

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITE Blida 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Pharmacie Industrielle

Intitulé du mémoire

Etude du traitement des rejets de l'industrie pharmaceutique par un procédé photo-électro-Fenton

Présenté par :

Mme Ahmed El Arbi Rabia

Mme Ouis Mounia

Encadré par :

Mr Aoudj Salaheddine

Année Universitaire 2019/2020

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier vivement tous ceux qui m'ont aidé, à bien mener cette étude.

Mes remerciements les plus vifs et sincères vont à mes parents pour leur soutien permanent.

Je remercie particulièrement ma mère pour son précieux soutien.

Je tiens également à remercier Mr Aoudj Salaheddine mon professeur à l'université de Saad Dahlab BLIDA 1 durant mon cursus au département de génie des procédés qui a également accepté d'encadrer ce travail de thèse. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour les conseils enrichissants, aux plans théorique et pratique.

Je tiens également à adresser mes vifs remerciements à tous mes professeurs qui m'on enseigné pendant mon cursus et qui m'ont donné à moi et mes collègues tous ce qui est nécessaire d'informations et de conseils et de tout ce qui est bien pour notre formation.



A black and gold fountain pen is shown at an angle, pointing downwards. The pen has a gold clip and a gold band near the top. The name "MOUNIA ET RABIA" is written in a stylized font next to the pen's tip.

DEDICACE

*Je dédie ce modeste mémoire à ma tendre mère et à mon cher père pour leur amour,
sacrifices, conseils et encouragement tout au long de mes études.*

A ma chère grande mère «Mani».

A mes chers frères

Ihab et HoussemEddine.

A mon mari Ayoub.

A mes chères amies

Rania et Besma.

A ma binôme Mounia pour sa patience et ses efforts.

Ainsi qu'à tous ceux qui me sont chers.



RABIA

DEDICACE

Je dédie ce modeste travail à mes parents,

A mes chères sœurs

A Mon frère Mouataz

A Mon mari Sofiane qui m'encourage beaucoup

A ma belle-mère et mon beau père

A tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet soit possible, je vous dis merci.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, qui étaient toujours à mes côtés, et qui m'ont accompagné durant mon chemin d'études supérieures, mes aimables amis, collègues d'étude, et frère de cœur, merci pour tous.



MOUNIA

TABLE DES MATIERES

LISTES DES FIGURES

LISTES DES TABLEAUX

LISTES DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

RESUME

INTRODUCTION..... 1

CHAPITRE 1 : Généralités

1.1 L'industrie pharmaceutique.....	3
1.1.1 L'introduction.....	3
1.1.2 La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques.....	4
1.2 Diclofenac.....	5
1.2.1 Introduction.....	5
1.2.2 Anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS).....	5
1.2.3 Définition du diclofenac sodique.....	5
1.2.4 Propriétés physico-chimique de diclofenac sodique.....	6
1.2.5 Consommations et utilisations du diclofenac.....	7
1.2.6 Les caractéristiques du diclofenac via sa consommation.....	7
1.2.7 Le diclofenac et environnement.....	8
1.2.8 Méthodes de traitement des polluants pharmaceutiques.....	9
1.2.9 Méthodes de traitement du diclofenac.....	10

CHAPITRE 2 : Photo-électro-Fenton

2.1 Les procédés d'oxydation avancée.....	12
2.1.1 Introduction.....	12
2.1.2 Définition du procédé d'oxydation avancée (POA).....	12
2.2 Les classes d'oxydation avancée.....	15
2.2.1 Photocatalyse.....	15
2.2.2 Oxydation par ozonation.....	15
2.2.3 La photolyse.....	16
2.2.4 Le procédé Fenton.....	17

CHAPITRE 3 : Traitement des polluants pharmaceutiques par les procédés Fenton :
Synthèse bibliographique

3.1 Traitement des polluants organiques par les procédés Fenton.....	22
3.2 Traitement des polluants pharmaceutiques par les procédés Fenton.....	25
3.3 Traitement des polluants pharmaceutiques par le procédé photo-électro-Fenton.....	27
3.4 Tableau de synthèse et de comparaison.....	33
Discussion.....	35
Conclusion.....	36

Référence bibliographique

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989.....	15
Figure 2.2 : Principe de photo-Fenton.....	21
Figure 2.3 : Carte graphique de l'irradiation solaire dans le monde.....	22
Figure 3.1 : Mise en place de l'installation de débit utilisée pour les dégradations EF et SPEF d'AY36	24
Figure 3.2 : Désintégration de la concentration AY36 pour les procédés EF et SPEF....	25
Figure 3.3 : la désintégration du COD et l'efficacité du courant de minéralisation	26
Figure 3.4 : Effet de la concentration de H ₂ O ₂ sur la dégradation de l 'EDTA.....	27
Figure 3.5 : Elimination de l'ACT dans le procédé EF en présence d'acide organique....	28
Figure 3.6 : le montage expérimentale	29
Figure 3.7 : Dégradation du SMMS dans les eaux usées par les procédés Fenton et photo-Fenton	29
Figure 3.8 : les effets de la concentration normalisée de Fe ²⁺ sur la dégradation oxydative du 5-fluorouracile (5-FU)	30
Figure 3.9 : Installation d'écoulement pré-pilote de circulation par photo-électro-Fenton solaire.....	31
Figure 3.10 : Effet de la concentration du catalyseur sur la désintégration du COT avec le temps d'électrolyse traitement à l'électro-Fenton (FE).....	32
Figure 3.11 : mise en place du système de flux utilise pour le traitement SPEF de l'érythromycine(ERY).....	33
Figure 3.12 : changement de (a) DCO,(b) efficacité du courant de minéralisation et (c) spécifique consommation d'énergie par gramme de DCO avec temps d'électrolyse pour les traitement SPEF a différentes concentration de Fe ²⁺	34

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1 : les propriétés physico-chimiques de diclofenac sodique	5
Tableau 2.1 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques.....	17
Tableau 3.1 : les différents traitements des polluants pharmaceutiques.....	36

LISTE DES SYMBOLES ET ABRIVIATIONS

ACT : Acétaminophéne.

AINS : Anti-inflammatoire Non Stéroïdien.

BC : Bande de Conduction.

BDD : Diamant dopée au bore.

BV : Bande de Valence.

COD : Carbone organique dissous.

COT : Carbone organique totale.

DCO : Demande chimique en oxygène.

DFS : Diclofenac Sodique.

E° : Potentiel d'oxydoréduction.

ECM : L'efficacité du courant de minéralisation.

EF : Electro-Fenton.

ERT : L'érythromycine.

HER : Hercules.

IGH : l'Irradiation solaire annuelle Globale Horizontale.

OA : Oxydation Anodique.

PEF : Photo-électro-Fenton.

POA : Procédés Oxydation Avancée

POAS : Procédés Oxydation Avancée Solaire.

RNTD : la ranitidine.

SMMS :Sulfamonométhoxyne Sodique.

SPEF : Photo-Electro-Fenton Solaire.

STEP : Station d'épuration.

UV : Ultra-violet.

ملخص

ان صناعة المستحضرات الصيدلانية تشكل قطاعا يتطور على نحو مستمر .

و مع ذلك، تحتوي النفايات السائلة من وحدات تصنيع العقاقير على ملوثات و يمكن اعتبارها ملوثات ناشئة، مثل ديكلوفيناك الصوديوم.

و تعاني طرق العلاج الحالية من نقص الكفاءة أو ارتفاع الأسعار فيما يتعلق بتطبيقها

و لتحقيق هذه الغاية ، ركزت الكثير من البحوث مؤخرا على فئة جديدة من التقنيات مثل العمليات الكهروكيميائية

إلى جانب عملية فنتون ، التي حققت نجاحا ملحوظا في القضاء على العديد من الملوثات العضوية

و يبين التلويف البيبيوغرافي الذي اجري في هذا العمل ان عمليات التصوير الالكترونية

فينتون هو مرشح ممتاز لجزيئات المستحضرات الصيدلانية مثل الديكلوفيناك .

الكلمات الرئيسية: صناعة الادوية ، التصوير الالكترونية فنتون ، ديكلوفيناك الصوديوم

RESUME

L'industrie pharmaceutique est un secteur en constant progrès. Néanmoins, les effluents issus des unités de fabrications des médicaments contiennent les polluants peuvent être considéré comme des polluants émergents à l'instar du diclofenac sodique. Les méthodes de traitement existantes souffrent de manque d'efficacité ou de prix élevés relatifs à leur application. Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques tel que les procédés électrochimiques combinés aux procédés Fenton qui ont connu un succès remarquable dans l'élimination de nombreux polluants organiques. La synthèse bibliographique réalisé dans ce travail montre que les procédés photo-électro- Fenton sont d'excellents candidats pour la destruction des molécules pharmaceutiques telles que le diclofenac.

Mots clés : l' industrie pharmaceutique, photo-électro-Fenton, diclofenac sodique.

ABSTRACT

The pharmaceutical industry is economic sector in constant progress. Nevertheless, effluents originated from pharmaceutical manufacturing units are rich in species which may be considered emerging pollutants such as diclofenac sodium. The existing treatment methods are limited in efficiency or un economic . That is why, recently, new techniques are developed such as electrochemical processes combined with Fenton process. The bibliographic survey shows that photo electro Fenton process is a promising candidate to replace efficiently conventional methods.

Keywords: Pharmaceutical industry, photo-electro-Fenton, diclofenac sodic

INTRODUCTION

La production pharmaceutique regroupe l'ensemble des opérations de transformation des matières premières en produits finis (médicament). Elle répand à des normes de qualité nationales et internationales très strictes (les bonnes pratiques de fabrication) garantissant le respect de l'hygiène, de l'environnement et de la sécurité dans le but d'assurer aux patients un standard de qualité très élevé.

Les composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement proviennent principalement des rejets issus des usines de fabrication des médicaments mais aussi de l'élimination de ces molécules et leurs métabolites par les hommes ou les animaux sous traitement thérapeutique. Leurs concentrations dans les eaux, varient non seulement d'un site à l'autre mais également d'un composé à l'autre et sont généralement faibles. Cependant, de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre ont parfois été observées[1]. Des produits issus de la métabolisation de certains médicaments comme les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones et les anti-inflammatoires ne se dégradent pas complètement dans l'environnement et peuvent aussi être considérés comme micropolluants[1].

A titre d'exemple, le diclofenac sodique fait partie de la classe des anti-inflammatoires. C'est un médicament très répandu dont la fabrication est assurée par plusieurs unités de productions nationales et internationales. C'est en raison de sa large utilisation et de sa présence plus marquée dans les eaux de surface comme les rivières, les lacs et eaux côtières que ce médicament a été choisi.

Pour le traitement des effluents qui proviennent des sites d'industrie pharmaceutique, des procédés physico-chimique sont été utilisé comme l'adsorption par le charbon actif, le traitement chimique le procédé membranaire. Les procédés à base d'adsorption ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très couteuse[2]. Les procédés membranaires sont couteux en terme d'installation et d'entretien. Tandis que, le traitement par oxydation chimique nécessite le transport et la manipulation de produits souvent très toxiques.

Dans l'optique de trouver une alternative aux procédés classiques, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques d'oxydations appelées : Procédés d'oxydation Avancée (POAs) tel que les procédés Fenton qui ont connu un succès remarquable dans l'élimination de nombreux polluants organiques.

Les POAs par leur caractère non polluant, constituent une solution performante et propre s'inscrivant dans les objectifs de la chimie verte et du développement durable. En effet, les procédés Fenton ont été utilisés dans l'oxydation du phénol, les rejets issus des industries de : la pharmacie, la parapharmacie, la cosmétique, le textile (colorants), la papeterie, etc. Par ailleurs, une efficacité plus importante a été obtenue par plusieurs auteurs par introduction de réacteur électrochimique dans ces procédés [3].

L'objectif de ce travail est l'étude des performances du procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des molécules pharmaceutiques qu'on retrouve dans les rejets industriels et en particulier d'élimination du diclofenac.

Ce mémoire est réparti comme suit :

Le premier chapitre expose la problématique des effluents de l'industrie pharmaceutique, la présence du diclofenac dans ces rejets, sa toxicité et les méthodes de traitement classiques

Le deuxième chapitre aborde le procédés photo-électro-Fenton, en partant des POAs, en passant par le Fenton chimique et en arrivant à l'électro Fenton solaire/

Le troisième chapitre comporte une synthèse bibliographique de traitement des polluants pharmaceutiques par tous les procédés Fenton.

Et enfin, une conclusion générale est présentée avec les perspectives à développer pour la suite de cette étude.

CHAPITRE 1

1.Généralités

1.1 l'industrie pharmaceutique

1.1.1 Introduction :

L'industrie pharmaceutique est le secteur économique stratégique qui regroupe les activités de recherche, de fabrication et de commercialisation des médicaments pour la médecine humaine ou vétérinaire. C'est une des industries les plus rentables et les plus importantes économiquement dans le monde. Cette activité est exercée par les laboratoires pharmaceutiques et les sociétés de biotechnologie et reste un secteur clé et un important moteur de croissance de l'économie mondiale. Néanmoins, perte de brevets sur les médicaments-vedettes qui basculent progressivement et à grande vitesses dans le domaine public, les mesures nationales de régulation des prix, le poids de la crise économique vont contribuer à l'expansion de l'industrie pharmaceutique dans les pays émergents et en voie de développement.

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les installations classées pour la protection de l'Environnement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un cout économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100 % d'élimination. Par exemple, des industries pharmaceutiques sont en partie responsables de la contamination du lacLéman en Suisse et plusieurs sites de production sont à l'origine de rejets de 45 Kg par jour dans la rivière du Rhin [4]. Afin de vérifier et mesurer la pollution induite par ces flux, des études et suivis environnementaux sont effectués par les autorités de plus en plus fréquemment et permettent d'estimer la contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques.

1.1.2 La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques :

Dans ce contexte, la problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques devient de plus en plus importante. En effet les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon :

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...).
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...).
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants)[5].
- Leurs propriétés physicochimiques.
- Leurs capacités de franchissement des membranes biologiques[6].

Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre[5]. Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [7]. De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines [8], au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface [9]. Dans les STEP, la biodégradation conduit à des transformations très variables selon les molécules. Par exemple, l'ibuprofène est détruit à des taux de 60 à 96 % [10] alors que la carbamazépine l'est à des taux de biodégradation de moins de 10 à 30 % [11].

Heberer. [9], a observé des valeurs maximales très élevées dans les affluents et effluents de diverses STEP à Berlin pour la caféine (640 et 3 µg/l), pour la carbamazépine (3,80 et 5,00 µg/l), l'acide clofibrique (0,95 et 0,73 µg/l), et le diclofenac (7,10 et 4,70 µg/l). le calcul du rapport entre les concentrations moyennes des effluents et des affluents montre aussi des différences notoires dans l'efficacité des stations d'épuration : 0 % pour l'acide clofibrique, 8 % pour la carbamazépine, 17 % pour le diclofenac et 99,9 % pour la caféine (quand même présente à 180 ng/l dans les effluents).

1.2 Diclofenac :

1 .2.1 Introduction

L'objectif de notre travail est étudier l'élimination d'un agent pharmaceutique (Diclofenac sodique) avec des procédés Photo-électro-Fenton. A cette effet, il est important de rappeler, en premier lieu, la pollution par des agents pharmaceutiques en général, et par le Diclofenac de sodium d'une façon un peu particulière, ensuite nous décrirons les caractères physico-chimiques de ce dernier, puis nous donnerons une initiation sur les procédés Photo-électro-Fenton.

1 .2.2. Anti-inflammatoires non stéroïdiens(AINS):

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques (contre la fièvre) et anti-inflammatoires. Ils sont utilisés pour le traitement des maladies aigues et chroniques, environ 20% des personnes âgées de plus de 65 ans sont généralement traités par ces médicaments et ils sont prescrits ainsi à 20% des patients hospitalisés. Ces AINS ont un effet efficace contre les maladies mais leurs utilisations sont limitées en raison de leurs effets indésirables qui influent sur le système gastro-intestinal et le système nerveux central[12].

En terme d'impacts environnementaux, en Asie, la disparition de vautours qui se nourrissaient de bétail traités au diclofenac serait attribuée à la toxicité de cet anti-inflammatoire[13]. Le diclofenac semble être le composé ayant la plus haute toxicité aigüe[13].

1. 2.3 Définition du diclofenac sodique

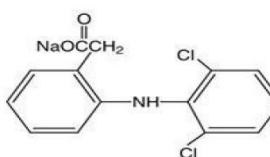
Le diclofenac sodique est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien(AINS) doté de propriétés analgésiques et anti-inflammatoires[13].Il existe sous forme de comprimés, granules, suppositoires, collyres, gels et emplâtres. Il est contenu dans plusieurs spécialités dont le Voltaren, l'Artotec, le Xenid , le Flector et le Voldal[13].Le diclofenac est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique et l'arthrose, ainsi que dans le traitement des douleurs aigues musculo-quelettiques il est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales et utilisé comme

analgésique, il est constaté qu'il soulage la douleur, diminue l'enflure et la sensibilité, et augmente la mobilité[13].

Le diclofenac est fréquemment détecté dans les milieux aquatiques à des teneurs diverses. Il semble relativement plus stable au cours du traitement des eaux usées [13].

1. 2.4 Propriétés physico-chimiques de diclofenac sodique :

Tableau 1.1 : les propriétés physico-chimiques de diclofenac sodique.

Dénomination chimique	sel mono sodique de l'acide 2-((2,6-dichlorophényle)amino)benzèneacétique [2].
Formule brute	C ₁₄ H ₁₀ Cl ₂ N NaO ₂
Structure	
Aspect	Poudre cristalline Blanche ou faiblement jaunâtre Faiblement hygroscopique
La solubilité	Peu soluble dans l'eau (2,37 mg/L à T=25°C). Peu soluble dans l'acétone. Très soluble dans l'alcool. Non soluble dans l'éther.
Pka	4,2 [13]
Masse molaire	M=318,13 (mg/g)[13]
Coefficient de partage	Log Kow =0,70 [13]

1. 2.5 Consommations et utilisations du diclofenac :

Selon certaines sources, le paracétamol, le diclofenac et la carbamazépine sont parmi les composés pharmaceutiques les plus utilisés dans les pays industrialisés dont les Etats Unis, le Japon, l'Allemagne et la France sont les quatre premiers consommateurs des médicaments [13].

1. 2.6 Les caractéristiques du diclofenac via sa consommation :

La principale voie d'introduction des résidus de médicaments dans l'environnement est liée à leurs consommations. Une fois le médicament administré, il sera plus ou moins métabolisé, et donc, excrété inchangé ou sous forme de métabolites. La quantité excrétée dépend de la quantité de médicament consommée et de leur métabolisation. Cette dernière dépend à son tour du type de médicament et de l'individu en particulier [14].

a) Consommation humaine

Les excréptions humaines (fièces et urines principalement), se retrouvent dans les eaux usées, puis dans les eaux de surface. Dans le meilleur des cas, au cours de leur parcours, ces eaux seront traitées au niveau d'une station d'épuration (STEP). Une fois que les molécules sont libérées dans l'environnement, elles peuvent subir des processus de dégradation, d'hydrolyse, de photo-oxydation ou de conjugaison générant des produits de transformation. L'ensemble de ces molécules (molécules-mères, métabolites et produits de transformation), est appelé " résidus de médicaments "[14].

Les métabolites et produits de transformation ont une structure chimique différente de la molécule mère, souvent la propriété bioactive n'est pas conservée. Mais dans certains cas, ils deviennent des composants plus actifs que la molécule mère et même plus persistants si la polarité augmente. Il est donc intéressant de connaître le pourcentage d'excrétion de la molécule mère et des principaux métabolites, ainsi que l'effet biologique des métabolites. En fonction de ces données, il faudra parfois tenir compte des métabolites pour des variations dans le taux d'excrétion pour un même médicament existent. Ces variations sont dues à l'idiosyncrasie de chaque personne : sexe, âge, hypoxie, nutrition et la fonction de la Thyroïde[14].

b) Consommation animale

Pour les animaux, les résidus vont aller normalement soit directement dans le sol, soit indirectement, du fait de l'épandage des lisiers et des purins sur les terrains agricoles. Dès leurs présence au niveau du sol, les résidus de médicaments peuvent percoler jusqu'aux eaux de surface et souterraines. Cependant, les principales classes de médicaments utilisées dans les élevages ne concernent pas notre médicament ciblé mais plutôt les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones[14].

1.2.7 Le diclofenac et environnement :

Depuis une quinzaine d'années, les techniques analytiques se sont suffisamment améliorées pour permettre de quantifier la présence des médicaments dans l'environnement [15]. Le diclofenac fait partie des substances pharmaceutiques les plus étudiées et rencontrées dans l'environnement. Les émissions de diclofenac se font principalement vers le milieu aquatique via les rejets en stations d'épuration urbaines et sont le résultat de l'utilisation par le patient. Son abattement en station d'épuration peut varier selon le mode de traitement entre 40 et 90% [15].

Afin de réduire les émissions de diclofenac dans l'environnement et de manière plus générale les substances médicamenteuses, dont les risques pour l'homme et l'environnement sont encore incertains, des préconisations ont été proposées ou mises en place. Celles-ci se déclinent sur 3 grands axes :

- Un axe technique avec l'utilisation des traitements des eaux avancées et une réduction des pertes par les réseaux d'assainissement.
- Un axe éducatif et informatif auprès des professionnels de la santé et des patients.
- Un axe de développement de la pharmacie "écologique" ou chimie verte[15].

Le comportement du diclofenac a été décrit dans les différents compartiments de l'environnement. La photo dégradation et la biodégradation ont été identifiées comme les principaux processus de dégradation de la substance [15].

Dans le milieu aquatique, le devenir des médicaments est fonction de leurs propriétés physico-chimiques et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux

tels que le pH, la température, la dureté, la concentration en matières en suspension et le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [15].

1 .2.8 Méthodes de traitement des polluants pharmaceutiques :

a) Elimination des produits pharmaceutiques des eaux usées par électrocoagulation intermittente :

Dans le travail de Ensano et Borea. [16], le rejet continu de contaminants émergents (CE) dans le milieu aquatique, en raison de l'élimination inadéquate par les méthodes de traitement classiques, a incité la recherche à explorer des solutions viables à ce problème mondial croissant. Une alternative prometteuse est l'utilisation de procédés électrochimiques, car ils représentent une technologie simple et hautement efficient avec moins d'empreinte. Dans leur travail, la faisabilité de traiter les EC (c.-à-d. les produits pharmaceutiques) au moyen d'un processus d'électrocoagulation intermittent, une technologie électrochimique connue, a été étudiée. Le diclofenac (DCF), la carbamazépine (CBZ) et l'amoxicilline (AMX) ont été choisis comme étant représentatifs des médicaments fortement consommés qui sont fréquemment détectés dans nos ressources en eau et ont été ajoutés dans les eaux usées municipales synthétiques. L'efficacité de l'élimination des produits pharmaceutiques individuels et combinés a été déterminée dans différentes conditions expérimentales : temps de rétention hydraulique (HRT) (6,19 et 38 h), concentration initiale (0,01 ; 4 et 10 mg/l) et application intermittente (5 min ON/20 min OFF) de la densité de courant (0,5 ;1 ;15 et 1,8 mA/cm²). Les résultats ont montré que ces paramètres ont des effets significatifs sur la dégradation pharmaceutique. Les absorptions maximales (DCF = 90 %, CBZ = 70 % et AMX = 77 %) ont été obtenues à une densité de courant de 0,5 mA/cm², une concentration initiale de 10 mg/l et HRT de 38 h.

b) Dégradation photocatalytique solaire de la solution aqueuse de diclofenac à l'aide d'oxyde de zinc dopé en urine comme catalyseur :

La dégradation photocatalytique d'une solution de diclofenac de sodium (DCF) (10mg/l) sous rayonnement solaire simulé a été évaluée à l'aide d'un semi-conducteur ZnO modifié par l'incorporation de 10,15 et 20 % (en poids) de fluorine (ZnOF10,ZnO-F15 et ZnO-F20). La performance photocatalytique du matériau dopé F-ZnO a été comparée à celle du ZnO nu. Une plan d'expérience Box-Behnken combinée à une méthodologie de surface réactive a été

appliquée pour établir les conditions optimales pour la dégradation photocatalytique de la solution DCF. La dégradation complète du DCF, le rejet total d'ions chlorure et une minéralisation d'environ 90 % ont été obtenus pendant la dégradation du médicament à une énergie accumulée de 400 KJ/m² dans les conditions expérimentales optimisées. (1 g/l de catalyseur ZnO-F20 dont le pH de la solution DCF est maintenu à 6,5)[17].

1 .2.9 Méthodes de traitement du diclofenac :

a) Minéralisation accélérée du médicament Diclofenac via des réactions au Fenton dans un photo réacteur concentrique :

la minéralisation complète des solutions concentrées de diclofenac (2-[(2,6-dichlorophényle) amino]benzène-acide acétique) sel de sodium C₁₄H₁₀C₁₂NO₂Na a été effectuée dans un photo réacteur concentrique à immersion cylindrique en mode discontinu. L'irradiation au moyen d'une lampe émettant une lumière à 254 nm (400 W) a permis d'obtenir une minéralisation totale des solutions de diclofenac en moins d'une heure. La minéralisation a été effectuée par traitement photo-assisté Fenton. Une détermination des paramètres de la solution a été effectuée afin d'optimiser le temps de prétraitement du Diclofenac, Le type et l'intensité de la source lumineuse, l'effet des concentrations d'ions Fe et de l'oxydant ajouté dans la solution et le taux de recirculation du réacteur. La disparition du diclofenac a été surveillée par chromatographie haute pression liquide (HPLC). Parallèlement, les intermédiaires aromatiques et aliphatiques ont également été surveillés sous irradiation lumineuse basse énergie (36W) à 366 nm afin de pouvoir détecter les intermédiaires par HPLC dans l'échelle de temps minutes [18].

La diminution de la demande chimique en oxygène a été suivie pendant la dégradation du diclofenac. L'énergie d'activation pour la minéralisation de Diclofenac a été déterminée à 4,02 Kcal /mol.

b) Adsorption de diclofenac à partir d'une solution aqueuse utilisant du carbone activé à base de tubercules de *Cyclamen persicum* (CTAC) :

L'étude de Jodeh et Abdelwahab. [19], vise à utiliser les tissus des tubercules de *Cyclamen persicum* pour préparer le carbone activé (CTAC) par différentes méthodes, puis à mettre en place une étude thermodynamique de l'adsorption pharmaceutique du diclofenac sodique (DCF) de la solution aqueuse sur ce carbone activé. Le pourcentage optimal

d'élimination du DCF était de 72 % lorsque la dose de CTAC était de 0,25 g et la concentration de DCF de 72 % lorsque la dose de CTAC était de 0,25 g et la concentration de DCF de 50 mg/l. Le pourcentage d'élimination du DCF augmente lorsque la concentration de DCF augmente le pourcentage maximal d'élimination atteignant 81 % lorsque la concentration de DCF était de 70 mg/l et de 0,7 g CTAC et le pH variant de 6 à 2. Le modèle de Freundlich décrit l'isotherme d'adsorption efficace du DCF sur le CTAC avec n égale à 1.398 dont la valeur indique une adsorption favorable. Cette constatation valide l'hypothèse d'un processus d'adsorption physique multicouche du DCF. Les résultats ont montré que le DCF était physiquement adsorbé sur le CTAC, comme le confirment les valeurs de DH mineur de plus de 40 KJ/mol. Comme le DG avait une charge négative, le processus d'adsorption est exothermique et le processus d'adsorption du DCF sur le CTAC est spontané, selon la température.

c) Comparaison des différents processus de dégradation avancés pour l'élimination des composés pharmaceutiques diclofenac et carbamazépine des solutions liquides :

Pour Cafodaglio et Bojanowska-Czajka. [20], la carbamazépine et le diclofenac sont deux exemples de médicaments dont la prolifération géographique et environnementale est très répandue et qui sont peu éliminés par les procédés traditionnels de traitement des eaux usées. Des procédés d'oxydation avancés (POAs) ont été proposés comme méthodes alternatives pour éliminer ces composés en solution. Les POA reposent sur une vaste gamme de technologies puissantes, notamment le rayonnement ultraviolet, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le procédé Fenton, l'oxydation catalytique par voie humide du peroxyde, la photocatalyse hétérogène, l'oxydation électrochimique et leurs combinaisons, sonolyse et micro-ondes applicables à l'eau et aux eaux usées. De plus, les procédés reposent sur la production de radicaux oxydants (OH^\cdot et autres) en solution pour décomposer les polluants actuels. Les procédés basés sur la radiolyse de l'eau, qui sont une alternative à la première, impliquent l'utilisation d'énergie concentrée (faisceaux d'électrons accélérés ou y-rayons) pour diviser les molécules d'eau, produisant des oxydants forts et des réducteurs (radicaux) en même temps. Dans leur travail, la dégradation de la carbamazépine et du diclofenac au moyen de tous ces processus a été discutée et comparée, les questions liées à l'énergie et à la production de sous-produits ont été également abordées.

CHAPITRE 2

2. Procédé photo-électro-Fenton

2.1 Les procédés d'oxydation avancée

2.1.1 Introduction :

L'apparition de nouvelles législations de plus en plus sévères qui oblige des industriels à éviter l'utilisation des réactifs chimique pour dépolluer les effluents aqueux a stimulé les chercheurs pour la mise au point de nouvelles techniques de traitement à la fois performantes et écologiques. En effet, depuis quelques années, des études ont été menées sur la possibilité d'utiliser des entités radicalaires, en particulier les radicaux hydroxyles (OH^\cdot), pour purifier les eaux polluées par des pesticides, des compose phénoliques, des colorants mais aussi pour la dépollution des sols. Des radicaux sont utilisés pour dégrader par voie oxydante les polluants organiques toxiques persistants et bio-accumulatifs contenus dans l'eau en les transformant en sous-produits biodégradables puis les minéraliser en eau, en dioxyde de carbone et en ions minéraux [21].

2.1.2 Définition du procédé d'oxydation avancée (POA) :

Ces vingt dernières années, comme l'illustre la Figure 2.1, de nombreux travaux de recherche ont été focalisés sur les POA. Ce qui montre l'intérêt grandissant que suscite ce dernier chez les chercheurs.



Figure 2.1 : Nombre de travaux publiés sur les POA depuis 1989.

Les POA ont été définis pour la première fois par Glaze et al. [21] comme étant des procédés de traitement des eaux opérant à température et pression ambiantes, et qui conduisent à la formation en solution et en quantité suffisante d'oxydants très puissants : les radicaux hydroxyles (OH^\cdot). Ces procédés peuvent aussi inclure les procédés électrochimiques basés sur la production des OH^\cdot hétérogènes à la surface d'une anode à haute surtension d'oxygène sous haute densité de courant comme pour le cas de l'oxydation anodique (OA) et l'OA en présence de H_2O_2 (OA- H_2O_2).

Les POA sont utilisés lorsque les techniques conventionnelles d'oxydation sont insuffisantes, lorsque la cinétique du procédé est lente ou lorsque les polluants sont réfractaires aux procédés d'oxydation chimique en solution aqueuse et/ou que la molécule initiale.

Les POA comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse, l'oxydation humide et d'autres procédés moins courants basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes.

Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont la photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV), la photocatalyse homogène (photo-Fenton). La photocatalyse solaire, $\text{O}_3/\text{UV} \cdot \text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, ainsi que les procédés Fenton. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- La diversité de technologies utilisées.
- L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable.
- L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques.
- L'utilisation de produits facilement dégradables.

Les POA ne sont pas seulement utilisés pour la dépollution des eaux usées mais aussi pour le traitement des eaux souterraines, des sols, des sédiments, des eaux usées municipales, au conditionnement des boues, à la désinfection au traitement des composés organiques volatils et au contrôle d'odeur [21].

Tableau 2.1 : Potentiels standards de réduction en milieu aqueux des espèces oxydantes les plus utilisées pour la destruction des composés organiques [21].

Oxydant	Réaction de réduction	E° (V/ESH)
Fluor	$F_2(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2 HF$	3,05
	$F_2(g) + 2e^- \rightarrow 2 F$	2,87
Radical hydroxyle	$\cdot OH + H^+ + e^- \rightarrow H_2O$	2,80
Radical anion sulfate	$SO_4^{2-} + e^- \rightarrow SO_4^{2-}$	2,60
Ion ferrate	$FeO_4^{2-} + 8 H^+ + 3e^- \rightarrow Fe^{3+} + 4H_2O$	2,20
Ozone	$O_3(g) + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow O_2(g) + 2H_2O$	2,07
Ion peroxydisulfate	$S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightarrow 2SO_4^{2-}$	2,01
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2 + 2 H^+ + 2e^- \rightarrow 2H_2O$	1,76
Ion permanganate(I)	$MnO_4^- + 4 H^+ + 3e^- \rightarrow MnO_2(g) + 2H_2O$	1,67
Ion hydroperoxyl(I)	$HO_2\cdot + 3H^+ + 3e^- \rightarrow 2H_2O$	1,65
Ion permanganate(II)	$MnO_4^- + 8 H^+ + 5e^- \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,51
Ion hydroperoxyl(II)	$HO_2\cdot + H^+ + e^- \rightarrow H_2O_2$	1,44
Ion bichromate	$Cr_2O_7^{2-} + 14 H^+ + 6e^- \rightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,36
Chlore	$Cl_2(g) + 4 H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$	1,36
Dioxyde de Manganèse	$MnO_2 + 4 H^+ + 2e^- \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$	1,23
Oxygène	$O_2(g) + 4 H^+ + 4e^- \rightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,23
Brome	$Br_2(l) + 2e^- \rightarrow 2Br^-$	1,06

2.2 Les classes d'oxydation avancée

Les différentes classes d'oxydation avancée sont :

2.2.1 La photocatalyse

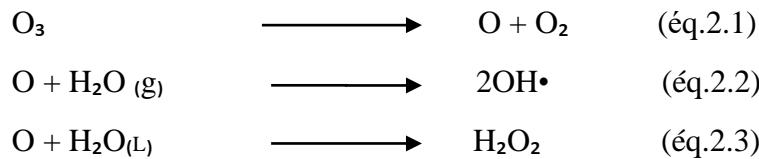
La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux adéquat. Lorsqu'un semi-conducteur (SC) absorbe des photons d'énergie supérieure à la valeur de sa bande interdite ($h\nu > E_g$), un électron est transféré de la bande de valence (BV) vers la bande de conduction (BC) ou il se déplace librement avec une certaine mobilité qui dépend de la largeur du gap. Parallèlement, un site d'oxydation (h^+) est généré au sein de la bande BV, et se propage en sens inverse.

Les trous (h^+) réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H_2O , OH^- et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant des radicaux $OH\cdot$ et $R\cdot$. Les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons comme l'espèce dissoute O_2 pour former des radicaux super oxydes O_2 et par la suite H_2O_2 .

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés en photocatalyse comme TiO_2 , ZnO_3 et SnO_2 [22]. Ces semi-conducteurs absorbent dans la région UV dont le spectre solaire contient 5%. TiO_2 et ZnO_2 sont stables et constituent un bon compromis entre efficacité et stabilité. De plus, TiO_2 est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible cout et son efficacité à minéraliser des polluants organiques [23]. Et plusieurs auteurs ont trouvé une dégradation photo-catalytique importante [24].

2.2.2 Oxydation par ozonation :

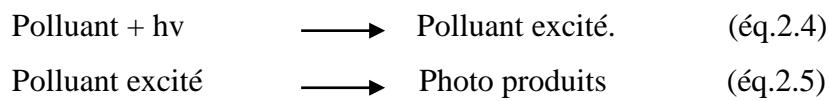
L'ozone, oxydant puissant ($E^*=2$, O_7 V), se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (éq.2.1) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous air sec. Sous atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (éq.2.2). En phase aqueuse, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (éq.2.3). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres selon Chiron et al.[25].



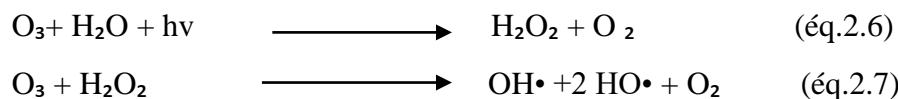
2.2.3 La photolyse :

Les procédés photochimiques constituent autre type de procédés d'oxydation avancée basés sur l'utilisation de la lumière UV comme source d'énergie. Ces procédés sont très utilisés dans le traitement des eaux. On cite par exemple la photolyse directe. La photolyse de l'ozone. La photolyse du peroxyde d'hydrogène.

- Photolyse directe : Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé :



- Photolyse de l'ozone (O_3/UV) : L'ozone absorbe les radiations UV en solution aqueuse pour se transformer en peroxyde d'hydrogène qui à son tour réagirait avec une molécule d'ozone conduisant à la formation du radical hydroxyle selon les réactions suivantes :

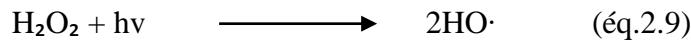


$\text{OH}\cdot + \text{Polluant organique} \rightarrow$ produits de dégradation(2.8)

Outre son prix élevé, ce procédé reste limité en application car il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée[21].

- La photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2) : Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène dans le milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles.

Le rayonnement UV à des longueurs d'ondes inférieures à 360 nm provoque la décomposition du peroxyde d'hydrogène qui génère des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux est affectée par les conditions du milieu tel que la température, le pH, la concentration en H_2O_2 et la présence de consommateurs de radicaux (carbonate, bicarbonate et H_2O_2 lui-même en forte concentration)[26].

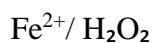
2.2.4. Le procédé Fenton

Dans la réaction de Fenton les radicaux hydroxyles sont produits à partir de la décomposition de H_2O_2 catalysée par des sels ferreux ou ferriques (réactions de type Fenton ou « Fenton like »), les différents types de Fenton sont :

a- Fenton chimique :

De nos jours, le réactif de Fenton est souvent utilisé pour traiter des eaux usées provenant d'industrie diverse (colorants, Pesticides, additifs du plastique, préservation du bois et du caoutchouc, etc). Le réactif de Fenton a été découvert à la fin du 19^{ème} siècle, son application comme procédé d'oxydation pour détruire des composés toxiques n'a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé. Et réduire le coût d'utilisation dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton.

❖ Principe :



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



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



Cette seconde réaction est cinétiquement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitant est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(3+) à tendance à s'hydrolyser [27].

b- Photo-Fenton :

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{+2} (catalyseur) (Eq.2.12) couplé à l'irradiation UV/ visible pour le traitement des eaux usées. L'irradiation UV/ visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux OH^\cdot par réaction de Fenton d'une part (Eq.2.12), réaction du fer ferrique(Eq.2.13) et photolyse du peroxyde d'hydrogène (Eq.2.14) d'autre part, mais sa contribution à la méthode photo-Fenton est négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{+3} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{+2} et/ou H_2O_2 augmente plus la quantité d' OH^\cdot produits s'accroît [13]. Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves pour la dégradation de nombreux polluants et semble notamment être adapté pour le traitement de substances bio-récalcitrantes comme les phénolos [28], les colorants [29] ainsi que les pesticides[30].

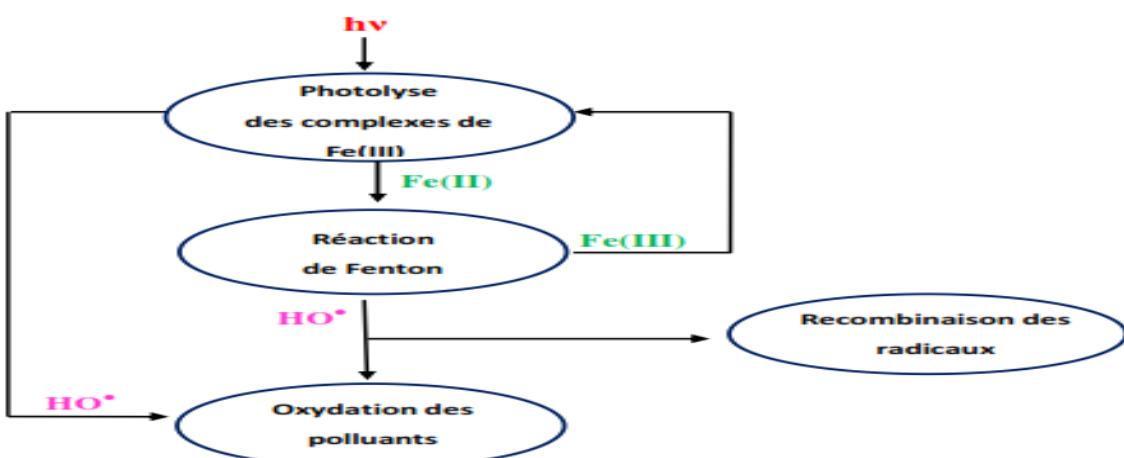
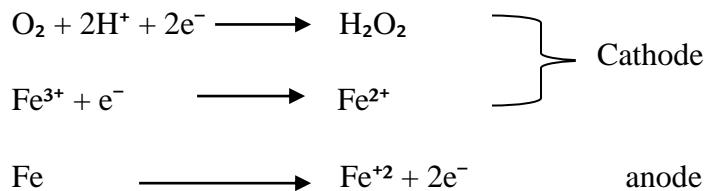


Figure 2.2 : Principe de photo-Fenton.

c- Le procédé électro-Fenton :

Le procédé électro-Fenton regroupe les techniques électrochimiques qui permettent de régénérer un constituant ou les deux des réactifs de la réaction de Fenton. Selon le système électrochimique mis en place, différentes voies catalytiques sont possibles. A la cathode, H_2O_2 peut être électro-générée par la réduction de l'oxydation d'une anode constituée de fer métallique [31,32].



Ces méthodes peuvent présenter l'avantage de produire *in-situ* des réactifs. Cependant, elles dépendent fortement des conditions de pH, de l'intensité du courant et de la concentration en électrolyte si la conductivité du système est faible [33]. De plus, l'anode est consommée.

d- Procédé photo électro Fenton :

Le procédé photo électro Fenton est un POA hybride a été développé qui utilise une source d'irradiation, généralement UV/Visible/Solaire, pour augmenter le taux de radicaux libres stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} .



e- Photo-électro-Fenton solaire :

- Irradiation solaire :

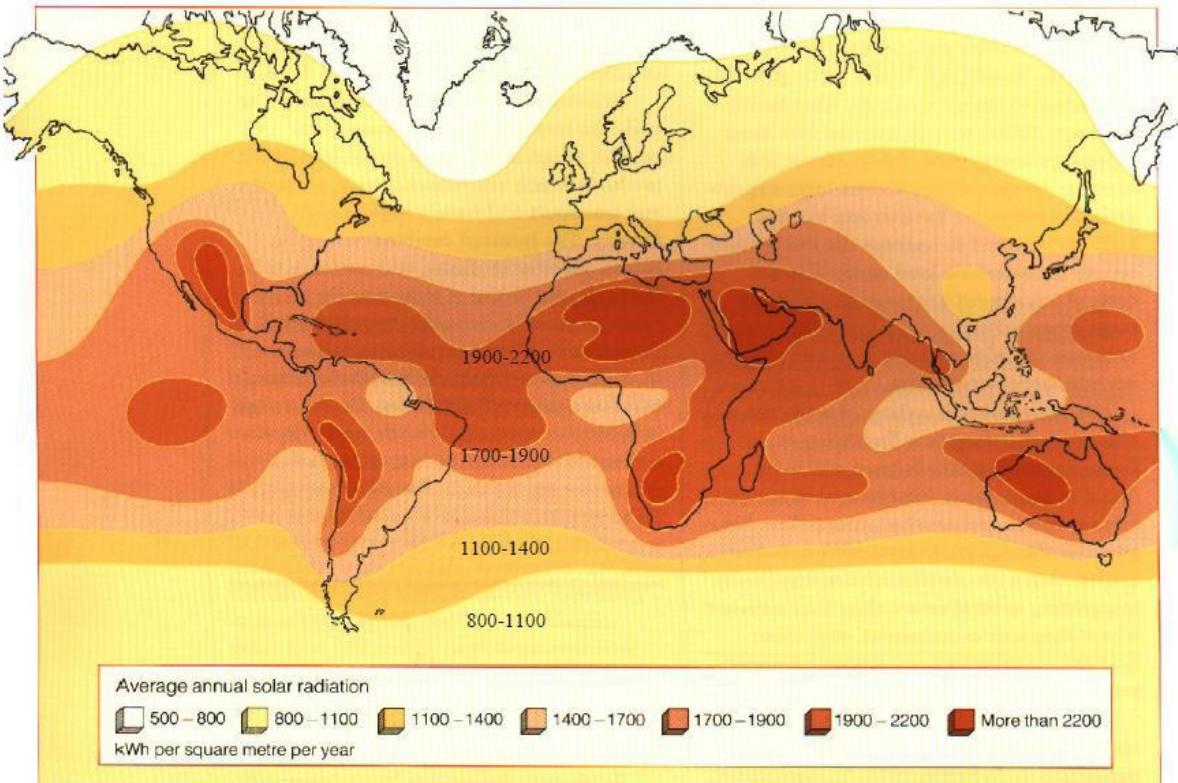


Figure 2.3 : Carte graphique de l'irradiation solaire dans le monde.

L’Algérie est probablement le pays Africain et Méditerranéen disposant du potentiel d’énergie renouvelable le plus important à l’échelle régionale, de même que les capacités les plus appropriées au développement et à l’exploitation de ce potentiel. Un potentiel énergétique lié à plusieurs types de sources, mais dont l’énergie solaire de meure la plus importante en disponibilité et puissance et, sans doute aussi, la plus compétitive à développer à l’avenir sous diverses formes. L’Algérie est en effet l’un des plus importants gisements d’énergie solaire au monde avec une durée d’insolation de 2.000 à 3.900 heures par an, et une irradiation journalière de 3.000 à 6.000 Wh/m², soit l’équivalent de 10 fois la consommation mondiale[34].

D’autant plus qu’en Algérie, le taux de rayonnement solaire dépasse dans certaines régions, tels Adrar et Ain Salah, les 3.500 heures/an, alors que dans le nord du pays, il frôle la barre des 2.600 heures/an, ce qui représente un potentiel naturel énorme [35].

- Les avantages de l’énergie solaire :

Le solaire, une énergie renouvelable qui comporte des avantages :

- L'énergie solaire est inépuisable et non polluante
- Il s'agit d'une source d'énergie électrique totalement silencieuse ce qui n'est pas le cas, par exemple des installations éoliennes.
- Le rendement énergétique est positif : il faut en moyenne entre 3 et 4 ans pour que le panneau produise l'énergie nécessaire à sa fabrication et un panneau solaire produit en moyenne entre 9 à 14 fois l'énergie qu'il a consommé pour sa fabrication [36].

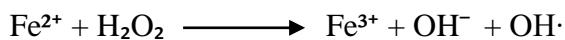
- Principe de photo-électro-Fenton solaire :

Durant ces dernières années, plusieurs méthodes indirectes d'électro-oxydation destinées aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro génération de H₂O₂ ont été développées. Ces méthodes sont basées sur la production in situ de Fe²⁺ et l'irradiation solaire :



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer (3), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer (3) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode.

Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de Fenton.



Le procédé Fenton-solaire simple dans son principe n'est pas polluant, n'est pas couteux et économique fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation.

CHAPITRE 3

Traitemen^tt des polluants organiques par les procédés Fenton : Synthèse bibliographique.

3 .1 Traitement des polluants organiques par les procédés Fenton :

la dégradation du colorant azoïque est étudiée par électro-Fenton et par photo-électro-Fenton solaire à l'aide d'une installation de recirculation avec une cellule non divisée contenant une anode diamantée dopée au bore et une cathode de diffusion d'air pour l'électro génération de H_2O_2 , couplé avec un photo réacteur solaire. Ceci montre que l'influence du courant sur la décroissance du COT et l'efficacité du courant a été testée. Des ions inorganiques et des acides carboxyliques ont été déterminés pour expliquer l'action des radicaux hydroxyles et de la lumière UVA pendant les processus de minéralisation. Une augmentation de courant accélère le processus de dégradation avec une perte d'efficacité du courant par l'amélioration des réactions parasitaires des oxydants OH et BDD (OH), avec (pH = 3, COT = 95%)[37].

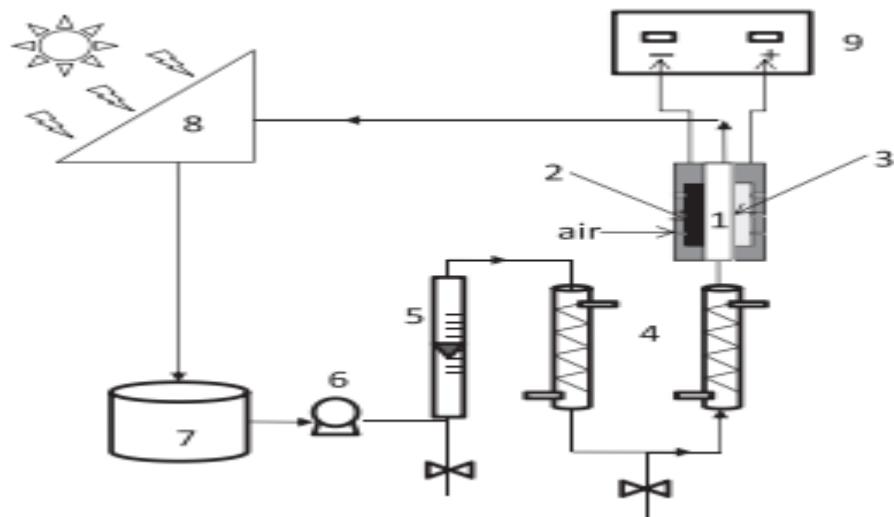


Figure 3.1 Mise en place de l'installaⁿon de débit utilisée pour les dégradations EF et SPEF d'AY36. (1)Filtre-presse à un compartiment(2) cathode de diffusion d'air (3) Anode BDD (4) échangeurs de chaleu^r (5) rotamete (6) pompe (7) réservoir (8) photo réacteur solaire et (9) alimentation électrique. [37]

L'échantillonnage a été effectué dans le réservoir. Au cours des expériences EF le photo réacteur solaire était recouvert d'un chiffon noir et le flux de la solution était maintenu dans l'obscurité.

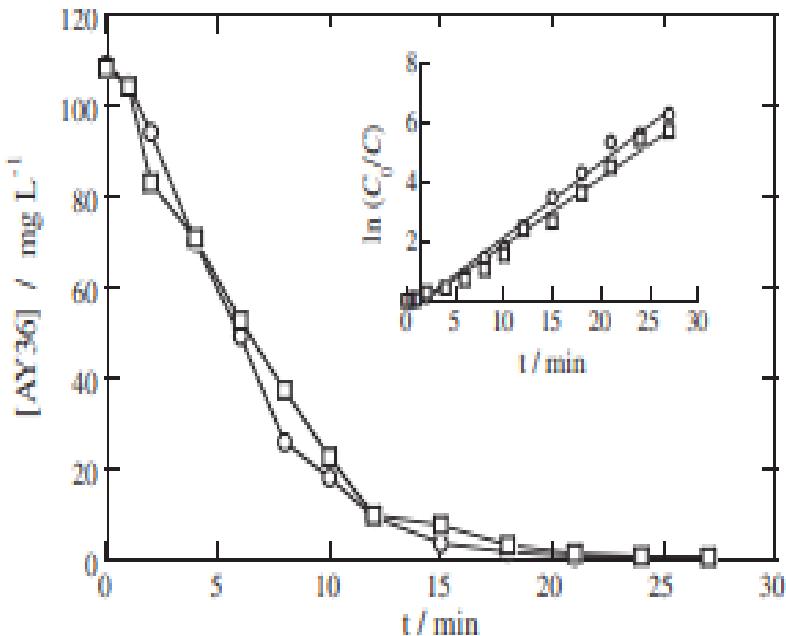


Figure 3.2 Dégradation de la concentration AY36 pour les procédés (○) EF et (□) SPEF. une teneur en colorant de 108 mg L⁻¹ a été dégradé dans 2,5 L d'une solution de NaSO₄

Marcel Skoumal et Rosa Maria Rodriguez, ont étudié la dégradation par Electro-Fenton, photo électro-Fenton UVA et photo électro-Fenton solaire du médicament ibuprofène en milieu aqueux acide à l'aide d'anodes diamantées dopées au platine et au bore. Les expériences ont été réalisées dans une cellule à un compartiment avec une anode au diamant dopée au pt ou au bore (BDD) et une cathode à diffusion d'O₂. Toutes les expériences ont été effectuées avec une solution proche de la saturation de mieux connaître le pouvoir d'oxydation de chaque méthode. L'influence de la concentration, du pH et de la densité du courant de Fe²⁺ sur le processus de minéralisation du PEF a également été explorée, avec (pH = 3 ; turbidité = 25% ; pKa = 4,4 ; C = 45 mg/dm³ ; la minéralisation = 92%) [38].

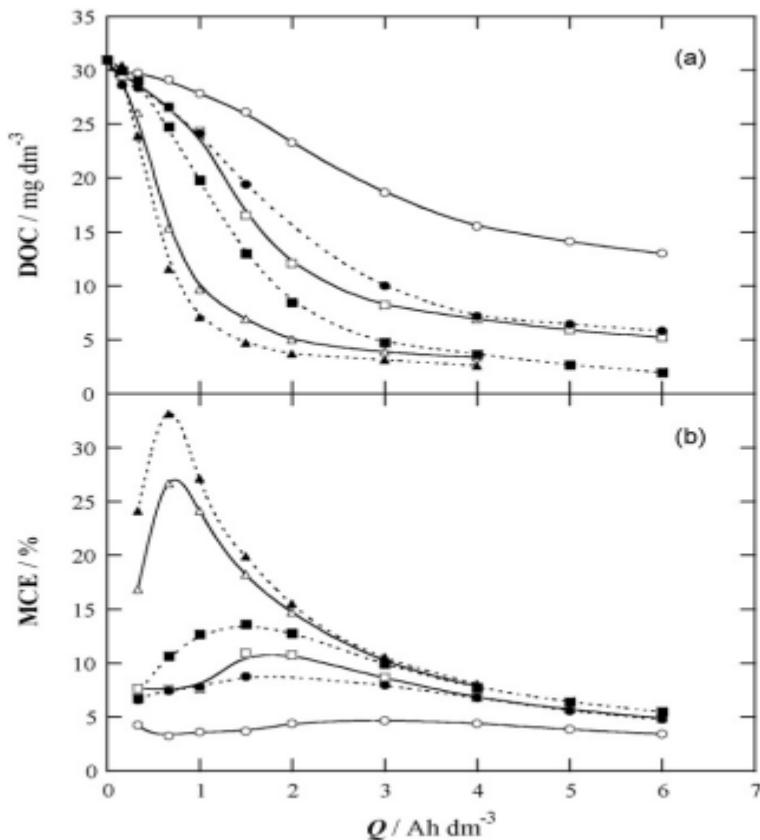


Figure 3.3 (a) la dégradation du COD et (b) l'efficacité du courant de minéralisation.

S. Aoudj a, b et A. Khelifa a, ont étudié la dégradation de l'EDTA dans les eaux usées contenant du HO_2 par peroxydation photo-électrochimique. Dans le cadre de ces travaux, un nouveau réacteur photo électrochimique est proposé pour éliminer l'EDTA des eaux usées contenant du H_2O_2 en utilisant l'irradiation aux UVA. Les effets du pH initial, du courant, de la concentration initiale d'EDTA, de la concentration de H_2O_2 et du type de cations chélates à l'EDTA ont été étudiés. Le courant a un effet important. L'augmentation de l'efficacité actuelle entraîne une amélioration de l'efficacité de la dégradation de l'EDTA. La valeur optimale a été fixée à 50 mA. Cependant, une nouvelle augmentation du courant entraîne un effet négatif. Le pH initial est un paramètre très sensible. Le pH optimal est enregistré pour 2,25, tandis que les valeurs de pH inférieures et supérieures sont défavorables à la dégradation de l'EDTA. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 entraîne une augmentation de l'élimination de l'EDTA jusqu'à 92,1 %. La diminution de la concentration initiale d'EDTA

permet une cinétique plus rapide et une efficacité d'élimination de l'EDTA plus élevée. Le taux de dégradation de l'EDTA dépend fortement du type de métaux présents [39].

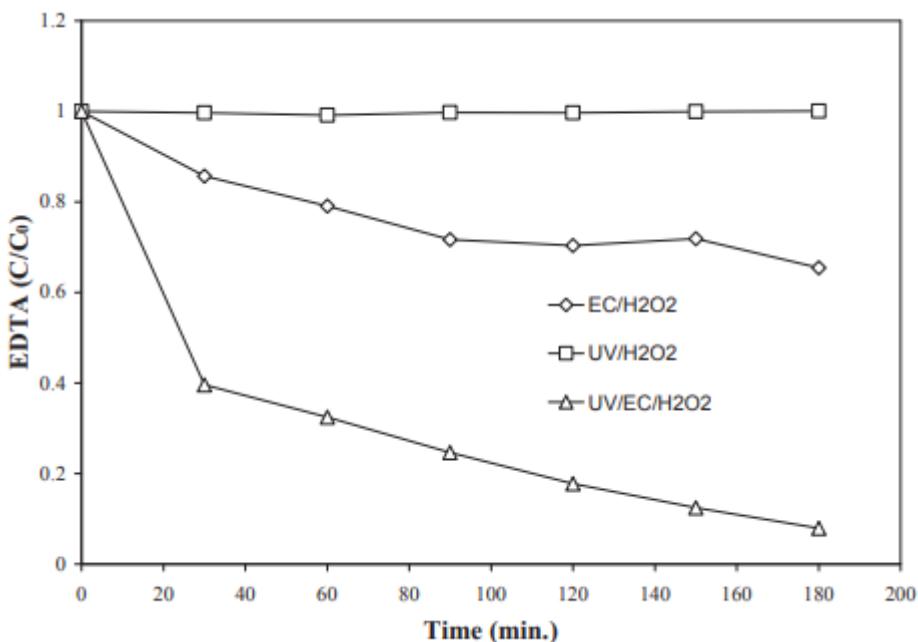


Figure 3.4 Effet de la concentration de H₂O₂ sur la dégradation de l' EDTA,

[EDTA] 0,90 mg L⁻¹ ;pH₀ 2,25 ; current 50 mA [NaCl],0.25 g L⁻¹.

3.2 Traitement des polluants pharmaceutiques par les procédés Fenton :

Daniel G.de Luna et L. Veciana, ont étudié les facteurs qui influent sur la dégradation de l'acétaminophénol par les processus du Fenton. L'effet des acides organiques sur la dégradation des molécules ACT a également été étudié. Les résultats expérimentaux montrent que le taux initial et l'efficacité d'élimination de l'ACT dans les processus EF et PEF variaient de façon insignifiante avec la concentration de Fe²⁺. Les effets des paramètres de fonctionnement-notamment le dosage des ions ferreux, le dosage du peroxyde d'hydrogène et la concentration initiale de l'ACT-sur l'élimination de l'ACT et le taux de dégradation initial de l'ACT ont été vérifiés. L'acide oxalique a provoqué la plus forte diminution de l'efficacité de la dégradation ACT. Les bases conjuguées de ces acides inorganiques ont formé des complexes avec des ions ferreux et ferriques, inhibant le catalyseur, réduisant ainsi l'efficacité de la dégradation(79%)[40].

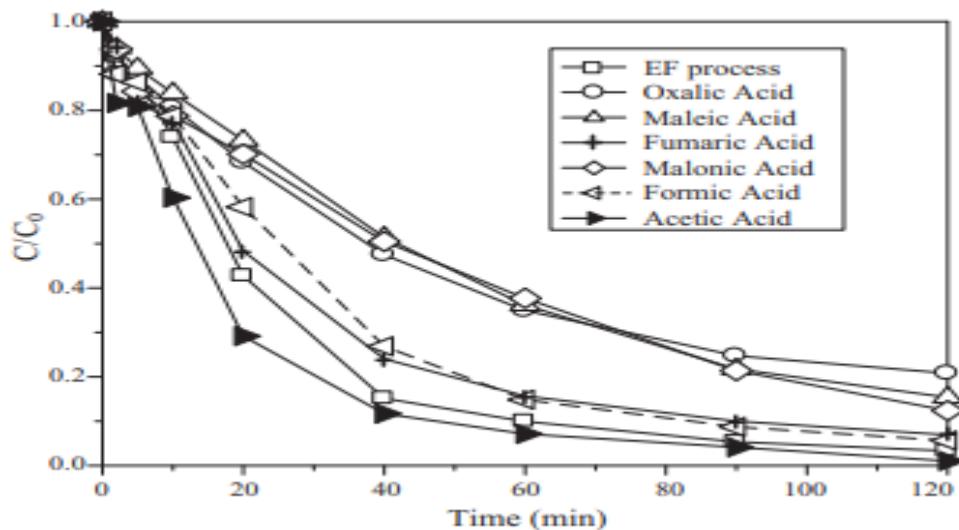


Figure 3.5 Elimination de l'ACT dans le procédé EF en présence d'acide organique de 1 mM (initial $[Fe^{2+}] = 0.06$ Mm, $[H_2O_2] = 19.87$ mM , densité du courant = 75 A/m², pH= 3.2 ;[ACT]= 5 mM[40].

SunJianHui et Febgjinglan, ont étudié la dégradation de l'antibiotique sulfamonométhoxyxine sodique en solution aqueuse par oxydation de photo-Fenton. Dans cette étude, l'oxydation par photo-Fenton a été évaluée en mesurant la demande chimique en oxygène (DCO). Des conditions optimales ont été établies pour l'application potentielle du procédé photo-Fenton au traitement des eaux usées du SMMS. Ce qui suggère que presque tous les intermédiaires sont minéralisés à ce stade de la réaction. Ces résultats fournissent une base pour le traitement des eaux usées, avec (pH = 4 ; T = 25°C ; [SMMS] = 4,53 mg/l ; [H₂O₂]= 0,49 mol/l ; [Fe²⁺]=1 mol/l; E= 23,95 Kj/mol et le COD après 120 min = 99%)[41].

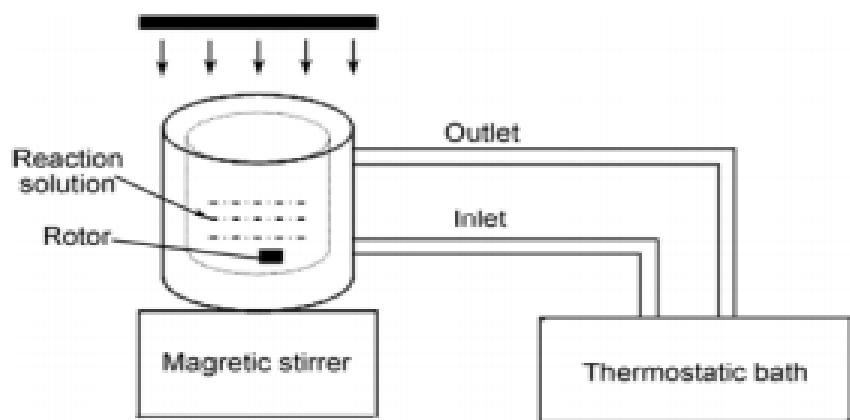


Figure 3 .6 Le montage expérimental

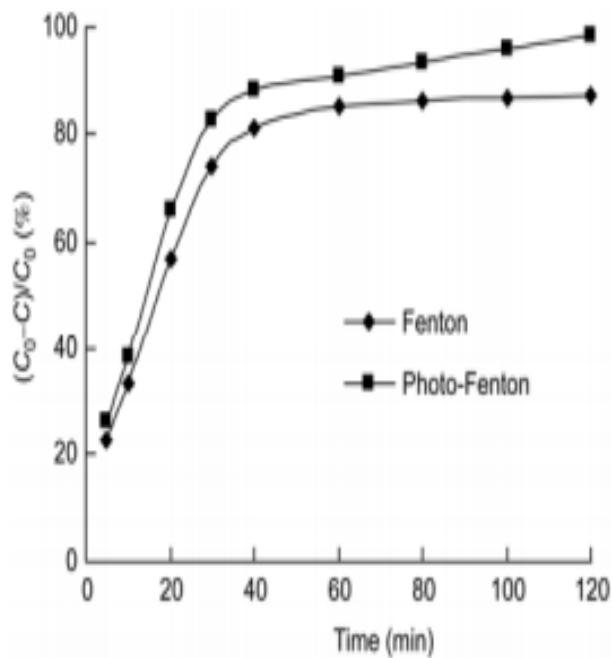


Figure 3.7 Dégradation du SMMS dans les eaux usées par les procédés Fenton (\blacklozenge) et photo-Fenton(\blacksquare) ; conditions expérimentales : $[SMMS]=4.53$ mg/L, $[H_2O_2]=0.49$ mmol/L, $[Fe^{2+}]=19.51$ mol/L , pH de 4 et $T=25$ °C.

Oleksandra Ganzenko. [42], est étudié l'élimination du 5-fluorouracile de médicament cytostatique de l'eau par procédé électro-fusain à l'aide d'une anode diamantée dopée au bore. L'efficacité de l'élimination a été évaluée en ce qui concerne la cinétique de la dégradation oxydative et de la minéralisation. Les données expérimentales ont montré que même de faibles concentrations de Fe^{2+} et de faibles intensités de courant ont conduit à une

dégradation complète du 5-FU et à une minéralisation presque complète de sa solution, montrant que l'électro-Fenton constitue une alternative intéressante pour l'élimination efficace des produits pharmaceutiques de l'eau. L'élimination du 5-fluorouracile par l'électro-Fenton a été étudiée en termes de dégradation oxydative du médicament ainsi que de minéralisation de sa solution aqueuse. Les effets des paramètres de fonctionnement comme la concentration de Fe^{2+} (catalyseur) et l'intensité du courant ont été analysés. L'élimination la plus rapide a été réalisée sous la concentration de Fe^{2+} dans l'intervalle de 0,1 à 0,2 mM pour la minéralisation et la dégradation du médicament[42].

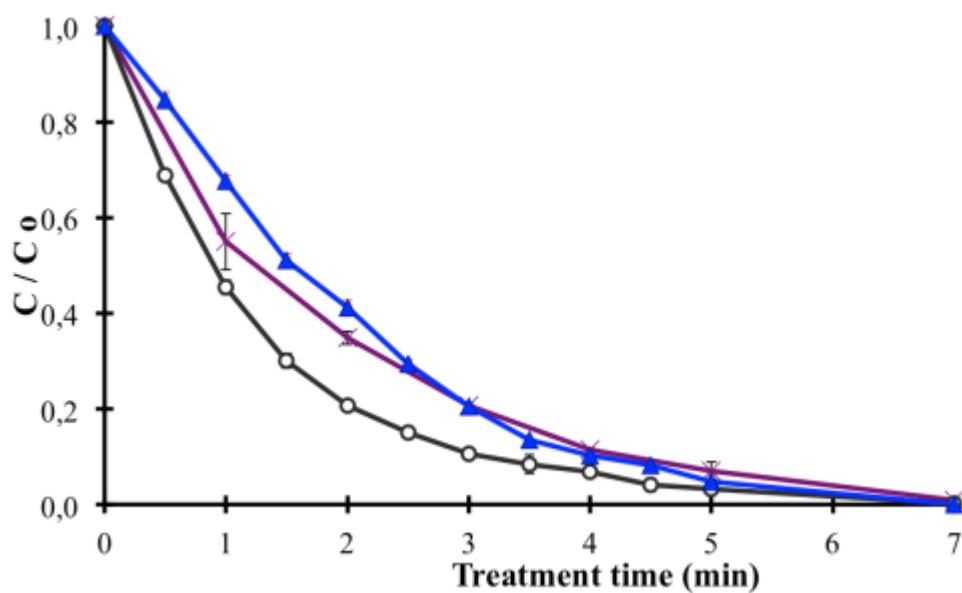


Figure 3.8 les effets de la concentration normalisée de Fe^{2+} sur la dégradation oxydative du 5-fluorouracile (5-FU) pendant le procédé électro-Fenton. Concentration du catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$.

3.3 Traitement des polluants pharmaceutiques par le procédé photo-électro-Fenton :

Hugo Olvera-Vargas et Nihal Oturan. [43], ont étudié les traitements électro-Fenton et photo-électro-Fenton solaire de la ranitidine pharmaceutique à l'échelle de l'usine d'écoulement pré-pilote. Leur travail présente une étude comparative sur la dégradation des solutions RNTD acides par EF et SPEF. Leur objectif était de clarifier l'action des agents oxydants et des rayons UV fournis par la lumière du soleil sur la performance du processus SPEF d'un tel médicament. L'effet de la densité de courant et de catalyseur (Fe^{2+}) et de la concentration du

substrat sur l'élimination du carbone organique total (COT), l'efficacité du courant de minéralisation (ECM) et la consommation d'énergie a été examinée. L'utilisation de charges organiques plus faibles et plus élevées a donné lieu à une consommation d'énergie moindre avec ($\text{pH} = 3$; SPEF = 2,51 pré-pilot ; dégradation = 75%) [43].

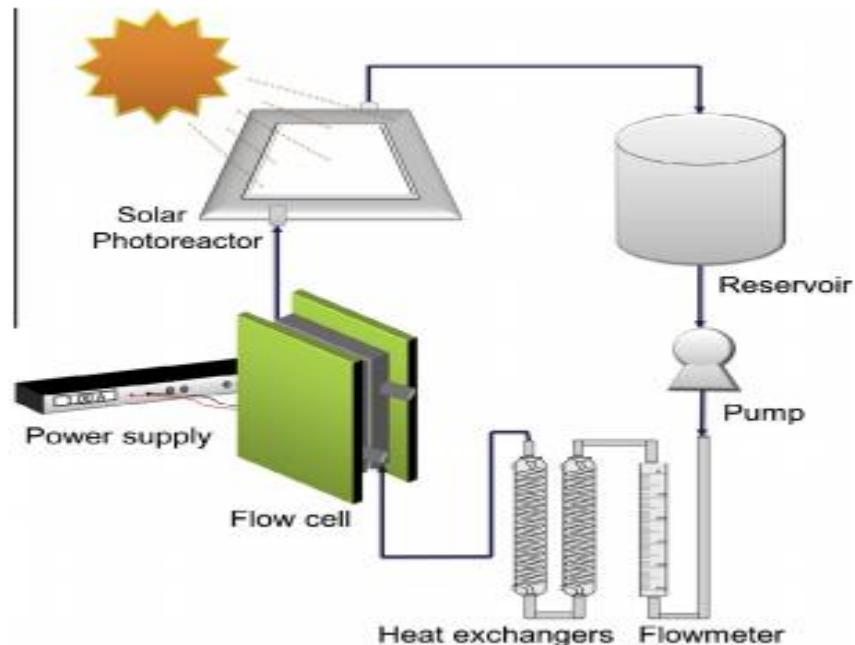


Figure 3.9 Installation d'écoulement pré-pilote de circulation par lot avec une cellule filtre-presse indivise avec une anode Pt de 20 cm^2 et une cathode de diffusion d'air de 20 cm^2 utilisée pour le solaire dégradation par photo-électro-Fenton (SPEF) de 2.5 L de solution RNTD dans 0.05 M Na_2SO_4 à pH 3.0 et 35 C .[43] .

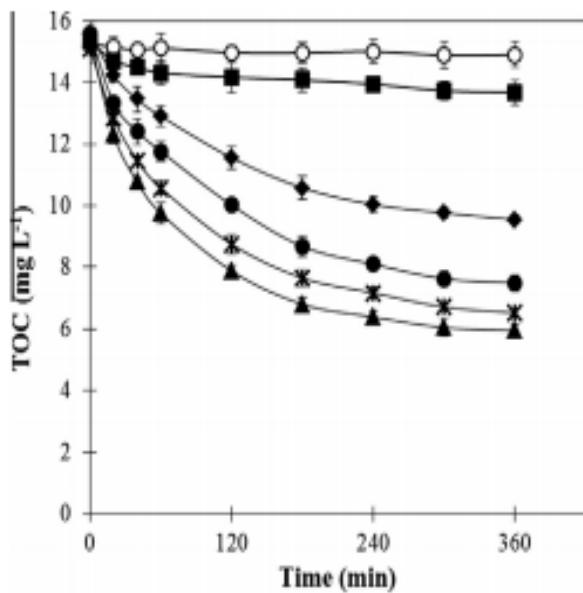


Figure 3. 10 Effet de la concentration du catalyseur sur la désintégration du COT avec le temps d'électrolyse traitement à l'électro-Fenton (FE) de 2.5 L d'une solution de 33,8 mg de L1 RNTD dans 0.05 M Na₂SO₄a ph 3.0 et 35 C dans le centrale pré-pilote de Figure III.9 a 100 ma cm⁻² et liquide débit de 200 L⁻¹·h. (○) sans Fe²⁺ et sans courant appliqué, (■) sans Fe²⁺.

Fe²⁺: concentration (*) 0.02 mM , (▲) 0.5 mM, (●) 1.0 mM and (◆) 2.0mM .[43] .

Tzayam Pérez, et al. [44], ont étudié la modélisation du débit sur une installation de photo-électro-Fenton solaire pour la dégradation de l'érythromycine antibiotique dans le milieu de sulfate. L'effet de la concentration initiale du catalyseur (Fe²⁺), de la densité du courant, de la concentration antibiotique initiale sous forme de carbone organique dissous (DCO) et du débit volumétrique sur la minéralisation ERT a été étudié. Ce modèle prend en compte les phénomènes de transport dans le réacteur à flux électrochimique. Les équations ont été résolues numériquement à l'aide de la méthode des éléments finis et les tendances théoriques de la concentration en COD ont été validées à l'aide de données expérimentales. Le modèle a été validé dans des conditions potentiel statiques, alors qu'il fonctionnait adéquatement à courant constant lorsque la production de H₂O₂ était favorisée par rapport au HER, avec (pH = 3 ; Q = 3 dm³·min⁻¹ ; DOC = 100 mg·dm³ ; DCO = 75%) [44].

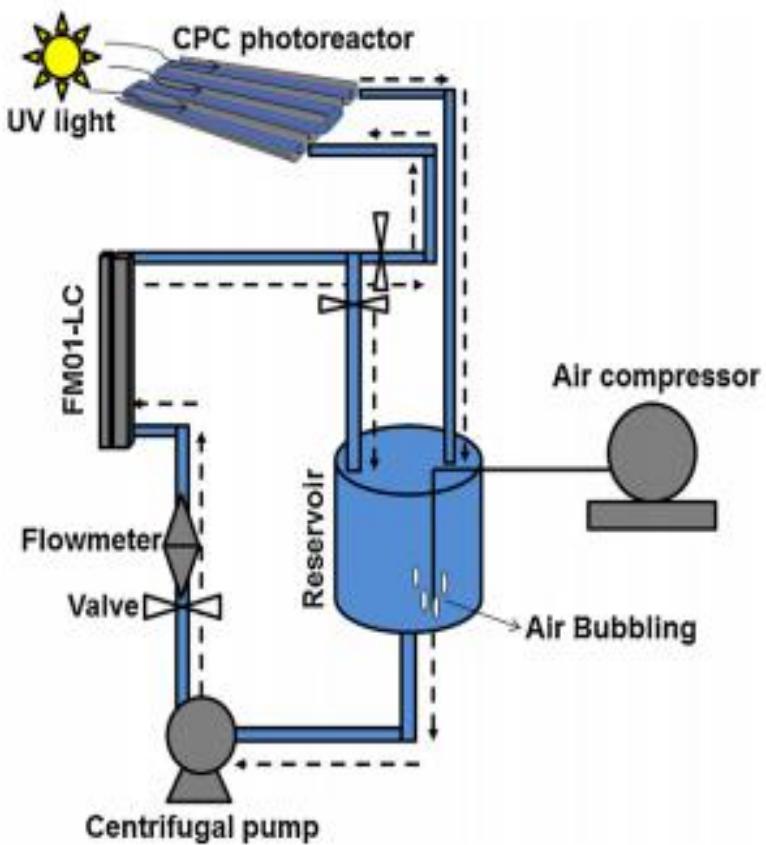


Figure 3.11 mise en place du système de flux utilise pour le traitement SPEF de l'érythromycine(ERY) .[44]

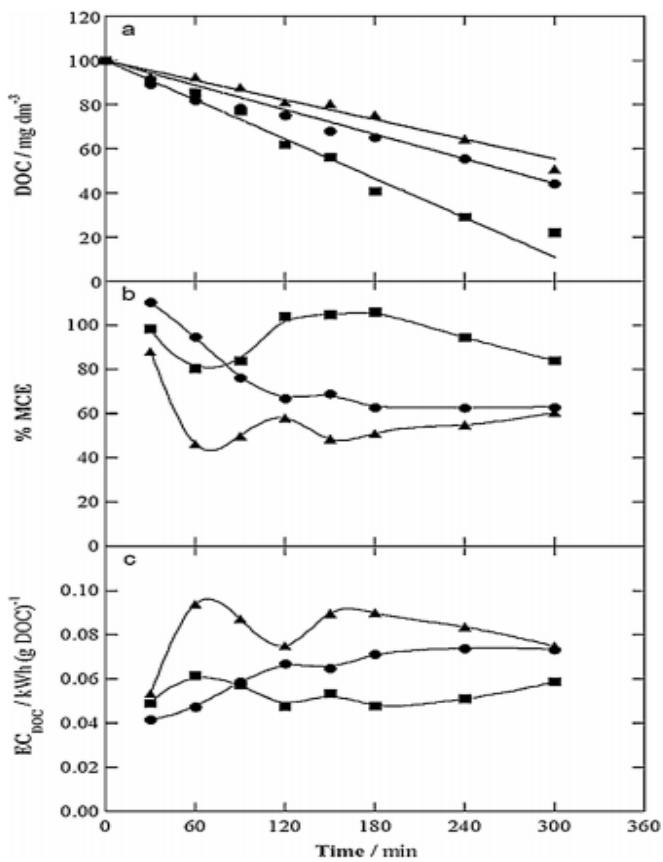


Figure 3.12 changement de (a) COD ,(b) efficacite du courant de minéralisation et (c) specifique consommation d énergie par gramme de COD avec temp d électrolyse pour les traitement SPEF a differentes concentration de Fe^{2+} .

3 .4 Tableau de synthèse et de comparaison

Le traitement des polluants pharmaceutiques par les procédés fenton est résumé dans le tableau 3.1

Tableau 3.1 les différents traitements des polluants p.

Auteurs	Procédés	Condition s	Polluants	Résultats
Edgar J. Ruiz a et Conchita Arias b (2010)[37]	Electro-Fenton et Photo-électro-Fenton-Solaire.	pH= 3	Colorant azoïque Acid yellow 36	TOC= 95%
Marcel Skoumal et Rosa Maria Rodriguez (2008)[38]	Electro Fenton et Photo-électro-Fenton.	pH= 3 T=25% Pka= 4,4 C= 45 mg/dm ³	Ibuprofène	Degréation = 92%
Mark Daniel G.de Luna a,b et MersabelL.Veciana b (2013)[40]	Fenton.		Acétaminophéne	Degréation = 79%
SUN JianHui et FENG jinglan (2011)[41]	Photo Fenton.	pH= 4 T= 25 C° [SMMS]= 4,53 mg/l [H ₂ O ₂]= 0,49 mol/l [Fe ²⁺]=1 mol/l	L'antibiotique sulfamonométhoxyn e sodique.	COD= 99% Après 120 min

		E= 23,95 Kj/mol		
Hugo Olvera-Vargas a et NihalOturana (2015)[43]	Electro Fenton et Photo-électro-Fenton solaire.	pH= 3 SPEF= 2,5 l pré-pilot	ranitidine pharmaceutique.	Dégradation = 80%
TzayamPérezal et Ignasi Sirésb,1 (2017)[44]	Photo-électro-Fenton solaire.	pH= 3 Q= 3 dm ³ .min DOC= 100 mg.dm ³	L'érythromycine antibiotique.	DCO= 75 %
S.Aoudj a, b et A. Khelifa a (2018)[39]	Peroxydation photoélectrochimique	pH= 2,25	EDTA	Dégradation = 92,1 %
OleksandraGanzenko (2016)[42]	Electo-Fenton		5-fluorouracile	L'élimination la plus rapide a été réalisée sous :0,1< [Fe ²⁺] < 0,2 Mm

Discussion :

D'après ce tableau qui donne différents procédés Fenton de traitements des polluants pharmaceutiques, on peut dire en général qu'une dégradation de plus de 79% est réalisée par la plupart des procédés et ce quel que soit le procédé.(Le procédé Fenton : est le moins efficace (Exemple : Acétaminophène)(79%).

L'introduction de l'électricité et de la lumière, en plus de leurs autres avantages, améliore de façon significative la dégradation, en effet, plus de 90% d'élimination peut être atteinte dans des conditions acceptables. Le procédé photo-électro-Fenton : est le plus efficace que les deux autres procédés, comme nous avons remarqué pour l'Ibuprofène (92 % de dégradation).

CONCLUSION

L'élimination des produits pharmaceutiques et précisément le Diclofenac sodique a fait l'objet de ce manuscrit. Le procédé photo-électro-Fenton a été choisi pour l'élimination de ce type de polluants.

L'objectif de ce mémoire était focalisé sur l'efficacité d'un procédé d'oxydation avancée au traitement des polluants organiques comme le diclofenac sodique. Ce choix peut être attribuée d'une part à la présence du H_2O_2 dans ces effluents, et d'autre part à son efficacité élevée de dégradation.

Le procédé photo électro Fenton est une technique d'oxydation avancée (POA) très efficace qui permet la production de radicaux hydroxyles OH° . Ces radicaux ont un pouvoir oxydant beaucoup plus important que les oxydants traditionnels. Ils sont capables de dégrader le diclofenac sodique. Ces performances sont attribuées à l'effet combiné des ions ferreux produits au niveau de l'anode et les photos générées par une lampe visible et le solaire. En plus, la régénération des ions ferreux se fait aisément au niveau de la cathode.

La synthèse bibliographique a montré que le procédé photo-électro-Fenton est un moyen puissant pour la dégradation et voir la minéralisation de manière à la fois efficace et économique. Les recherches récentes sur les procédés électro-Fenton solaire sont très prometteurs et font d'eux d'excellentes alternatives aux méthodes classiques.

De futures recherches pourront être consacrées au développement et à l'optimisation de procédé photo-électro-Fenton solaire :

- L'utilisation de procédé photo-électro-Fenton solaire dans des effluents industriels qui sont riches en peroxyde d'hydrogène pour l'élimination des autres polluants organiques.
- Optimisation des paramètres du procédé photo-électro-Fenton solaire pour maximiser la dégradation.
- Minimiser le cout d'énergie on utilisera des panneaux photovoltaïques.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Manal Soufan, oxydation par le chlore de composé pharmaceutique, thèse de doctorat de l'Université de POITIERS, (2011).
- [2] S. Aknoun et H. Benmoussa « Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺ /PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : Faisabilité du couplage de l'Electro/Fe³⁺/PDS au traitement biologique », université de A. Mira-Bejaia ,2016.
- [3] Merouani Djilali Redha « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », Thèse de doctorat l'université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2011.
- [4] Edder et al, 2007 ; Académie Nationale de Pharmacie, 2008.
- [5] Roig, 2008. Knappe : présentation andsynthesis. Bruxelles. Commission Européenne.
- [6] ANP, 2008. ANP (Académie nationale de pharmacie), 2008. Médicaments et Environnement. Paris.
- [7] Hignite, C., ET Aznaroff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. Life Sciences.
- [8] Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J.P., Coquery, and M., 2006. Occurrence of beta blockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area and risk assessment for the downstream rivers. Talanta.
- [9] Heberer, T, 2002. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment
- [10] Carballa et al, 2004.
- [11] Joss, A. Keller, E. Alder, A., C Göbel, A. Mc Ardell, C.S Ternes, T., et Siegrist, H., 2005. Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment.

[12] Amamra Samra, Synthèse et caractérisation d'espèces nano confinées hôtes d'intercalation et d'encapsulation d'espèces actives dans des structures cationiques et anioniques. Application à des biomolécules. Thèse de magistère Université Ferhat Abbas Sétif, (2009).

[13] Nadia Boukhalfa, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubleslamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac, Thèse de Magistère Université Ferhat Abbas-Setif, (2014).

[14] Arranz Rivera, l'évaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofén et du diclofenac dans le milieu aquatique Mémoire de Fin d'Etudes, Université Libre de Bruxelles. (2012)

[15] INERIS, Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac, p 57. J.-M. Brignon : Jean-Marc.Brignon@Ineris.Fr.(2011)

[16] Ensano et Borea, Department of Chemical Engineering, University of the Philippines, Diliman, 1101 Quezon City, Philippines * Correspondence: vnaddeo@unisa.it; Tel.: +39-089-969-333 Academic Editor: Wilhelm Püttmann Received: 17 October 2016; Accepted: 24 January 2017; Published: 31 January 2017.

[17] L. Rueda-Salaya, A. Hernández-Ramírez, Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, Mexico, 2020.

[18] Ravina et Campanella, Department of Chemistry, Laboratory of Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland bDepartment of Chemistry, University of Rome “La Sapienza”, Pl. Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy Received 8 October 2001; received in revised form 18 January 2002; accepted 1 February 2002.

[19] Jodeh et Abdelwahab, Department of Chemistry, An-Najah National University, P.O. Box 7, Nablus, Palestine b Department of Pharmacy, An-Najah National University, P.O. Box 7, Nablus, Palestine c Department of Medicine, An-Najah National University, P.O. Box 7, Nablus, Palestine Received 14 February 2014; revised 26 October 2014; accepted 27 November 2014 Available online 10 January 2015.

[20] Andrea G. Capodaglio1 et Anna Bojanowska-Czajka 2 .Received: 30 October 2017 /Accepted: 2 April 2018 /Published online: 18 April 2018 # Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2018

- [21] S.Trabelsi« Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d’Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats de la décharge tunisienne “Jebel Chakir”», thèse de doctorat, université de Carthage.(2012)
- [22] Blake DM (2000) Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compoinds from water and air, National Technical Information Service.US Dept. of commerce .Springfield ; USA .Update number 3 to January 1999.
- [23] Neppolian B, S akthivel, S,Arabindoo B, Palanichamy M, Murgesn V. Kinetics of photocatalytic degradation of reactive yellow 17 dye in aqueous solution using UV irradiation. Journal of Environmental Science and Health, Part A 34:1829-1838.(1999)
- [24] Herrmann JM, Mozzanega MN, Pichat P, removal of phenols from water by a photocatalytic oxidation process. Journal of photochemistry 22:333-343. (1983)
- [25] Halima Chenini « Etude de la dégradation par voie photochimique dépolluant organique « Orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène, Université Mentouri-Constantine.
- [26] Lamia Mammeri, « Dégradation photocatalytique du 1-Naphtol en présence d’oxyde de fer naturel chromophore et de TiO₂ en solution aqueuse », thèse doctorat université des frères Mentouri Constantine, 2016.
- [27] Vanina Flotron. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. Chimie. INAPG (AgroParisTech), 2004. Français.
- [28]Gernak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Caceres J., Bauer R., Fernandez- Alba A. R., Photo-Fenton treatment of water containingnaturalphenolicpollutants, Chemosphere. 50 (2003) 71-78.
- [29]Maitha M.A., Rauf M.A., Ashraf S. S., A comparative study of Neutral Red decoloration by photo-Fenton and photocatalytic processes, Dyes and Pigments. 76 (2008) 332-337.

[30] Poulopoulos S.G., Nikolaki M., Karampetsos D., Philippopoulos C.J., Photochemical treatment of 2-chlorophenol aqueous solutions using ultraviolet radiation, hydrogen peroxide and photo-Fenton reaction, *J. Hazard. Mater.* 153 (2008) 582–587.

[31] Z. Qiang, J. Chang, C. Huang, Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes, *Water Res.*, 37, 2003, 1308–1319.

[32] S.S. Chou, Y.H. Huang, S.N. Lee, G.H. Huang, C.P. Huang, Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by electro-Fenton method, *Wat. Res.*, 33, 1999, 751-759.

[33] Y. Yavuz, EC and EF processes for the treatment of alcohol distillery wastewater, *Sep. Purif. Technol.*, 53, 2007, 135–140.

[34]<https://www.algerie-eco.com>

[35] Copyright © 2017 Algérie Presse Service

[36] Avantage de l'énergie solaire, Source : <http://unblogsurlaterre.com>

[37] Edgar J. Ruiz a , Conchita Arias b , EnricBrillas b , Aracely Hernández-Ramírez a , J.M. Peralta-Hernández a, Mineralization of Acid Yellow 36 azo dye by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton processes with a boron-doped diamond anode(2010).

[38] MarcelSkoumal, Rosa María Rodríguez, Pere Lluís Cabot 1, FrancescCentellas, José Antonio Garrido, Conchita Arias, EnricBrillas, Electro-Fenton, UVA photoelectro-Fenton and solar photoelectro-Fenton degradation of the drug ibuprofen in acid aqueous medium using platinum and boron-doped diamond anodes(2008).

[39] S. Aoudj , A. Khelifa , H. Zemmouri , I. Hamadas , S. Yatoui , N. Zabchi , N. Drouiche, Degradation of EDTA in H_2O_2 -containing wastewater by photo-electrochemical peroxidation, *Chemosphere* (2018).

[40] Mark Daniel G. de Luna , Mersabel L. Veciana , James I. Colades , Chia-Chi Su Ming-Chun Lu , Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes (2013).

[41] Sunj ianhui, Feng jinglan*, SHI ShaoHui, PI YunQing, SONG MengKe& SHI Yan,Degradation of the antibiotic sulfamonomethoxine sodium in aqueous solution by photo-Fenton oxidation (2011).

[42] OleksandraGanzenko, Removal of cytostatic drug 5-fluorouracil from water by electro-Fenton process using boron-doped diamond anode(2016).

[43] Hugo Olvera-Vargas , NihalOturan , Mehmet A. Oturan , EnricBrillas, Electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton treatments of the pharmaceutical ranitidine in pre-pilot flow plant scale(2015).

[44] Tzayam Pérez,1 ,Ignasi Sirésb,1 , Enric Brillasb,1 , José L. Navac,Solar photoelectro-Fenton flow plant modeling for the degradation of the antibiotic erythromycin in sulfate medium(2017).