footprint of pharmaceuticals: The significance of factors beyond direct excretion to sewers, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 28 (2009) 2495–2521. <https://doi.org/10.1897/08-382.1>.
- [54] P.M. Nagarnaik, A.L. Batt, B. Boulanger, Healthcare Facility Effluents as Point Sources of Select Pharmaceuticals to Municipal Wastewater, *Water Environment Research*. 84 (2012) 339–345. <https://doi.org/10.1002/j.1554-7531.2012.tb00282.x>.
- [55] M.J.M. Bueno, M.J. Gomez, S. Herrera, M.D. Hernando, A. Agüera, A.R. Fernández-Alba, Occurrence and persistence of organic emerging contaminants and priority pollutants in five sewage treatment plants of Spain: Two years pilot survey monitoring, *Environmental Pollution*. 164 (2012) 267–273. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2012.01.038>.
- [56] I.S. Ruhoy, C.G. Daughton, Types and quantities of leftover drugs entering the environment via disposal to sewage — Revealed by coroner records, *Science of The Total Environment*. 388 (2007) 137–148. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.08.013>.
- [57] S.T. Glassmeyer, E.K. Hinchey, S.E. Boehme, C.G. Daughton, I.S. Ruhoy, O. Conerly, R.L. Daniels, L. Lauer, M. McCarthy, T.G. Nettesheim, K. Sykes, V.G. Thompson, Disposal practices for unwanted residential medications in the United States, *Environment International*. 35 (2009) 566–572. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2008.10.007>.
- [58] N.M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077–5084. <https://doi.org/10.1021/es062720x>.
- [59] S.A. Snyder, Occurrence, Treatment, and Toxicological Relevance of EDCs and Pharmaceuticals in Water, *Ozone: Science & Engineering*. 30 (2008) 65–69. <https://doi.org/10.1080/01919510701799278>.
- [60] P. Gao, Y. Ding, H. Li, I. Xagoraki, Occurrence of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment plant: Mass balance and removal processes, *Chemosphere*. 88 (2012) 17–24. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.02.017>.
- [61] W. Chen, J. Xu, S. Lu, W. Jiao, L. Wu, A.C. Chang, Fates and transport of PPCPs in soil receiving reclaimed water irrigation, *Chemosphere*. 93 (2013) 2621–2630. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.09.088>.

- [62] A. Karnjanapiboonwong, J.G. Suski, A.A. Shah, Q. Cai, A.N. Morse, T.A. Anderson, Occurrence of PPCPs at a Wastewater Treatment Plant and in Soil and Groundwater at a Land Application Site, *Water Air Soil Pollut.* 216 (2011) 257–273. <https://doi.org/10.1007/s11270-010-0532-8>.
- [63] B.G. Katz, D.W. Griffin, J.H. Davis, Groundwater quality impacts from the land application of treated municipal wastewater in a large karstic spring basin: Chemical and microbiological indicators, *Science of The Total Environment.* 407 (2009) 2872–2886. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.01.022>.
- [64] R.U. Halden, D.H. Paull, Co-Occurrence of Triclocarban and Triclosan in U.S. Water Resources, *Environ. Sci. Technol.* 39 (2005) 1420–1426. <https://doi.org/10.1021/es049071e>.
- [65] P. Phillips, A. Chalmers, Wastewater Effluent, Combined Sewer Overflows, and Other Sources of Organic Compounds to Lake Champlain¹, *JAWRA Journal of the American Water Resources Association.* 45 (2009) 45–57. <https://doi.org/10.1111/j.1752-1688.2008.00288.x>.
- [66] R.P. Deo, R.U. Halden, Pharmaceuticals in the Built and Natural Water Environment of the United States, *Water.* 5 (2013) 1346–1365. <https://doi.org/10.3390/w5031346>.
- [67] C.G. Daughton, Pharmaceuticals and the Environment (PiE): Evolution and impact of the published literature revealed by bibliometric analysis, *Science of The Total Environment.* 562 (2016) 391–426. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.03.109>.
- [68] S.T. Glassmeyer, D.W. Koplín, E.T. Furlong, M. Focazio, Environmental presence and persistence of pharmaceuticals: An overview, (2008) 3–51.
- [69] D. Calamari, E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, R. Fanelli, Strategic Survey of Therapeutic Drugs in the Rivers Po and Lambro in Northern Italy, *Environ. Sci. Technol.* 37 (2003) 1241–1248. <https://doi.org/10.1021/es020158e>.
- [70] L.H.M.L.M. Santos, A.N. Araújo, A. Fachini, A. Pena, C. Delerue-Matos, M.C.B.S.M. Montenegro, Ecotoxicological aspects related to the presence of pharmaceuticals in the aquatic environment, *Journal of Hazardous Materials.* 175 (2010) 45–95. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.100>.
- [71] E. Fabbri, S. Franzellitti, Human pharmaceuticals in the marine environment: Focus on exposure and biological effects in animal species, *Environmental Toxicology and Chemistry.* 35 (2016) 799–812. <https://doi.org/10.1002/etc.3131>.
- [72] B. Bw, F. Cm, R. Sm, W. J, T. Pk, S. Jk, S. Kr, S. M, L.P. Tw, Aquatic ecotoxicology of fluoxetine., *Toxicol Lett.* 142 (2003) 169–183. [https://doi.org/10.1016/s0378-4274\(03\)00066-3](https://doi.org/10.1016/s0378-4274(03)00066-3).
- [73] C. Barata, D.J. Baird, A.J.A. Nogueira, A.M.V.M. Soares, M.C. Riva, Toxicity of binary mixtures of metals and pyrethroid insecticides to *Daphnia magna* Straus. Implications for multi-substance risks assessment, *Aquatic Toxicology.* 78 (2006) 1–14. <https://doi.org/10.1016/j.aquatox.2006.01.013>.
- [74] M.A. Rudd, G.T. Ankley, A.B.A. Boxall, B.W. Brooks, International scientists' priorities for research on pharmaceutical and personal care products in the environment, *Integrated Environmental Assessment and Management.* 10 (2014) 576–587. <https://doi.org/10.1002/ieam.1551>.
- [75] M. Adeel, X. Song, Y. Wang, D. Francis, Y. Yang, Environmental impact of estrogens on human, animal and plant life: A critical review, *Environment International.* 99 (2017) 107–119. <https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.12.010>.
- [76] K. Fent, Fish cell lines as versatile tools in ecotoxicology: assessment of cytotoxicity, cytochrome P4501A induction potential and estrogenic activity of chemicals and environmental samples, *Toxicology in Vitro.* 15 (2001) 477–488. [https://doi.org/10.1016/S0887-2333\(01\)00053-4](https://doi.org/10.1016/S0887-2333(01)00053-4).
- [77] M. Isidori, M. Lavorgna, A. Nardelli, A. Parrella, L. Previtiera, M. Rubino, Ecotoxicity of Naproxen and Its Phototransformation Products, *The Science of the Total Environment.* 348 (2005) 93–101. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.12.068>.
- [78] J. Fick, H. Söderström, R.H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D.G.J. Larsson, Contamination of surface, ground, and drinking water from pharmaceutical production, *Environmental Toxicology and Chemistry.* 28 (2009) 2522–2527. <https://doi.org/10.1897/09-073.1>.

- [79] N. Janecko, L. Pokludova, J. Blahova, Z. Svobodova, I. Literak, Implications of fluoroquinolone contamination for the aquatic environment—A review, *Environmental Toxicology and Chemistry*. 35 (2016) 2647–2656. <https://doi.org/10.1002/etc.3552>.
- [80] J. Marchant, When antibiotics turn toxic, *Nature*. 555 (2018) 431–433. <https://doi.org/10.1038/d41586-018-03267-5>.
- [81] F.R. Ungemach, D. Müller-Bahrtdt, G. Abraham, Guidelines for prudent use of antimicrobials and their implications on antibiotic usage in veterinary medicine, *International Journal of Medical Microbiology*. 296 (2006) 33–38. <https://doi.org/10.1016/j.ijmm.2006.01.059>.
- [82] F.C. Cabello, Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment, *Environmental Microbiology*. 8 (2006) 1137–1144. <https://doi.org/10.1111/j.1462-2920.2006.01054.x>.
- [83] H. Hektoen, J.A. Berge, V. Hormazabal, M. Yndestad, Persistence of antibacterial agents in marine sediments, *Aquaculture*. 133 (1995) 175–184. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(94\)00310-K](https://doi.org/10.1016/0044-8486(94)00310-K).
- [84] Q.T. Dinh, T.A. Nguyen, E. Moreau-Guigon, F. Alliot, M.-J. Teil, M. Blanchard, M. Chevreuil, Trace-Level Determination of Oxolinic Acid and Flumequine in Soil, River Bed Sediment, and River Water Using Microwave-Assisted Extraction and High-Performance Liquid Chromatography with Fluorimetric Detection, *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 26 (2017) 247–258. <https://doi.org/10.1080/15320383.2017.1276154>.
- [85] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*. 148 (2007) 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- [86] O. Golovko, V. Kumar, G. Fedorova, T. Randak, R. Grabic, Seasonal changes in antibiotics, antidepressants/psychiatric drugs, antihistamines and lipid regulators in a wastewater treatment plant, *Chemosphere*. 111 (2014) 418–426. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2014.03.132>.
- [87] J. Kosonen, L. Kronberg, The occurrence of antihistamines in sewage waters and in recipient rivers, *Environ Sci Pollut Res*. 16 (2009) 555–564. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0144-2>.
- [88] C.M. Spencer, D. Faulds, D.H. Peters, Cetirizine, *Drugs*. 46 (1993) 1055–1080. <https://doi.org/10.2165/00003495-199346060-00008>.
- [89] S.G. Wood, B.A. John, L.F. Chasseaud, J. Yeh, M. Chung, The metabolism and pharmacokinetics of ¹⁴C-cetirizine in humans, *Annals of Allergy*. 59 (1987) 31–34.
- [90] D.M. Campoli-Richards, M.M.-T. Buckley, A. Fitton, Cetirizine, *Drugs*. 40 (1990) 762–781. <https://doi.org/10.2165/00003495-199040050-00009>.
- [91] K. Nödler, T. Licha, S. Fischer, B. Wagner, M. Sauter, A case study on the correlation of micro-contaminants and potassium in the Leine River (Germany), *Applied Geochemistry*. 26 (2011) 2172–2180. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.08.001>.
- [92] V. Calisto, A. Bahlmann, R.J. Schneider, V.I. Esteves, Application of an ELISA to the quantification of carbamazepine in ground, surface and wastewaters and validation with LC–MS/MS, *Chemosphere*. 84 (2011) 1708–1715. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.04.072>.
- [93] N. Larsson, E. Petersson, M. Rylander, J. Åke Jönsson, Continuous flow hollow fiber liquid-phase microextraction and monitoring of NSAID pharmaceuticals in a sewage treatment plant effluent, *Analytical Methods*. 1 (2009) 59–67. <https://doi.org/10.1039/B9AY00015A>.
- [94] D.G.J. Larsson, C. de Pedro, N. Paxeus, Effluent from drug manufactures contains extremely high levels of pharmaceuticals, *Journal of Hazardous Materials*. 148 (2007) 751–755. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.07.008>.
- [95] A. Bahlmann, J.J. Carvalho, M.G. Weller, U. Panne, R.J. Schneider, Immunoassays as high-throughput tools: Monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters, *Chemosphere*. 89 (2012) 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.020>.

- [96] A. Bahlmann, M.G. Weller, U. Panne, R.J. Schneider, Monitoring carbamazepine in surface and wastewaters by an immunoassay based on a monoclonal antibody, *Anal Bioanal Chem.* 395 (2009) 1809. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2958-7>.
- [97] K. Nödler, D. Voutsas, T. Licha, Polar organic micropollutants in the coastal environment of different marine systems, *Marine Pollution Bulletin.* 85 (2014) 50–59. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.06.024>.
- [98] M.J. Bebianno, S. Sroda, T. Gomes, P. Chan, E. Bonnafe, H. Budzinski, F. Geret, Proteomic changes in *Corbicula fluminea* exposed to wastewater from a psychiatric hospital, *Environ Sci Pollut Res.* 23 (2016) 5046–5055. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-5395-5>.
- [99] J. Kosonen, L. Kronberg, The occurrence of antihistamines in sewage waters and in recipient rivers, *Environ Sci Pollut Res.* 16 (2009) 555–564. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0144-2>.
- [100] C. Asada, Y. Nakamura, F. Kobayashi, Waste reduction system for production of useful materials from un-utilized bamboo using steam explosion followed by various conversion methods, *Biochemical Engineering Journal.* 23 (2005) 131–137. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2004.11.004>.
- [101] I. Abe, T. Fukuhara, S. Iwasaki, K. Yasuda, K. Nakagawa, Y. Iwata, H. Kominami, Y. Kera, Development of a high density carbonaceous adsorbent from compressed wood, *Carbon.* 39 (2001) 1485–1490. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(00\)00273-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(00)00273-6).
- [102] I. Akmeahmet Balçioğlu, M. Ötker, Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O₂ processes, *Chemosphere.* 50 (2003) 85–95. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00534-9](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00534-9).
- [103] K. Ikehata, M.G. El-Din, S.A. Snyder, Ozonation and Advanced Oxidation Treatment of Emerging Organic Pollutants in Water and Wastewater, *Ozone: Science & Engineering.* 30 (2008) 21–26. <https://doi.org/10.1080/01919510701728970>.
- [104] K. Ikehata, N.J. Naghashkar, M.G. El-Din, Degradation of Aqueous Pharmaceuticals by Ozonation and Advanced Oxidation Processes: A Review, *Ozone: Science & Engineering.* 28 (2006) 353–414. <https://doi.org/10.1080/01919510600985937>.
- [105] S. Zhuang, R. Chen, Y. Liu, J. Wang, Magnetic COFs for the adsorptive removal of diclofenac and sulfamethazine from aqueous solution: Adsorption kinetics, isotherms study and DFT calculation, *Journal of Hazardous Materials.* 385 (2020) 121596. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121596>.
- [106] R. Ahmad, Z. Ali, A.A. Khan, N.U. Rehman, Terbium extraction by functionalized surface: experimental and DFT approach, *Adsorption.* 26 (2020) 117–125. <https://doi.org/10.1007/s10450-019-00178-3>.
- [107] E. Robens, Adsorption and its applications in industry and environmental protection. A. Dabrowski (ed.). *Studies in surface science and catalysis 120 A + B*, Elsevier, Amsterdam 1999, ISBN: 0-444-82828.1, 2 Bde., zus. 2132 S. Dfl. 1200.-, *Vakuum in Forschung Und Praxis.* 11 (1999) 191–191. <https://doi.org/10.1002/vipr.19990110318>.
- [108] W.J. Thomas, B. Crittenden, 1 - The development of adsorption technology, in: W.J. Thomas, B. Crittenden (Eds.), *Adsorption Technology & Design*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 1998: pp. 1–7. <https://doi.org/10.1016/B978-075061959-2/50002-1>.
- [109] A. Avci, İ. İnci, N. Baylan, Adsorption of ciprofloxacin hydrochloride on multiwall carbon nanotube, *Journal of Molecular Structure.* 1206 (2020) 127711. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127711>.
- [110] X. Weng, G. Owens, Z. Chen, Synergetic adsorption and Fenton-like oxidation for simultaneous removal of ofloxacin and enrofloxacin using green synthesized Fe NPs, *Chemical Engineering Journal.* 382 (2020) 122871. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122871>.
- [111] Z. Zhao, B. Liang, M. Wang, Q. Yang, M. Su, S. Liang, Microporous carbon derived from hydroxyl functionalized organic network for efficient adsorption of flumequine: Adsorption mechanism and

- application potentials, *Chemical Engineering Journal*. 427 (2022) 130943. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.130943>.
- [112] Eliminer les micropolluants - SUEZ en Afrique, (n.d.). <https://www.suez-africa.com/fr/notre-offre/collectivites-locales/quel-est-votre-besoin/gestion-de-l-eau/solutions-specifiques/elimination-des-micropolluants> (accessed May 11, 2021).
- [113] H. Shemer, Y.K. Kunukcu, K.G. Linden, Degradation of the pharmaceutical Metronidazole via UV, Fenton and photo-Fenton processes, *Chemosphere*. 63 (2006) 269–276. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2005.07.029>.
- [114] Y. Gou, P. Chen, L. Yang, S. Li, L. Peng, S. Song, Y. Xu, Degradation of fluoroquinolones in homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes: A review, *Chemosphere*. 270 (2021) 129481. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129481>.
- [115] S. Xavier, R. Gandhimathi, P.V. Nidheesh, S.T. Ramesh, Comparative removal of Magenta MB from aqueous solution by homogeneous and heterogeneous photo-Fenton processes, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 12832–12841. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1054887>.
- [116] S. Giannakis, A review of the concepts, recent advances and niche applications of the (photo) Fenton process, beyond water/wastewater treatment: Surface functionalization, biomass treatment, combatting cancer and other medical uses, *Applied Catalysis B: Environmental*. 248 (2019) 309–319. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2019.02.025>.
- [117] M. Velásquez, I.P. Santander, D.R. Contreras, J. Yáñez, C. Zaror, R.A. Salazar, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla, Oxidative degradation of sulfathiazole by Fenton and photo-Fenton reactions, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 49 (2014) 661–670. <https://doi.org/10.1080/10934529.2014.865447>.
- [118] A.S. Giri, A.K. Golder, Ciprofloxacin degradation in photo-Fenton and photo-catalytic processes: Degradation mechanisms and iron chelation, *Journal of Environmental Sciences*. 80 (2019) 82–92. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2018.09.016>.
- [119] S.K. Mondal, A.K. Saha, A. Sinha, Removal of ciprofloxacin using modified advanced oxidation processes: Kinetics, pathways and process optimization, *Journal of Cleaner Production*. 171 (2018) 1203–1214. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.091>.
- [120] G. Shankaraiah, S. Poodari, D. Bhagawan, V. Himabindu, S. Vidyavathi, Degradation of antibiotic norfloxacin in aqueous solution using advanced oxidation processes (AOPs)—A comparative study, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 27804–27815. <https://doi.org/10.1080/19443994.2016.1176960>.
- [121] P. Chen, Y. Gou, J. Ni, Y. Liang, B. Yang, F. Jia, S. Song, Efficient Ofloxacin degradation with Co(II)-doped MoS₂ nano-flowers as PMS activator under visible-light irradiation, *Chemical Engineering Journal*. 401 (2020) 125978. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125978>.
- [122] N. Serpone, A.V. Emeline, S. Horikoshi, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, On the genesis of heterogeneous photocatalysis: a brief historical perspective in the period 1910 to the mid-1980s, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1121–1150. <https://doi.org/10.1039/C2PP25026H>.
- [123] N. Serpone, A.V. Emeline, Semiconductor Photocatalysis — Past, Present, and Future Outlook, *J. Phys. Chem. Lett.* 3 (2012) 673–677. <https://doi.org/10.1021/jz300071j>.
- [124] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [125] A. Fujishima, T.N. Rao, D.A. Tryk, Titanium dioxide photocatalysis, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 1 (2000) 1–21. [https://doi.org/10.1016/S1389-5567\(00\)00002-2](https://doi.org/10.1016/S1389-5567(00)00002-2).
- [126] P.A. Mandelbaum, A.E. Regazzoni, M.A. Blesa, S.A. Bilmes, Photo-Electro-Oxidation of Alcohols on Titanium Dioxide Thin Film Electrodes, *J. Phys. Chem. B*. 103 (1999) 5505–5511. <https://doi.org/10.1021/jp984812h>.

- [127] D.O. Scanlon, C.W. Dunnill, J. Buckeridge, S.A. Shevlin, A.J. Logsdail, S.M. Woodley, C.R.A. Catlow, M.J. Powell, R.G. Palgrave, I.P. Parkin, G.W. Watson, T.W. Keal, P. Sherwood, A. Walsh, A.A. Sokol, Band alignment of rutile and anatase TiO₂, *Nature Mater.* 12 (2013) 798–801. <https://doi.org/10.1038/nmat3697>.
- [128] C. Guillard, B. Kartheuser, S. Lacombe, La photocatalyse : dépollution de l'eau ou de l'air et matériaux autonettoyants : Applications en matériaux autonettoyants | Techniques de l'Ingénieur. J1270, pp.1–14., (n.d.). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/procedes-chimie-bio-agro-th2/catalyse-et-procedes-catalytiques-42325210/la-photocatalyse-depollution-de-l-eau-ou-de-l-air-et-materiaux-autonettoyants-j1270/applications-en-materiaux-autonettoyants-j1270niv10005.html> (accessed May 11, 2021).
- [129] S. Zhu, D. Wang, Photocatalysis: Basic Principles, Diverse Forms of Implementations and Emerging Scientific Opportunities, *Advanced Energy Materials.* 7 (2017) 1700841. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- [130] J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei, Mechanism of Photocatalysis, in: J. Zhang, B. Tian, L. Wang, M. Xing, J. Lei (Eds.), *Photocatalysis: Fundamentals, Materials and Applications*, Springer, Singapore, 2018: pp. 1–15. https://doi.org/10.1007/978-981-13-2113-9_1.
- [131] G. Camera-Roda, V. Augugliaro, A.G. Cardillo, V. Loddo, L. Palmisano, F. Parrino, F. Santarelli, A reaction engineering approach to kinetic analysis of photocatalytic reactions in slurry systems, *Catalysis Today.* 259 (2016) 87–96. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.05.007>.
- [132] G. Camera-Roda, V. Loddo, L. Palmisano, F. Parrino, Guidelines for the assessment of the rate law of slurry photocatalytic reactions, *Catalysis Today.* 281 (2017) 221–230. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.050>.
- [133] A.V. Emeline, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, Dogmas and Misconceptions in Heterogeneous Photocatalysis. Some Enlightened Reflections, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 18515–18521. <https://doi.org/10.1021/jp0523367>.
- [134] D.F. Ollis, Kinetics of Liquid Phase Photocatalyzed Reactions: An Illuminating Approach, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 2439–2444. <https://doi.org/10.1021/jp040236f>.
- [135] C.-H. Chiou, C.-Y. Wu, R.-S. Juang, Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO₂ process, *Chemical Engineering Journal.* 139 (2008) 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.08.002>.
- [136] A. Sobczyński, Ł. Duczmal, W. Zmudziński, Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 213 (2004) 225–230. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2003.12.006>.
- [137] J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental.* 36 (2002) 45–51. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(01\)00275-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(01)00275-2).
- [138] S. Hamid, I. Ivanova, T.H. Jeon, R. Dillert, W. Choi, D.W. Bahnemann, Photocatalytic conversion of acetate into molecular hydrogen and hydrocarbons over Pt/TiO₂: pH dependent formation of Kolbe and Hofer-Moest products, *Journal of Catalysis.* 349 (2017) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.02.033>.
- [139] Photocatalytic Hydrogen Evolution from Glycerol and Water over Nickel-Hybrid Cadmium Sulfide Quantum Dots under Visible-Light Irradiation - Wang - 2014 - ChemSusChem - Wiley Online Library, (n.d.). https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/cssc.201400028?casa_token=W1H9VRSJyCgAAAAA%3ATYOCiDeVMAEtgoElkOuqtOoXegtVxLHlqokPc2IzXo9rDHR5aqwCwzK001mGVWuloF2V7MpllabkcEEpBg (accessed September 4, 2020).

- [140] F. Loosli, P. Le Coustumer, S. Stoll, TiO₂ nanoparticles aggregation and disaggregation in presence of alginate and Suwannee River humic acids. pH and concentration effects on nanoparticle stability, *Water Research*. 47 (2013) 6052–6063. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.07.021>.
- [141] H. Zeghioud, M. Kamagate, L.S. Coulibaly, S. Rtimi, A.A. Assadi, Photocatalytic degradation of binary and ternary mixtures of antibiotics: reactive species investigation in pilot scale, *Chemical Engineering Research and Design*. 144 (2019) 300–309. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.02.015>.
- [142] F.L. Palmer, B.R. Eggins, H.M. Coleman, The effect of operational parameters on the photocatalytic degradation of humic acid, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 148 (2002) 137–143. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00083-7](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00083-7).
- [143] S. Malato, P. Fernandez-Ibanez, I. Oller, I. Polo, M.I. Maldonado, S. Miralles-Cuevas, R. Sánchez, CHAPTER 6. Process Integration. Concepts of Integration and Coupling of Photocatalysis with Other Processes, *Photocatalysis: Applications*. (2016) 157–173. <https://doi.org/10.1039/9781782627104-00157>.
- [144] K. Sornalingam, A. McDonagh, J.L. Zhou, Photodegradation of estrogenic endocrine disrupting steroidal hormones in aqueous systems: Progress and future challenges, *Sci. Total Environ*. 550 (2016) 209–224. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2016.01.086>.
- [145] Julien Gervasi, Thèse-Photocatalyse de MOPs-Julien Gervasi-Finale.pdf | Microscopie électronique à balayage | Chimie physique, Scribd. (n.d.). <https://fr.scribd.com/document/455410882/These-Photocatalyse-de-MOPs-Julien-Gervasi-Finale-pdf> (accessed May 11, 2021).
- [146] D.F. Ollis, E. Pelizzetti, N. Serpone, Photocatalyzed destruction of water contaminants, *Environ. Sci. Technol*. 25 (1991) 1522–1529. <https://doi.org/10.1021/es00021a001>.
- [147] S. Yahiat, Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : photocatalyse-biodégradation, Thèse de doctorat, Rennes 1, 2010. <https://www.theses.fr/2010REN1S014> (accessed May 11, 2021).
- [148] H. Zangeneh, A.A.L. Zinatizadeh, M. Habibi, M. Akia, M. Hasnain Isa, Photocatalytic oxidation of organic dyes and pollutants in wastewater using different modified titanium dioxides: A comparative review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 26 (2015) 1–36. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.10.043>.
- [149] D.D. Phong, J. Hur, Insight into photocatalytic degradation of dissolved organic matter in UVA/TiO₂ systems revealed by fluorescence EEM-PARAFAC, *Water Research*. 87 (2015) 119–126. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.09.019>.
- [150] J.M. De la Rosa, A.Z. Miller, J.S. Pozo-Antonio, J.A. González-Pérez, N.T. Jiménez-Morillo, A. Dionisio, Assessing the effects of UVA photocatalysis on soot-coated TiO₂-containing mortars, *Science of The Total Environment*. 605–606 (2017) 147–157. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.06.127>.
- [151] M.H. Crawford, LEDs for Solid-State Lighting: Performance Challenges and Recent Advances, *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*. 15 (2009) 1028–1040. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2009.2013476>.
- [152] Z. Wang, J. Liu, Y. Dai, W. Dong, S. Zhang, J. Chen, Dimethyl Sulfide Photocatalytic Degradation in a Light-Emitting-Diode Continuous Reactor: Kinetic and Mechanistic Study, *Ind. Eng. Chem. Res*. 50 (2011) 7977–7984. <https://doi.org/10.1021/ie200297x>.
- [153] L.H. Levine, J.T. Richards, J.L. Coutts, R. Soler, F. Maxik, R.M. Wheeler, Feasibility of Ultraviolet-Light-Emitting Diodes as an Alternative Light Source for Photocatalysis, *Journal of the Air & Waste Management Association*. 61 (2011) 932–940. <https://doi.org/10.1080/10473289.2011.596746>.

- [154] G. Scheepers, J. Visser, Detailed thermal modeling of high powered LEDs, in: 2009 25th Annual IEEE Semiconductor Thermal Measurement and Management Symposium, 2009: pp. 87–91. <https://doi.org/10.1109/STHERM.2009.4810747>.
- [155] K. Oguma, R. Kita, H. Sakai, M. Murakami, S. Takizawa, Application of UV light emitting diodes to batch and flow-through water disinfection systems, *Desalination*. 328 (2013) 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2013.08.014>.
- [156] K. Natarajan, T.S. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Photocatalytic reactor based on UV-LED/TiO₂ coated quartz tube for degradation of dyes, *Chemical Engineering Journal*. 178 (2011) 40–49. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.10.007>.
- [157] T.S. Natarajan, M. Thomas, K. Natarajan, H.C. Bajaj, R.J. Tayade, Study on UV-LED/TiO₂ process for degradation of Rhodamine B dye, *Chemical Engineering Journal*. 169 (2011) 126–134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.02.066>.
- [158] W.-Y. Wang, Y. Ku, Photocatalytic degradation of Reactive Red 22 in aqueous solution by UV-LED radiation, *Water Research*. 40 (2006) 2249–2258. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2006.04.041>.
- [159] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *Appl Water Sci*. 7 (2017) 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.
- [160] U.I. Gaya, A.H. Abdullah, Heterogeneous photocatalytic degradation of organic contaminants over titanium dioxide: A review of fundamentals, progress and problems, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*. 9 (2008) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2007.12.003>.
- [161] D.D. Dionysiou, M.T. Suidan, I. Baudin, J.-M. Laîné, Effect of hydrogen peroxide on the destruction of organic contaminants-synergism and inhibition in a continuous-mode photocatalytic reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*. 50 (2004) 259–269. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.01.022>.
- [162] W.-L. Wang, Q.-Y. Wu, N. Huang, Z.-B. Xu, M.-Y. Lee, H.-Y. Hu, Potential risks from UV/H₂O₂ oxidation and UV photocatalysis: A review of toxic, assimilable, and sensory-unpleasant transformation products, *Water Research*. 141 (2018) 109–125. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.05.005>.
- [163] V.G. Beretsou, I. Michael-Kordatou, C. Michael, D. Santoro, M. El-Halwagy, T. Jäger, H. Besselink, T. Schwartz, D. Fatta-Kassinos, A chemical, microbiological and (eco)toxicological scheme to understand the efficiency of UV-C/H₂O₂ oxidation on antibiotic-related microcontaminants in treated urban wastewater, *Science of The Total Environment*. 744 (2020) 140835. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140835>.
- [164] C. Guo, K. Wang, S. Hou, L. Wan, J. Lv, Y. Zhang, X. Qu, S. Chen, J. Xu, H₂O₂ and/or TiO₂ photocatalysis under UV irradiation for the removal of antibiotic resistant bacteria and their antibiotic resistance genes, *Journal of Hazardous Materials*. 323 (2017) 710–718. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.10.041>.
- [165] N.F.F. Moreira, C. Narciso-da-Rocha, M.I. Polo-López, L.M. Pastrana-Martínez, J.L. Faria, C.M. Manaia, P. Fernández-Ibáñez, O.C. Nunes, A.M.T. Silva, Solar treatment (H₂O₂, TiO₂-P25 and GO-TiO₂ photocatalysis, photo-Fenton) of organic micropollutants, human pathogen indicators, antibiotic resistant bacteria and related genes in urban wastewater, *Water Research*. 135 (2018) 195–206. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.01.064>.
- [166] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination*. 252 (2010) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>.

- [167] I. Epold, M. Trapido, N. Dulova, Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems, *Chemical Engineering Journal*. 279 (2015) 452–462. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.05.054>.
- [168] W. Lou, A. Kane, D. Wolbert, S. Rtimi, A.A. Assadi, Study of a photocatalytic process for removal of antibiotics from wastewater in a falling film photoreactor: Scavenger study and process intensification feasibility, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 122 (2017) 213–221. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2017.10.010>.
- [169] N. Rioja, S. Zorita, F.J. Peñas, Effect of water matrix on photocatalytic degradation and general kinetic modeling, *Applied Catalysis B: Environmental*. 180 (2016) 330–335. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.06.038>.
- [170] J. Romão, D. Barata, N. Ribeiro, P. Habibovic, H. Fernandes, G. Mul, High throughput screening of photocatalytic conversion of pharmaceutical contaminants in water, *Environmental Pollution*. 220 (2017) 1199–1207. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2016.11.015>.
- [171] T.-W. Tzeng, S.-L. Wang, C.-C. Chen, C.-C. Tan, Y.-T. Liu, T.-Y. Chen, Y.-M. Tzou, C.C. Chen, J. T. Hung, Photolysis and photocatalytic decomposition of sulfamethazine antibiotics in an aqueous solution with TiO₂, *RSC Advances*. 6 (2016) 69301–69310. <https://doi.org/10.1039/C6RA13435A>.
- [172] E. Adamek, W. Baran, A. Sobczak, Photocatalytic degradation of veterinary antibiotics: Biodegradability and antimicrobial activity of intermediates, *Process Safety and Environmental Protection*. 103 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2016.06.015>.
- [173] A. Kwiecień, J. Krzek, P. Żmudzki, U. Matoga, M. Długosz, K. Szczubiałka, M. Nowakowska, Roxithromycin degradation by acidic hydrolysis and photocatalysis, *Analytical Methods*. 6 (2014) 6414–6423. <https://doi.org/10.1039/C4AY00708E>.
- [174] R. Das, S. Sarkar, C. Bhattacharjee, Photocatalytic degradation of chlorhexidine—A chemical assessment and prediction of optimal condition by response surface methodology, *Journal of Water Process Engineering*. 2 (2014) 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2014.05.005>.
- [175] F. Martínez, M.J. López-Muñoz, J. Aguado, J.A. Melero, J. Arsuaga, A. Sotto, R. Molina, Y. Segura, M.I. Pariente, A. Revilla, L. Cerro, G. Carenas, Coupling membrane separation and photocatalytic oxidation processes for the degradation of pharmaceutical pollutants, *Water Res.* 47 (2013) 5647–5658. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.06.045>.
- [176] Retraction notice to “Differential impact of diabetes and hypertension in the brain: adverse effects in grey matter” [*Neurobiol. Dis.*, 44 (2011) 161–173, <http://dx.doi.org/10.1016/j.nbd.2011.06.005>], *Neurobiol. Dis.* 68 (2014) 229. <https://doi.org/10.1016/j.nbd.2014.05.006>.
- [177] A. Ounnar, A. Bouzaza, L. Favier, F. Bentahar, Macrolide antibiotics removal using a circulating TiO₂-coated paper photoreactor: parametric study and hydrodynamic flow characterization, *Water Sci Technol*. 73 (2016) 2627–2637. <https://doi.org/10.2166/wst.2016.096>.
- [178] H.H.-H. Lin, A.Y.-C. Lin, Photocatalytic oxidation of 5-fluorouracil and cyclophosphamide via UV/TiO₂ in an aqueous environment, *Water Research*. 48 (2014) 559–568. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2013.10.011>.
- [179] C.I. Kosma, D.A. Lambropoulou, T.A. Albanis, Comprehensive study of the antidiabetic drug metformin and its transformation product guanlyurea in Greek wastewaters, *Water Research*. 70 (2015) 436–448. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.12.010>.
- [180] C.I. Kosma, C.I. Nannou, V.I. Boti, T.A. Albanis, Psychiatric and selected metabolites in hospital and urban wastewaters: Occurrence, removal, mass loading, seasonal influence and risk assessment, *Science of The Total Environment*. 659 (2019) 1473–1483. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.421>.
- [181] R. Wielens Becker, M. Ibáñez, E. Cuervo Lumbaque, M.L. Wilde, T. Flores da Rosa, F. Hernández, C. Sirtori, Investigation of pharmaceuticals and their metabolites in Brazilian hospital wastewater by

- LC-QTOF MS screening combined with a preliminary exposure and in silico risk assessment, *Science of The Total Environment*. 699 (2020) 134218. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.134218>.
- [182] L.M. Gómez-Oliván, *Ecopharmacovigilance: Multidisciplinary Approaches to Environmental Safety of Medicines*, Springer, 2018.
- [183] J.A.L. Perini, A.L. Tonetti, C. Vidal, C.C. Montagner, R.F.P. Nogueira, Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*. 224 (2018) 761–771. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.11.021>.
- [184] G. Guney, D.T. Sponza, Comparison of biological and advanced treatment processes for ciprofloxacin removal in a raw hospital wastewater, *Null*. 37 (2016) 3151–3167. <https://doi.org/10.1080/09593330.2016.1179348>.
- [185] P. Chinnaiyan, S.G. Thampi, M. Kumar, M. Balachandran, Photocatalytic degradation of metformin and amoxicillin in synthetic hospital wastewater: effect of classical parameters, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 16 (2019) 5463–5474. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1935-0>.
- [186] M.N. Chong, B. Jin, Photocatalytic treatment of high concentration carbamazepine in synthetic hospital wastewater, *Journal of Hazardous Materials*. 199–200 (2012) 135–142. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.067>.
- [187] D.T. Sponza, P. Alicanoglu, Reuse and recovery of raw hospital wastewater containing ofloxacin after photocatalytic treatment with nano graphene oxide magnetite, *Water Science and Technology*. 77 (2017) 304–322. <https://doi.org/10.2166/wst.2017.531>.
- [188] M. Dou, J. Wang, B. Gao, C. Xu, F. Yang, Photocatalytic difference of amoxicillin and cefotaxime under visible light by mesoporous g-C₃N₄: Mechanism, degradation pathway and DFT calculation, *Chemical Engineering Journal*. 383 (2020) 123134. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123134>.
- [189] N.L. Minh Tri, J. Kim, B.L. Giang, T.M. Al Tahtamouni, P.T. Huong, C. Lee, N.M. Viet, D. Quang Trung, Ag-doped graphitic carbon nitride photocatalyst with remarkably enhanced photocatalytic activity towards antibiotic in hospital wastewater under solar light, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 80 (2019) 597–605. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.08.037>.
- [190] W.S. Koe, J.W. Lee, W.C. Chong, Y.L. Pang, L.C. Sim, An overview of photocatalytic degradation: photocatalysts, mechanisms, and development of photocatalytic membrane, *Environ Sci Pollut Res*. 27 (2020) 2522–2565. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-07193-5>.
- [191] R.L. Pozzo, J.L. Giombi, M.A. Baltanás, A.E. Cassano, The performance in a fluidized bed reactor of photocatalysts immobilized onto inert supports, *Catalysis Today*. 62 (2000) 175–187. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00419-3](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00419-3).
- [192] M. Subramanian, A. Kannan, Photocatalytic degradation of phenol in a rotating annular reactor, *Chemical Engineering Science*. 65 (2010) 2727–2740. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2010.01.004>.
- [193] M. Hassan, Y. Zhao, B. Xie, Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, *Chemical Engineering Journal*. 285 (2016) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.093>.
- [194] G. Palmisano, V. Loddo, V. Augugliaro, M. Bellardita, G. Camera Roda, F. Parrino, Validation of a two-dimensional modeling of an externally irradiated slurry photoreactor, *Chemical Engineering Journal*. 262 (2015) 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.10.013>.
- [195] G. Puma, P. Yue, The Modeling of a Fountain Photocatalytic Reactor with a Parabolic Profile, *Chemical Engineering Science*. 56 (2001) 721–726. [https://doi.org/10.1016/S0009-2509\(00\)00281-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2509(00)00281-5).
- [196] J.G. Sczechowski, C.A. Koval, R.D. Noble, A Taylor vortex reactor for heterogeneous photocatalysis, *Chemical Engineering Science*. 50 (1995) 3163–3173. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(95\)00176-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(95)00176-6).

- [197] P.K. Dutta, A.K. Ray, Experimental investigation of Taylor vortex photocatalytic reactor for water purification, *Chemical Engineering Science*. 59 (2004) 5249–5259. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.07.091>.
- [198] H. Zeghioud, N. Khellaf, A. Amrane, H. Djelal, M. Bouhelassa, A.A. Assadi, S. Rtimi, Combining photocatalytic process and biological treatment for Reactive Green 12 degradation: optimization, mineralization, and phytotoxicity with seed germination, *Environ Sci Pollut Res*. (2020). <https://doi.org/10.1007/s11356-020-11282-1>.
- [199] W.J. Koros, Y.H. Ma, T. Shimidzu, Terminology for membranes and membrane processes (IUPAC Recommendations 1996), *Pure and Applied Chemistry*. 68 (1996) 1479–1489. <https://doi.org/10.1351/pac199668071479>.
- [200] V. Loddo, V. Augugliaro, L. Palmisano, Photocatalytic membrane reactors: case studies and perspectives, *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*. 4 (2009) 380–384. <https://doi.org/10.1002/apj.254>.
- [201] M.N. Kajama, H. Shehu, E. Okon, I. Orakwe, E. Gobina, VOC oxidation in excess of oxygen using flow-through catalytic membrane reactor, *International Journal of Hydrogen Energy*. 41 (2016) 16529–16534. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.04.164>.
- [202] R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review, *Catalysis Today*. 281 (2017) 144–164. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>.
- [203] R. Molinari, L. Palmisano, E. Drioli, M. Schiavello, Studies on various reactor configurations for coupling photocatalysis and membrane processes in water purification, *Journal of Membrane Science*. 206 (2002) 399–415. [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(01\)00785-2](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(01)00785-2).
- [204] P. Wang, T.-T. Lim, Membrane vis-LED photoreactor for simultaneous penicillin G degradation and TiO₂ separation, *Water Research*. 46 (2012) 1825–1837. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2011.12.057>.
- [205] D. Darowna, S. Grondzewska, A.W. Morawski, S. Mozia, Removal of non-steroidal anti-inflammatory drugs from primary and secondary effluents in a photocatalytic membrane reactor, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 89 (2014) 1265–1273. <https://doi.org/10.1002/jctb.4386>.
- [206] S. Mozia, A.W. Morawski, The performance of a hybrid photocatalysis–MD system for the treatment of tap water contaminated with ibuprofen, *Catalysis Today*. 193 (2012) 213–220. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.03.016>.
- [207] Y. Abdel-Maksoud, E. Imam, A. Ramadan, TiO₂ Solar Photocatalytic Reactor Systems: Selection of Reactor Design for Scale-up and Commercialization—Analytical Review, *Catalysts*. 6 (2016) 138. <https://doi.org/10.3390/catal6090138>.
- [208] D.J. Alpert, J.L. Sprung, J.E. Pacheco, M.R. Prairie, H.E. Reilly, T.A. Milne, M.R. Nimlos, Sandia National Laboratories' work in solar detoxification of hazardous wastes, *Solar Energy Materials*. 24 (1991) 594–607. [https://doi.org/10.1016/0165-1633\(91\)90093-Z](https://doi.org/10.1016/0165-1633(91)90093-Z).
- [209] D. Bockelmann, D. Weichgrebe, R. Goslich, D. Bahnemann, Concentrating versus non-concentrating reactors for solar water detoxification, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 38 (1995) 441–451. [https://doi.org/10.1016/0927-0248\(95\)00005-4](https://doi.org/10.1016/0927-0248(95)00005-4).
- [210] R.J. Braham, A.T. Harris, Review of Major Design and Scale-up Considerations for Solar Photocatalytic Reactors, *Ind. Eng. Chem. Res*. 48 (2009) 8890–8905. <https://doi.org/10.1021/ie900859z>.
- [211] E.L. Cates, Photocatalytic Water Treatment: So Where Are We Going with This?, *Environ. Sci. Technol*. 51 (2017) 757–758. <https://doi.org/10.1021/acs.est.6b06035>.

- [212] K. Hofstadler, Rupert. Bauer, S. Novalic, G. Heisler, New Reactor Design for Photocatalytic Wastewater Treatment with TiO₂ Immobilized on Fused-Silica Glass Fibers: Photomineralization of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 28 (1994) 670–674. <https://doi.org/10.1021/es00053a021>.
- [213] L. Ling, H. Tugaoen, J. Brame, S. Sinha, C. Li, J. Schoepf, K. Hristovski, J.-H. Kim, C. Shang, P. Westerhoff, Coupling Light Emitting Diodes with Photocatalyst-Coated Optical Fibers Improves Quantum Yield of Pollutant Oxidation, *Environ. Sci. Technol.* 51 (2017) 13319–13326. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03454>.
- [214] H. O’Neal Tugaoen, S. Garcia-Segura, K. Hristovski, P. Westerhoff, Compact light-emitting diode optical fiber immobilized TiO₂ reactor for photocatalytic water treatment, *Science of The Total Environment.* 613–614 (2018) 1331–1338. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.242>.
- [215] S. Mozia, Photocatalytic membrane reactors (PMRs) in water and wastewater treatment. A review, *Separation and Purification Technology.* 73 (2010) 71–91. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.021>.
- [216] C. Casado, R. Timmers, A. Sergejevs, C.T. Clarke, D.W.E. Allsopp, C.R. Bowen, R. van Grieken, J. Marugán, Design and validation of a LED-based high intensity photocatalytic reactor for quantifying activity measurements, *Chemical Engineering Journal.* 327 (2017) 1043–1055. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.06.167>.
- [217] M. Martín-Sómer, C. Pablos, R. van Grieken, J. Marugán, Influence of light distribution on the performance of photocatalytic reactors: LED vs mercury lamps, *Applied Catalysis B: Environmental.* 215 (2017) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.05.048>.
- [218] S. Horikoshi, N. Serpone, Can the photocatalyst TiO₂ be incorporated into a wastewater treatment method? Background and prospects, *Catalysis Today.* 340 (2020) 334–346. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.10.020>.
- [219] J. Blanco, S. Malato, P. Fernández, A. Vidal, A. Morales, P. Trincado, J.C. Oliveira, C. Minero, M. Musci, C. Casalle, M. Brunotte, S. Tratzky, N. Dischinger, K.-H. Funken, C. Sattler, M. Vincent, M. Collares-Pereira, J.F. Mendes, C.M. Rangel, Compound parabolic concentrator technology development to commercial solar detoxification applications, *Solar Energy.* 67 (1999) 317–330. [https://doi.org/10.1016/S0038-092X\(00\)00078-5](https://doi.org/10.1016/S0038-092X(00)00078-5).
- [220] O. Sacco, V. Vaiano, D. Sannino, Main parameters influencing the design of photocatalytic reactors for wastewater treatment: a mini review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* 95 (2020) 2608–2618. <https://doi.org/10.1002/jctb.6488>.
- [221] B.M. da Costa Filho, V.J.P. Vilar, Strategies for the intensification of photocatalytic oxidation processes towards air streams decontamination: A review, *Chemical Engineering Journal.* 391 (2020) 123531. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123531>.
- [222] J.C. Espíndola, V.J.P. Vilar, Innovative light-driven chemical/catalytic reactors towards contaminants of emerging concern mitigation: A review, *Chemical Engineering Journal.* 394 (2020) 124865. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.124865>.
- [223] A.O. Ibhadon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications, *Catalysts.* 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [224] T. Van Gerven, G. Mul, J. Moulijn, A. Stankiewicz, A review of intensification of photocatalytic processes, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification.* 46 (2007) 781–789. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2007.05.012>.
- [225] D. Heggo, S. Ookawara, Multiphase photocatalytic microreactors, *Chemical Engineering Science.* 169 (2017) 67–77. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.01.019>.
- [226] St. Walter, St. Malmberg, B. Schmidt, M.A. Liauw, Mass transfer limitations in microchannel reactors, *Catalysis Today.* 110 (2005) 15–25. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2005.09.019>.

- [227] J.M. Ponce-Ortega, M.M. Al-Thubaiti, M.M. El-Halwagi, Process intensification: New understanding and systematic approach, *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*. 53 (2012) 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.12.010>.
- [228] Memoire Online - Etude d'une liaison de transmission par fibre optique et simulation d'un résonateur optique en anneau - Kafte Djogoo Kungwa, Memoire Online. (n.d.). <https://www.memoireonline.com/01/17/9518/Etude-d-une-liaison-de-transmission-par-fibre-optique-et-simulation-d-un-resonateur-optique.html> (accessed May 11, 2021).
- [229] J.A. Buck, *Fundamentals of Optical Fibers*, John Wiley & Sons, 2004.
- [230] N.D. Orf, O. Shapira, F. Sorin, S. Danto, M.A. Baldo, J.D. Joannopoulos, Y. Fink, Fiber draw synthesis, *PNAS*. 108 (2011) 4743–4747. <https://doi.org/10.1073/pnas.1101160108>.
- [231] P. Stajanca, I. Topolniak, S. Pötschke, K. Krebber, Solution-mediated cladding doping of commercial polymer optical fibers, *Optical Fiber Technology*. 41 (2018) 227–234. <https://doi.org/10.1016/j.yofte.2018.02.008>.
- [232] A.G. Leal Junior, A. Frizzera, M.J. Pontes, Analytical model for a polymer optical fiber under dynamic bending, *Optics & Laser Technology*. 93 (2017) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2017.02.009>.
- [233] L.F. Mollenauer, J.P. Gordon, *Solitons in Optical Fibers: Fundamentals and Applications*, Elsevier, 2006.
- [234] S. Addanki, I.S. Amiri, P. Yupapin, Review of optical fibers-introduction and applications in fiber lasers, *Results in Physics*. 10 (2018) 743–750. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.07.028>.
- [235] A. Fujishima, K. Honda, Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode, *Nature*. 238 (1972) 37–38. <https://doi.org/10.1038/238037a0>.
- [236] Understanding TiO₂ Photocatalysis: Mechanisms and Materials | Chemical Reviews, (n.d.). https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/cr5001892?casa_token=ME7sSQwOhhUAAAAA:iSeGb77EDxT ai5KKr74Az5thz7Jjk41hmmzMI BDVwhpo__gjpgmZ6npB183DJD8kfymlxDrDv8Q0M7C_ (accessed September 30, 2020).
- [237] C. McCullagh, N. Skillen, M. Adams, P.K.J. Robertson, Photocatalytic reactors for environmental remediation: a review, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 86 (2011) 1002–1017. <https://doi.org/10.1002/jctb.2650>.
- [238] M.A. Lazar, S. Varghese, S.S. Nair, Photocatalytic Water Treatment by Titanium Dioxide: Recent Updates, *Catalysts*. 2 (2012) 572–601. <https://doi.org/10.3390/catal2040572>.
- [239] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, Lamp emission and quartz sleeve modelling in slurry photocatalytic reactors, *Chemical Engineering Science*. 111 (2014) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.023>.
- [240] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*. 2 (2013) 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- [241] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, C. Pablos, Comparison of the photocatalytic disinfection of E. coli suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, *Catalysis Today*. 144 (2009) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.017>.
- [242] H.O. Stancl, K. Hristovski, P. Westerhoff, Hexavalent Chromium Removal Using UV-TiO₂/Ceramic Membrane Reactor, *Environmental Engineering Science*. 32 (2015) 676–683. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0507>.
- [243] P. Westerhoff, P. Alvarez, Q. Li, J. Gardea-Torresdey, J. Zimmerman, Overcoming implementation barriers for nanotechnology in drinking water treatment, *Environmental Science: Nano*. 3 (2016) 1241–1253. <https://doi.org/10.1039/C6EN00183A>.

- [244] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, P. Martínez, C. Pablos, Photocatalytic inactivation of bacteria in water using suspended and immobilized silver-TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*. 93 (2009) 112–118. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.09.019>.
- [245] R.E. Marinangeli, D.F. Ollis, Photo-assisted heterogeneous catalysis with optical fibers. Part III: Photoelectrodes, *AIChE Journal*. 28 (1982) 945–955. <https://doi.org/10.1002/aic.690280609>.
- [246] I. Barton, V. Matejec, J. Matousek, Photocatalytic activity of nanostructured TiO₂ coating on glass slides and optical fibers for methylene blue or methyl orange decomposition under different light excitation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 317 (2016) 72–80. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.11.009>.
- [247] N.J. Peill, M.R. Hoffmann, Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2806–2812. <https://doi.org/10.1021/es960047d>.
- [248] J. Xu, Y. Ao, D. Fu, J. Lin, Y. Lin, X. Shen, C. Yuan, Z. Yin, Photocatalytic activity on TiO₂-coated side-glowing optical fiber reactor under solar light, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 199 (2008) 165–169. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2008.05.019>.
- [249] P.E. Ciddor, Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared, *Appl. Opt.*, AO. 35 (1996) 1566–1573. <https://doi.org/10.1364/AO.35.001566>.
- [250] G.M. Hale, M.R. Querry, Optical Constants of Water in the 200-nm to 200- μ m Wavelength Region, *Appl. Opt.*, AO. 12 (1973) 555–563. <https://doi.org/10.1364/AO.12.000555>.
- [251] W. Choi, J.Y. Ko, H. Park, J.S. Chung, Investigation on TiO₂-coated optical fibers for gas-phase photocatalytic oxidation of acetone, *Applied Catalysis B: Environmental*. 31 (2001) 209–220. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(00\)00281-2](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(00)00281-2).
- [252] R.-D. Sun, A. Nakajima, I. Watanabe, T. Watanabe, K. Hashimoto, TiO₂-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 136 (2000) 111–116. [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(00\)00330-0](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(00)00330-0).
- [253] N.J. Peill, M.R. Hoffmann, Development and Optimization of a TiO₂-Coated Fiber-Optic Cable Reactor: Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol, *Environ. Sci. Technol.* 29 (1995) 2974–2981. <https://doi.org/10.1021/es00012a013>.
- [254] W. Wang, Y. Ku, The light transmission and distribution in an optical fiber coated with TiO₂ particles, *Chemosphere*. 50 (2003) 999–1006. [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00641-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00641-0).
- [255] P.-A. Bourgeois, *Textile lumineux en fibres optiques pour une application photocatalytique en phase gazeuse*, These de doctorat, Lyon 1, 2011. <http://www.theses.fr/2011LYO10046> (accessed May 11, 2021).
- [256] C. Brochier, D. Malhomme, E. Deflin, *Fabric Web Having Photocatalysis-Based Pollution Control Properties*, 2008. <https://patentscope.wipo.int/search/en/detail.jsf?docId=WO2008087339> (accessed October 4, 2020).
- [257] P.-A. Bourgeois, E. Puzenat, L. Peruchon, F. Simonet, D. Chevalier, E. Deflin, C. Brochier, C. Guillard, Characterization of a new photocatalytic textile for formaldehyde removal from indoor air, *Applied Catalysis B: Environmental*. 128 (2012) 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.03.033>.
- [258] C. BROCHIER, E. DEFLIN, T. BRETING, ILLUMINATING COMPLEX - ALSTOM TRANSPORT SA, WO 2008/062141, 2008. <http://www.sumobrain.com/patents/wipo/Illuminating-complex/WO2008061789.html> (accessed September 8, 2019).
- [259] C. Indermühle, E. Puzenat, F. Dappozze, F. Simonet, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, C. Guillard, Photocatalytic activity of titania deposited on luminous textiles for water treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 361 (2018) 67–75. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.04.047>.

- [260] A. Danion, J. Disdier, C. Guillard, F. Abdelmalek, N. Jaffrezic-Renault, Characterization and study of a single-TiO₂-coated optical fiber reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*. 52 (2004) 213–223. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2004.04.005>.
- [261] A. Danion, C. Bordes, J. Disdier, J.-Y. Gauvrit, C. Guillard, P. Lantéri, N. Jaffrezic-Renault, Optimization of a single TiO₂-coated optical fiber reactor using experimental design, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 168 (2004) 161–167. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.002>.
- [262] N.J. Peill, M.R. Hoffmann, Chemical and Physical Characterization of a TiO₂-Coated Fiber Optic Cable Reactor, *Environ. Sci. Technol.* 30 (1996) 2806–2812. <https://doi.org/10.1021/es960047d>.
- [263] T.-V. Nguyen, J.C.S. Wu, Photoreduction of CO₂ in an optical-fiber photoreactor: Effects of metals addition and catalyst carrier, *Applied Catalysis A: General*. 335 (2008) 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.11.022>.
- [264] C. Indermühle, E. Puzenat, F. Simonet, L. Peruchon, C. Brochier, C. Guillard, Modelling of UV optical ageing of optical fibre fabric coated with TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*. 182 (2016) 229–235. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.037>.
- [265] W. Abou Saoud, A. Kane, P. Le Cann, A. Gerard, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, A. Bouzaza, D. Wolbert, A.A. Assadi, Innovative photocatalytic reactor for the degradation of VOCs and microorganism under simulated indoor air conditions: Cu-Ag/TiO₂-based optical fibers at a pilot scale, *Chemical Engineering Journal*. 411 (2021) 128622. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.128622>.
- [266] A. Almansba, A. Kane, N. Nasrallah, R. Maachi, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, I. Béchohra, A. Amrane, A.A. Assadi, Innovative photocatalytic luminous textiles optimized towards water treatment: Performance evaluation of photoreactors, *Chemical Engineering Journal*. 416 (2021) 129195. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.129195>.
- [267] A. Almansba, A. Kane, N. Nasrallah, J.M. Wilson, R. Maachi, L. Lamaa, L. Peruchon, C. Brochier, A. Amrane, A.A. Assadi, An engineering approach towards the design of an innovative compact photoreactor for antibiotic removal in the frame of laboratory and pilot-plant scale, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 418 (2021) 113445. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2021.113445>.
- [268] S. Álvarez-Torrellas, R.S. Ribeiro, H.T. Gomes, G. Ovejero, J. García, Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials, *Chemical Engineering Journal*. 296 (2016) 277–288. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.112>.
- [269] K. Nejati, H. Keypour, P.D.K. Nezhad, Z. Rezvani, K. Asadpour-Zeynali, Preparation and characterization of cetirizine intercalated layered double hydroxide and chitosan nanocomposites, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 53 (2015) 168–175. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2015.02.035>.
- [270] M.O. Elema, K.A. Hoff, H.G. Kristensen, Bioavailability of flumequine after oral administration to Atlantic salmon (*Salmo salar* L.), *Aquaculture*. 136 (1995) 209–219. [https://doi.org/10.1016/0044-8486\(95\)01049-1](https://doi.org/10.1016/0044-8486(95)01049-1).
- [271] G.N. Coulibaly, S. Rtimi, A.A. Assadi, K. Hanna, Nano-sized iron oxides supported on polyester textile to remove fluoroquinolones in hospital wastewater, *Environ. Sci.: Nano*. 7 (2020) 2156–2165. <https://doi.org/10.1039/D0EN00261E>.
- [272] T. Goodman, Light Emission and Photometry, in: J. Chen, W. Cranton, M. Fihn (Eds.), *Handbook of Visual Display Technology*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012: pp. 217–228. https://doi.org/10.1007/978-3-540-79567-4_19.
- [273] fp927903221007-pss-fr_ch.pdf, (n.d.). https://www.assets.lighting.philips.com/is/content/PhilipsLighting/fp927903221007-pss-fr_ch (accessed March 11, 2021).

- [274] M. Mende, D. Schwarz, C. Steinbach, R. Boldt, S. Schwarz, Simultaneous adsorption of heavy metal ions and anions from aqueous solutions on chitosan—Investigated by spectrophotometry and SEM-EDX analysis, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 510 (2016) 275–282. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.033>.
- [275] S. Barbier, Study of plasma spectrometry techniques for the analysis of complex optical spectra materials : application to rare earths elements and plastics, (2014).
- [276] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic synthesis of methane from acetic acid - new Kolbe reaction pathway, (2002). <https://doi.org/10.1021/ja00475a049>.
- [277] L. BOUVIER, J. Dussaud, P. Escaffre, P. Girard, Composition photocatalytique, EP1069950B1, 2001. <https://patents.google.com/patent/EP1069950B1/ja> (accessed November 30, 2020).
- [278] F. Thevenet, O. Guaitella, J.M. Herrmann, A. Rousseau, C. Guillard, Photocatalytic degradation of acetylene over various titanium dioxide-based photocatalysts, *Applied Catalysis B: Environmental*. 61 (2005) 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.015>.
- [279] W.A. Daoud, J.H. Xin, Y.-H. Zhang, Surface functionalization of cellulose fibers with titanium dioxide nanoparticles and their combined bactericidal activities, *Surface Science*. 599 (2005) 69–75. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2005.09.038>.
- [280] M.J. Uddin, F. Cesano, F. Bonino, S. Bordiga, G. Spoto, D. Scarano, A. Zecchina, Photoactive TiO₂ films on cellulose fibres: synthesis and characterization, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 189 (2007) 286–294. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.015>.
- [281] H.O.N. Stancl, K. Hristovski, P. Westerhoff, Hexavalent Chromium Removal Using UV-TiO₂/Ceramic Membrane Reactor, *Environmental Engineering Science*. 32 (2015) 676–683. <https://doi.org/10.1089/ees.2014.0507>.
- [282] P. Westerhoff, P. Alvarez, Q. Li, J. Gardea-Torresdey, J. Zimmerman, Overcoming implementation barriers for nanotechnology in drinking water treatment, *Environ. Sci.: Nano*. 3 (2016) 1241–1253. <https://doi.org/10.1039/C6EN00183A>.
- [283] R. van Grieken, J. Marugán, C. Sordo, C. Pablos, Comparison of the photocatalytic disinfection of *E. coli* suspensions in slurry, wall and fixed-bed reactors, *Catalysis Today*. 144 (2009) 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.11.017>.
- [284] Y. Boyjoo, M. Ang, V. Pareek, Lamp emission and quartz sleeve modelling in slurry photocatalytic reactors, *Chemical Engineering Science*. 111 (2014) 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2014.02.023>.
- [285] Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren, Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications, *Nano Energy*. 2 (2013) 1031–1045. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2013.04.002>.
- [286] A.M. Braun, M.T. Maurette, E. Oliveros, *Technologie photochimique.*, Presses Polytechniques Romandes, Lausanne, 1986.
- [287] B. Ghasemi, B. Anvaripour, S. Jorfi, N. Jaafarzadeh, Enhanced Photocatalytic Degradation and Mineralization of Furfural Using UVC/TiO₂/GAC Composite in Aqueous Solution, *International Journal of Photoenergy*. 2016 (2016) e2782607. <https://doi.org/10.1155/2016/2782607>.
- [288] S. Mohammadi-Aghdam, R. Marandi, M.E. Olya, A.A. Mehrdad Sharif, Kinetic modeling of BB41 photocatalytic treatment in a semibatch flow photoreactor using a nano composite film, *Journal of Saudi Chemical Society*. 18 (2014) 317–326. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2013.09.012>.
- [289] M. Process, *Effective Treatment Systems for Azo Dye Degradation: A Joint Venture between Physico-Chemical &*, 2014.
- [290] M. Hassan, Y. Zhao, B. Xie, Employing TiO₂ photocatalysis to deal with landfill leachate: Current status and development, *Chemical Engineering Journal*. 285 (2016) 264–275. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.093>.

- [291] R.I. Bickley, M.J. Slater, W.-J. Wang, Engineering Development of a Photocatalytic Reactor for Waste Water Treatment, *Process Safety and Environmental Protection*. 83 (2005) 205–216. <https://doi.org/10.1205/psep.04028>.
- [292] A.E. Cassano, O.M. Alfano, Reaction engineering of suspended solid heterogeneous photocatalytic reactors, *Catalysis Today*. 58 (2000) 167–197. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00251-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00251-0).
- [293] F. Khodadadian, M.W. de Boer, A. Poursaeidesfahani, J.R. van Ommen, A.I. Stankiewicz, R. Lakerveld, Design, characterization and model validation of a LED-based photocatalytic reactor for gas phase applications, *Chemical Engineering Journal*. 333 (2018) 456–466. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.108>.
- [294] F. Denny, J. Scott, G.-D. Peng, R. Amal, Channelled optical fibre photoreactor for improved air quality control, *Chemical Engineering Science*. 65 (2010) 882–889. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.038>.
- [295] Z. Xiong, Z. Lei, S. Ma, X. Chen, B. Gong, Y. Zhao, J. Zhang, C. Zheng, J.C.S. Wu, Photocatalytic CO₂ reduction over V and W codoped TiO₂ catalyst in an internal-illuminated honeycomb photoreactor under simulated sunlight irradiation, *Applied Catalysis B: Environmental*. 219 (2017) 412–424. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2017.07.078>.
- [296] K.-T. Lu, V.-H. Nguyen, Y.-H. Yu, C.-C. Yu, J.C.S. Wu, L.-M. Chang, A.Y.-C. Lin, An internal-illuminated monolith photoreactor towards efficient photocatalytic degradation of ppb-level isopropyl alcohol, *Chemical Engineering Journal*. 296 (2016) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.03.097>.
- [297] W.-K. Jo, R.J. Tayade, New Generation Energy-Efficient Light Source for Photocatalysis: LEDs for Environmental Applications, *Ind. Eng. Chem. Res.* 53 (2014) 2073–2084. <https://doi.org/10.1021/ie404176g>.
- [298] M.E. Leblebici, J. Rongé, J.A. Martens, G.D. Stefanidis, T. Van Gerven, Computational modelling of a photocatalytic UV-LED reactor with internal mass and photon transfer consideration, *Chemical Engineering Journal*. 264 (2015) 962–970. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.12.013>.
- [299] A.A. Assadi, A. Bouzaza, D. Wolbert, Study of synergetic effect by surface discharge plasma/TiO₂ combination for indoor air treatment: Sequential and continuous configurations at pilot scale, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 310 (2015) 148–154. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2015.05.007>.
- [300] G. Malekshoar, A.K. Ray, In-situ grown molybdenum sulfide on TiO₂ for dye-sensitized solar photocatalytic hydrogen generation, *Chemical Engineering Science*. 152 (2016) 35–44. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2016.05.029>.
- [301] A. Bernasson, H. Vergne, Fibre optique a éclairage lateral multi-ponctuel, EP0734502B1, 1998. <https://patents.google.com/patent/EP0734502B1/da> (accessed January 4, 2021).
- [302] J. Saien, A. Azizi, A.R. Soleymani, Optimized photocatalytic conversion of Ni(II) ions with very low titania nanoparticles at different temperatures; kinetics and energy consumption, *Separation and Purification Technology*. 134 (2014) 187–195. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.07.027>.
- [303] S.R. Cater, M.I. Stefan, J.R. Bolton, A. Safarzadeh-Amiri, UV/H₂O₂ Treatment of Methyl tert-Butyl Ether in Contaminated Waters, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 659–662. <https://doi.org/10.1021/es9905750>.
- [304] S. Lam, J. Sin, A.Z. Abdullah, A.R. Mohamed, Photocatalytic degradation of resorcinol, an endocrine disrupter, by TiO₂ and ZnO suspensions, *Environmental Technology*. 34 (2013) 1097–1106. <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.736538>.
- [305] D. Friedmann, C. Mendive, D. Bahnemann, TiO₂ for water treatment: Parameters affecting the kinetics and mechanisms of photocatalysis, *Applied Catalysis B: Environmental*. 99 (2010) 398–406. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.05.014>.

- [306] L. Lin, H. Wang, P. Xu, Immobilized TiO₂-reduced graphene oxide nanocomposites on optical fibers as high performance photocatalysts for degradation of pharmaceuticals, *Chemical Engineering Journal*. 310 (2017) 389–398. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.024>.
- [307] S. Ramasundaram, M.G. Seid, J.W. Choe, E.-J. Kim, Y.C. Chung, K. Cho, C. Lee, S.W. Hong, Highly reusable TiO₂ nanoparticle photocatalyst by direct immobilization on steel mesh via PVDF coating, electrospinning, and thermal fixation, *Chemical Engineering Journal*. 306 (2016) 344–351. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.077>.
- [308] H. Gong, W. Chu, Photodegradation of Sulfamethoxazole with a Recyclable Catalyst, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 12763–12769. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03849>.
- [309] C.-C. Yang, C.-L. Huang, T.-C. Cheng, H.-T. Lai, Inhibitory effect of salinity on the photocatalytic degradation of three sulfonamide antibiotics, *International Biodeterioration & Biodegradation*. 102 (2015) 116–125. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2015.01.015>.
- [310] S. Carbonaro, M.N. Sugihara, T.J. Strathmann, Continuous-flow photocatalytic treatment of pharmaceutical micropollutants: Activity, inhibition, and deactivation of TiO₂ photocatalysts in wastewater effluent, *Applied Catalysis B: Environmental*. 129 (2013) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.09.014>.
- [311] E. Adamek, W. Baran, J. Ziemiańska, A. Sobczak, Effect of FeCl₃ on sulfonamide removal and reduction of antimicrobial activity of wastewater in a photocatalytic process with TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*. 126 (2012) 29–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2012.06.027>.
- [312] J.R. Kim, E. Kan, Heterogeneous photocatalytic degradation of sulfamethoxazole in water using a biochar-supported TiO₂ photocatalyst, *Journal of Environmental Management*. 180 (2016) 94–101. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.05.016>.
- [313] F.J. Beltrán, F.J. Rivas, R. Montero-de-Espinosa, Catalytic ozonation of oxalic acid in an aqueous TiO₂ slurry reactor, *Applied Catalysis B: Environmental*. 39 (2002) 221–231. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(02\)00102-9](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(02)00102-9).
- [314] S.G. de Moraes, R.S. Freire, N. Durán, Degradation and toxicity reduction of textile effluent by combined photocatalytic and ozonation processes, *Chemosphere*. 40 (2000) 369–373. [https://doi.org/10.1016/s0045-6535\(99\)00239-8](https://doi.org/10.1016/s0045-6535(99)00239-8).
- [315] J.C. Espíndola, R.O. Cristóvão, S.R.F. Araújo, T. Neuparth, M.M. Santos, R. Montes, J.B. Quintana, R. Rodil, R.A.R. Boaventura, V.J.P. Vilar, An innovative photoreactor, FluHelik, to promote UVC/H₂O₂ photochemical reactions: Tertiary treatment of an urban wastewater, *Science of The Total Environment*. 667 (2019) 197–207. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.335>.
- [316] S. Krishnan, H. Rawindran, C.M. Sinnathambi, J.W. Lim, Comparison of various advanced oxidation processes used in remediation of industrial wastewater laden with recalcitrant pollutants, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 206 (2017) 012089. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/206/1/012089>.
- [317] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M.I. Maldonado, J. Blanco, W. Gernjak, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, *Catalysis Today*. 147 (2009) 1–59. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.06.018>.
- [318] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.093>.
- [319] V. Augugliaro, E. Davì, L. Palmisano, M. Schiavello, A. Sclafani, Influence of hydrogen peroxide on the kinetics of phenol photodegradation in aqueous titanium dioxide dispersion, *Applied Catalysis*. 65 (1990) 101–116. [https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81591-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81591-2).
- [320] A step forward in heterogeneous photocatalysis: Process intensification by using a static mixer as catalyst support, *Chemical Engineering Journal*. 343 (2018) 597–606. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.041>.

- [321] W. Chu, W.K. Choy, T.Y. So, The effect of solution pH and peroxide in the TiO₂-induced photocatalysis of chlorinated aniline, *Journal of Hazardous Materials*. 141 (2007) 86–91. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.06.093>.
- [322] E.S. Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, *Desalination*. 252 (2010) 46–52. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.003>.
- [323] J. Trawiński, R. Skibiński, Rapid degradation of clozapine by heterogeneous photocatalysis. Comparison with direct photolysis, kinetics, identification of transformation products and scavenger study, *Science of The Total Environment*. 665 (2019) 557–567. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.02.124>.
- [324] N. Lu, Y. Lu, F. Liu, K. Zhao, X. Yuan, Y. Zhao, Y. Li, H. Qin, J. Zhu, H₃PW₁₂O₄₀/TiO₂ catalyst-induced photodegradation of bisphenol A (BPA): Kinetics, toxicity and degradation pathways, *Chemosphere*. 91 (2013) 1266–1272. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.02.023>.
- [325] J.E. Chateauneuf, Direct measurement of the absolute kinetics of chlorine atom in carbon tetrachloride, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 442–444. <https://doi.org/10.1021/ja00157a066>.
- [326] H. Zeghioud, A.A. Assadi, N. Khellaf, H. Djelal, A. Amrane, S. Rtimi, Reactive species monitoring and their contribution for removal of textile effluent with photocatalysis under UV and visible lights: Dynamics and mechanism, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 365 (2018) 94–102. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2018.07.031>.
- [327] T. Liu, L. Wang, X. Lu, J. Fan, X. Cai, B. Gao, R. Miao, J. Wang, Y. Lv, Comparative study of the photocatalytic performance for the degradation of different dyes by ZnIn₂S₄: adsorption, active species, and pathways, *RSC Advances*. 7 (2017) 12292–12300. <https://doi.org/10.1039/C7RA00199A>.
- [328] M. Kamagate, A. Amin Assadi, T. Kone, L. Coulibaly, K. Hanna, Activation of persulfate by irradiated laterite for removal of fluoroquinolones in multi-component systems, *Journal of Hazardous Materials*. 346 (2018) 159–166. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.12.011>.
- [329] M. Anbar, P. Neta, A compilation of specific bimolecular rate constants for the reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals with inorganic and organic compounds in aqueous solution, *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 18 (1967) 493–523. [https://doi.org/10.1016/0020-708X\(67\)90115-9](https://doi.org/10.1016/0020-708X(67)90115-9).
- [330] J.E.A. Comer, 5.16 - Ionization Constants and Ionization Profiles, in: J.B. Taylor, D.J. Triggler (Eds.), *Comprehensive Medicinal Chemistry II*, Elsevier, Oxford, 2007: pp. 357–397. <https://doi.org/10.1016/B0-08-045044-X/00133-4>.
- [331] H.-G. Guo, N.-Y. Gao, W.-H. Chu, L. Li, Y.-J. Zhang, J.-S. Gu, Y.-L. Gu, Photochemical degradation of ciprofloxacin in UV and UV/H₂O₂ process: kinetics, parameters, and products, *Environ Sci Pollut Res*. 20 (2013) 3202–3213. <https://doi.org/10.1007/s11356-012-1229-x>.
- [332] Y. Qi, R. Qu, J. Liu, J. Chen, G. Al-Basher, N. Alsultan, Z. Wang, Z. Huo, Oxidation of flumequine in aqueous solution by UV-activated peroxymonosulfate: Kinetics, water matrix effects, degradation products and reaction pathways, *Chemosphere*. 237 (2019) 124484. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124484>.
- [333] H. Chen, H. Luo, Y. Lan, T. Dong, B. Hu, Y. Wang, Removal of tetracycline from aqueous solutions using polyvinylpyrrolidone (PVP-K30) modified nanoscale zero valent iron, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.04.089>.
- [334] P.K. Jjemba, Excretion and ecotoxicity of pharmaceutical and personal care products in the environment, *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 63 (2006) 113–130. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2004.11.011>.
- [335] V. Andreu, P. Vazquez-Roig, C. Blasco, Y. Picó, Determination of tetracycline residues in soil by pressurized liquid extraction and liquid chromatography tandem mass spectrometry, *Anal Bioanal Chem*. 394 (2009) 1329–1339. <https://doi.org/10.1007/s00216-009-2635-x>.

- [336] Y. Chen, K. Liu, Preparation and characterization of nitrogen-doped TiO₂/diatomite integrated photocatalytic pellet for the adsorption-degradation of tetracycline hydrochloride using visible light, *Chemical Engineering Journal*. 302 (2016) 682–696. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.05.108>.
- [337] C. Sirtori, A. Zapata, W. Gernjak, S. Malato, A. Agüera, Photolysis of flumequine: Identification of the major phototransformation products and toxicity measures, *Chemosphere*. 88 (2012) 627–634. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.03.047>.
- [338] A. Gómez-Barea, B. Leckner, A.L. Villanueva Perales, M. Campoy, Analytical solutions of sharp interface models with nth order kinetics. Application to char conversion, *Chemical Engineering Journal*. 183 (2012) 408–421. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.12.053>.
- [339] H. Yang, G. Li, T. An, Y. Gao, J. Fu, Photocatalytic degradation kinetics and mechanism of environmental pharmaceuticals in aqueous suspension of TiO₂: A case of sulfa drugs, *Catalysis Today*. 153 (2010) 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.02.068>.
- [340] D. D, R. I, F. Z, X. Np, V. D, M. D, Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis., *J Environ Manage*. 98 (2012) 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2012.01.010>.
- [341] A. Ounnar, L. Favier, A. Bouzaza, F. Bentahar, M. Trari, Kinetic study of spiramycin removal from aqueous solution using heterogeneous photocatalysis, *Kinet Catal*. 57 (2016) 200–206. <https://doi.org/10.1134/S0023158416020087>.
- [342] J. Kosonen, L. Kronberg, The occurrence of antihistamines in sewage waters and in recipient rivers, *Environ Sci Pollut Res*. 16 (2009) 555–564. <https://doi.org/10.1007/s11356-009-0144-2>.
- [343] A. Bahlmann, J.J. Carvalho, M.G. Weller, U. Panne, R.J. Schneider, Immunoassays as high-throughput tools: Monitoring spatial and temporal variations of carbamazepine, caffeine and cetirizine in surface and wastewaters, *Chemosphere*. 89 (2012) 1278–1286. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2012.05.020>.
- [344] J. Fick, H. Söderström, R.H. Lindberg, C. Phan, M. Tysklind, D.G.J. Larsson, CONTAMINATION OF SURFACE, GROUND, AND DRINKING WATER FROM PHARMACEUTICAL PRODUCTION, *Environ Toxicol Chem*. 28 (2009) 2522. <https://doi.org/10.1897/09-073.1>.
- [345] L. Ismail, A. Rifai, C. Ferronato, L. Fine, F. Jaber, J.-M. Chovelon, Towards a better understanding of the reactive species involved in the photocatalytic degradation of sulfaclozine, *Applied Catalysis B: Environmental*. 185 (2016) 88–99. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.12.008>.
- [346] S. Rtimi, J. Nestic, C. Pulgarin, R. Sanjines, M. Bensimon, J. Kiwi, Effect of surface pretreatment of TiO₂ films on interfacial processes leading to bacterial inactivation in the dark and under light irradiation, *Interface Focus*. 5 (2015) 20140046. <https://doi.org/10.1098/rsfs.2014.0046>.
- [347] J.L. Packer, J.J. Werner, D.E. Latch, K. McNeill, W.A. Arnold, Photochemical fate of pharmaceuticals in the environment: Naproxen, diclofenac, clofibric acid, and ibuprofen, *Aquat. Sci*. 65 (2003) 342–351. <https://doi.org/10.1007/s00027-003-0671-8>.
- [348] M.A. Oturan, J.-J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson, Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method†, *Pesticide Science*. 55 (1999) 558–562. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9063\(199905\)55:5<558::AID-PS968>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-9063(199905)55:5<558::AID-PS968>3.0.CO;2-H).
- [349] A.L. Boreen, W.A. Arnold, K. McNeill, Photochemical Fate of Sulfa Drugs in the Aquatic Environment: Sulfa Drugs Containing Five-Membered Heterocyclic Groups, *Environ. Sci. Technol*. 38 (2004) 3933–3940. <https://doi.org/10.1021/es0353053>.
- [350] H. Santoke, W. Song, W.J. Cooper, J. Greaves, G.E. Miller, Free-Radical-Induced Oxidative and Reductive Degradation of Fluoroquinolone Pharmaceuticals: Kinetic Studies and Degradation Mechanism, *J. Phys. Chem. A*. 113 (2009) 7846–7851. <https://doi.org/10.1021/jp9029453>.
- [351] K. Wang, J. Zhang, L. Lou, S. Yang, Y. Chen, UV or visible light induced photodegradation of AO7 on TiO₂ particles: the influence of inorganic anions, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 165 (2004) 201–207. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2004.03.025>.

- [352] A. Abou Dalle, L. Domergue, F. Fourcade, A.A. Assadi, H. Djelal, T. Lendormi, I. Soutrel, S. Taha, A. Amrane, Efficiency of DMSO as hydroxyl radical probe in an Electrochemical Advanced Oxidation Process – Reactive oxygen species monitoring and impact of the current density, *Electrochimica Acta*. 246 (2017) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.024>.
- [353] A.M. Dugandžić, A.V. Tomašević, M.M. Radišić, N.Ž. Šekuljica, D.Ž. Mijin, S.D. Petrović, Effect of inorganic ions, photosensitisers and scavengers on the photocatalytic degradation of nicosulfuron, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 336 (2017) 146–155. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2016.12.031>.
- [354] B. Chládková, E. Evgenidou, L. Kvítek, A. Panáček, R. Zbořil, P. Kovář, D. Lambropoulou, Adsorption and photocatalysis of nanocrystalline TiO₂ particles for Reactive Red 195 removal: effect of humic acids, anions and scavengers, *Environ Sci Pollut Res*. 22 (2015) 16514–16524. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4806-y>.
- [355] P.J.G. Henriksson, A. Rico, M. Troell, D.H. Klinger, A.H. Buschmann, S. Saksida, M.V. Chadag, W. Zhang, Unpacking factors influencing antimicrobial use in global aquaculture and their implication for management: a review from a systems perspective, *Sustain Sci*. 13 (2018) 1105–1120. <https://doi.org/10.1007/s11625-017-0511-8>.
- [356] A. Rico, R. Oliveira, S. McDonough, A. Matser, J. Khatikarn, K. Satapornvanit, A.J.A. Nogueira, A.M.V.M. Soares, I. Domingues, P.J. Van den Brink, Use, fate and ecological risks of antibiotics applied in tilapia cage farming in Thailand, *Environmental Pollution*. 191 (2014) 8–16. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.002>.
- [357] B. González-Gaya, L. Cherta, L. Nozal, A. Rico, An optimized sample treatment method for the determination of antibiotics in seawater, marine sediments and biological samples using LC-TOF/MS, *Science of The Total Environment*. 643 (2018) 994–1004. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.06.079>.
- [358] L.M. Pastrana-Martínez, S. Morales-Torres, J.L. Figueiredo, J.L. Faria, A.M.T. Silva, Graphene oxide based ultrafiltration membranes for photocatalytic degradation of organic pollutants in salty water, *Water Research*. 77 (2015) 179–190. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.03.014>.
- [359] S. Yang, Y. Chen, L. Lou, X. Wu, Involvement of chloride anion in photocatalytic process, *Journal of Environmental Sciences*. 17 (2005) 761–765.
- [360] R.W. Matthews, S.R. McEvoy, A comparison of 254 nm and 350 nm excitation of TiO₂ in simple photocatalytic reactors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 66 (1992) 355–366. [https://doi.org/10.1016/1010-6030\(92\)80008-J](https://doi.org/10.1016/1010-6030(92)80008-J).
- [361] D.L. Liao, C.A. Badour, B.Q. Liao, Preparation of nanosized TiO₂/ZnO composite catalyst and its photocatalytic activity for degradation of methyl orange, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 194 (2008) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.07.008>.
- [362] M. Golshan, B. Kakavandi, M. Ahmadi, M. Azizi, Photocatalytic activation of peroxymonosulfate by TiO₂ anchored on copper ferrite (TiO₂@CuFe₂O₄) into 2,4-D degradation: Process feasibility, mechanism and pathway, *Journal of Hazardous Materials*. 359 (2018) 325–337. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2018.06.069>.
- [363] J. Li, M. Xu, G. Yao, B. Lai, Enhancement of the degradation of atrazine through CoFe₂O₄ activated peroxymonosulfate (PMS) process: Kinetic, degradation intermediates, and toxicity evaluation, *Chemical Engineering Journal*. 348 (2018) 1012–1024. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.05.032>.
- [364] M. Gar Alalm, A. Tawfik, S. Ookawara, Solar photocatalytic degradation of phenol by TiO₂/AC prepared by temperature impregnation method, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 835–844. <https://doi.org/10.1080/19443994.2014.969319>.

- [365] F. Shiraishi, M. Nagano, S. Wang, Characterization of a photocatalytic reaction in a continuous-flow recirculation reactor system, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 81 (2006) 1039–1048. <https://doi.org/10.1002/jctb.1526>.

Abstract

An innovative luminous textile was considered in the present study for the intensification of the heterogeneous TiO_2 photocatalysis under UVA-LED irradiation. Two different types of pharmaceutical compounds, flumequine and cetirizine, were used in aqueous solution to evaluate the photocatalytic performances of the luminous textile. After confirming that this technology was more efficient than the conventional process, various parameters were examined on the textile. The photocatalytic performances of this last configuration was better than that obtained with the mono-face one in terms of FLU degradation and mineralization, with 93% and 62% for 5 mg.L^{-1} after 330 min irradiation, respectively. These results were also compared with those obtained for the elimination of CET, showing a lower efficiency for CET removal. The presence of H_2O_2 improves the apparent kinetic constant (0.32 h^{-1}) of FLU, and the optimal H_2O_2 dosage was equal to 6 mmol L^{-1} . The photocatalytic activity of the luminous textile did not decrease even after repeated uses, retaining its catalytic performance after at least about 287 h of operation. Moreover, the textile showed better efficiency than the cellulosic paper in the various water matrices studied and also maintained its performance at the pilot-scale. Overall, the outcome of the present work suggests that the luminous textile is an excellent photocatalyst for the photocatalytic degradation process, improving the contact between the light, the catalyst and the pollutant, as well as reducing the energy consumption by using LED.

Résumé

Le travail réalisé dans le cadre de cette étude s'inscrit dans une démarche d'intensification du procédé photocatalytique ($\text{TiO}_2/\text{UVA-LED}$) à l'aide d'une nouvelle configuration intégrant la source lumineuse dans le support photocatalytique grâce à l'utilisation de la technologie des fibres optiques, pour la dégradation de la Fluméquine et de la Cétirizine. Une étude comparative entre le textile lumineux et les procédés photocatalytiques conventionnels nous a permis de démontrer que cette nouvelle technologie constitue une alternative prometteuse pour le traitement des eaux. Par ailleurs, une nouvelle configuration du tissu appelée « Double-face » a montré de meilleures performances comparées au MF, atteignant des taux de dégradation et de minéralisation maximums qui sont respectivement de l'ordre de 93% et 62% pour une concentration de 5 mg L^{-1} de FLU. Ces résultats ont été comparés à ceux obtenus avec la CET. Par ailleurs, dans l'optique d'améliorer davantage l'efficacité du DF, nous avons procédé à l'ajout de H_2O_2 qui a amélioré la vitesse de dégradation de la Fluméquine à une concentration optimale de 6 mmol L^{-1} avec une constante apparente de l'ordre de $0,32 \text{ h}^{-1}$. D'autre part, des tests de réutilisation du DF ont montré que l'efficacité de dégradation reste inchangée au bout de 287 h de fonctionnement. Le DF a également été testée à l'échelle pilote de laboratoire indiquant que les performances sont maintenues à l'échelle pilote. Par ailleurs, une meilleure efficacité de dégradation a été obtenue dans les différentes matrices d'eau comparativement aux résultats obtenus avec un système utilisant le TiO_2 déposé sur papier cellulosique.

ملخص

تم استخدام تكوين جديد للنسيج المضيء في الدراسة الحالية لتكثيف التحفيز الضوئي غير المتجانس تحت التشعيع. تم استخدام نوعين من المركبات الصيدلانية لتقييم أداء التحفيز الضوئي للنسيج المضيء. بعد التأكد من أن هذه التقنية أكثر كفاءة من عمليات التحفيز الضوئي التقليدية، تم فحص معايير مختلفة. أظهرت اختبارات القابلية للإستنساخ أن أداء الأنسجة المضيئة يتم الحفاظ عليه بعد 287 ساعة من العملية. بالإضافة إلى ذلك، أظهر هذا التكوين الجديد كفاءة أفضل مقارنة بالترسب على ورق السليلوز في المصفوفات المائية المختلفة التي تمت دراستها وحافظ أيضاً على أدائه على النطاق التجريبي.

بشكل عام، تظهر نتيجة العمل الحالي أن النسيج المضيء هو محفز ضوئي ممتاز، مما يحسن الاتصال بين الضوء والمحفز والملوثات، مع تقليل استهلاك الطاقة.