

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

UNIVERSITÉ SAAD DAHLEB BLIDA

Faculté de science et technologie

Département de Génie des procédés



MEMOIRE DE MASTER

En vue de l'obtention du diplôme de Master

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème :

**Valorisation des procédés d'oxydation avancée.
Application du procédé Photo-Fenton pour
l'élimination des polluants émergents**

Présenté par :

- KEFKAF Saida
- YAHIAOUI Karima

Encadré par :

- *M^{me}* : BEN SACIA Nabila

Année universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENT

Nous tenons à remercier tous d'abord DIEU de nous avoir donné la patience et le courage pour accomplir Ce travail et cueillir le fruit d'un long cursus universitaire.

Nous tenant à remercier madame BENSACIA, notre promotrice. Nous avons eu le privilège de travailler sous sa direction durant toute la période de la réalisation de notre projet de fin d'étude

Nous témoignons notre connaissance à madame DRIDI ASMA doctorante à l'université SAAD DAHLLEB de Blida 1. Quoi dire, une personne exceptionnelle qui a su nous soutenir tout au long de notre travail, toujours disponible à nous aider, prête à nous épauler et nous encourager dans les moments difficile.

Nous s'adressons nos plus vifs remerciant pour tous les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail avec leurs esprit critique constructif et commentaires

*Nous remerciant tous nos enseignants de notre
département de génie des procédés et évidemment
monsieur BADIS ABDELMALEK notre chef d'option
de GENIE De l'ENVIRONNEMENT.*

*Enfin, nous rendons hommage et nous exprimons
notre reconnaissance à tous ceux qui ont contribué,
de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.*

Karima et Saïda

ملخص:

يتكون هذا العمل من تعزيز عمليات الأكسدة المتقدمة باستخدام عملية فنتون الضوئية لتحليل الملوثات الناشئة من مياه الصرف الصحي. وتستند الدراسة على مختلف المعايير التي تؤثر على عملية فنتون الضوئية، وكذلك بعض الأعمال التي تم إنجازها في هذا المجال. وقد مكنتنا الدراسة البيبلوغرافية من إبراز فعالية عملية فنتون الضوئية في إزالة الملوثات الناشئة، خاصة عندما يتم دمجها مع عمليات أو مواد أخرى مثل: عملية فنتون الضوئية (الإشعاع الشمسي الاصطناعي)، عملية فنتون الضوئية إلى جانب القميص المؤكسج وعملية فنتون الضوئية غير المتجانسة مع المواد المغناطيسية القائمة على الحديد.

الكلمات المفتاحية: عمليات الأكسدة المتقدمة - الملوثات الناشئة - عملية فنتون الضوئية.

Résumé :

Ce travail consiste à valoriser les procédés d'oxydation avancée en utilisant le procédé Photo-Fenton pour la dégradation des polluants émergents à partir des eaux usées. L'étude repose sur les différents paramètres influençant le procédé Photo-Fenton et aussi quelques travaux qui ont été effectués dans ce domaine. La synthèse bibliographique nous a permis de mettre en évidence l'efficacité du procédé Photo-Fenton dans la dégradation des polluants surtout lorsqu'il est combiné avec d'autres procédés ou matériaux tels que : le procédé Photo-Fenton (irradiation artificielle solaire), le procédé Photo-Fenton couplé avec le singulet oxygéné et le procédé Photo-Fenton hétérogène avec des matériaux magnétiques à base de fer.

Mots clés : Procédés d'oxydation avancée - Polluants émergents - Procédé Photo-Fenton.

Abstract:

This work consists of enhancing the advanced oxidation processes using the Photo-Fenton process for the degradation of emerging pollutants from wastewater. The study is based on the various parameters influencing the Photo-Fenton process and some work that has been done in this field. The bibliographic synthesis has enabled us to highlight the effectiveness of the Photo-Fenton process in the degradation of pollutants, especially when it is combined with other processes or materials such as the Photo-Fenton process (artificial solar irradiation), the Photo-Fenton process coupled with the oxygenated singlet and the heterogeneous Photo-Fenton process with iron-based magnetic materials.

Keywords: Advanced oxidation processes - Emerging pollutants - Photo-Fenton process.

Abréviations et unités

Abréviations		Unités
ANOVA	Analyse de variance	
BDD	Diamant dopé au bore	
BET	Brunauer – Emmett – Teller	
CEC	Contaminants de préoccupation émergente	
CEE	Consommation d'énergie électrique	kWh/kg
CMC	Concentration micellaire critique	mM
$\text{Co}_{0,6}\text{Zn}_{0,4}\text{Fe}_2\text{O}_4$	Ferrite de zinc-cobalt	
CTAB	Tensioactif bromure de cétrimonium cationique	
$\text{Cu}_{0,6}\text{Cd}_{0,4}\text{S}$	Sulfure de cadmium-cuivre	
CZF0	Catalyseur de ferrite de cobalt pur	
CZF4	Catalyseur de ferrite de cobalt pour $X = 0,4$	
DBO	Demande biochimique en oxygène	
DBO_5	Demande chimique en oxygène après 5 jours	
DC	Chambre de dépôt	
DCO	Demande chimique en oxygène	
DIC	Diclofénac	
DY9	Jaune direct 9	
Eact	Energie d'activation de dioxyde de titane (TiO_2)	
EDS	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie	
EDTA	Éthylène diamine tétra acétique	
EF	Electro-Fenton	
FE-SEM	Microscope électronique à balayage d'émission de champ	
	Chromatographie en phase liquide à haute performance-	
HPLC-MS/MS	Spectrométrie de masse / spectrométrie de masse	
HPLC-MS	Chromatographie en phase liquide à haute performance- spectrométrie de masse	
LC-MS	Chromatographie liquide-spectrométrie de masse	
NUV – Vis	Près des ultraviolets – Visibles	

OH·	Radical hydroxyle	
PECP	Peroxydation photo-électrochimique	
PF	Photo-Fenton	
pH	Potentiel d'hydrogène	
PL	Photoluminescence.	
PO ₂	Pression partiel d'oxygène	mbar
PTFE-O ₂	Polytétrafluoroéthylène-oxygène	
Rh B	Rhodamine B	
RSM	Méthodologie de surface de réponse	
SDS	Dodécylsulfate de sodium	
SEM	Microscopie électronique à balayage des mesures	
UV – Vis	Ultraviolet-Visible	
UV	Ultra-violet	
UVA	Longueur d'onde entre 315 - 400	nm
UVB	Longueur d'onde entre 285 - 315	nm
UVC	Longueur d'onde < 285	nm
XPS	Spectroscopie photo électronique aux rayons X	
XRD	Diffraction des rayons X	

Liste des Figures

Titre		Page
Figure I.1	Caractéristiques du radical hydroxyle OH [·]	7
Figure II.1	Source de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques	17
Figure III.1	Schéma des particules magnétiques (MP) synthétisées	23

Liste des Tableaux

Titre		Page
Tableau I.1	Avantages et inconvénients de procédés Photo-Fenton	11
Tableau II.1	Quelques principes actifs les plus fréquemment dosés dans les stations d'épuration (exemple de bassin Loire-Bretagne)	19
Tableau III.1	Les rendements obtenues par la cavitation hydrodynamique (HC) seule ; le procédé de Fenton et le procédé combiné de HC/Procédé de Fenton	21
Tableau III.2	Les conditions optimales pour la de dégradation de l'antibiotique	24

Sommaire

Remerciement	
Dédicace	
Résumé	
Liste des abréviations et unités	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
INTRODUCTION GENERALE	1

Chapitre I : Procédés d'oxydation avancée

I.1. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA)	3
I.2. Les procédés d'oxydation avancée cités fréquemment dans la littérature	4
I.2.1. Procédé Fenton (H_2O_2/Fe)	4
I.2.2. Procédé chimique peroxonation (H_2O_2/O_3)	5
I.2.3. Photocatalyse hétérogène	5
I.2.4. Electro-Fenton	5
I.3. Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée	5
I.3.1. Les avantages	5
I.3.2. Les inconvénients	6
I.4. Caractéristiques de radical hydroxyle (OH^\bullet)	6
I.5. Procédés Photo-Fenton	7
I.5.1. Principe de fonctionnement	8
I.6. Facteurs d'efficacité du procédé Photo-Fenton	9
I.6.1 Influence des concentrations initiales des réactifs	9
I.6.2. Influence de la luminosité	10
I.6.3. Influence du potentiel hydrogène (pH)	10
I.7. Avantages et inconvénients de procédé Photo-Fenton	10

Chapitre II : Polluants émergents

II.1. Généralités et définitions	12
II.2. Classification des micropolluants	13

II.3. Caractéristiques des polluants émergents	14
II.4. Types des polluants émergents	15
II.5. Polluants émergents de classe pharmaceutiques	15
II.5.1. Généralités et définition	15
II.5.2. Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux	16
II.5.3 Devenir des composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration	18
II.5.4. Toxicité sur les êtres vivants et environnement	19
II.5.5. Impact sur les êtres vivants et environnement	20
II.5.6. Surveillance et gestion	20

Chapitre III : Synthèse bibliographique

III.1.Synthèse bibliographique	21
CONCLUSION	33
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	35

INTRODUCTION GENERALE

INTRUDUCTION GENERALE

L'eau est l'élément central de tous les processus socio-économiques, quel que soit le degré de développement de la société. L'utilisation intensive de l'eau et la demande de plus en plus croissante par l'ensemble des activités agricoles et industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce sur la planète [1]. En effet, ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans l'eau, mettant en péril le fragile équilibre naturel qui a permis à la vie de se développer sur la terre. Ce qui a causée l'apparition dans l'environnement des polluants émergents réfractaires (hormones, molécules pharmaceutique, colorants, produits phytosanitaires) difficilement dégradable par un système de traitement conventionnelle.

Cependant, plusieurs études ont été consacrées pour ce domaine, du fait que, les expériences ont montré que les techniques conventionnelles de traitements des eaux sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût très élevé ou bien une source de pollution secondaire (Formation de boue). D'où la nécessité de développer des méthodes plus efficaces pour le traitement de ce genre de polluants à savoir : les procédés d'oxydation avancée.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des techniques efficaces pour l'élimination des contaminants émergents et récalcitrants des eaux usées [2]. L'ensemble de ces procédés font appelés à des entités fortement oxydantes ; majoritairement des radicaux hydroxyles ($\text{OH}\cdot$) capable de minéraliser totalement ou partiellement la pluparts des composés organiques et organométalliques présents dans l'eau [3].

Dans le présent mémoire, nous nous somme intéressé par les procédés d'oxydation avanacée en choisissant le procédé Photo-Fenton pour suivre la dégradation d'un polluant émergeant à partir d'un effluent pharmaceutique. L'acide salicylique est utilisé en médecine pour ses propriétés antalgiques et anti-inflammatoires. C'est notamment le principal actif de l'aspirine [4], ce dernier a été choisi comme molécule modèle pour notre étude.

Ce mémoire sera structuré en trois chapitres en commençant par la présente introduction qui donne une idée générale sur le thème abordé :

- Le premier chapitre de ce mémoire présente des généralités sur les procédés d'oxydation avancée. La fin de ce chapitre est dédiée au procédé Photo-Fenton.
- Le deuxième chapitre est consacré aux polluants émergents et leurs effets ainsi que les polluants choisis tels que l'acide salicylique.
- Le troisième chapitre comporte une synthèse bibliographique sur les différents procédés d'oxydation avancée ainsi leurs efficacités dans la dégradation des différents polluants dans les eaux usées ou contaminées.

Enfin on achève par une conclusion où elle regroupe l'essentiel des résultats envisagés au cours de cette synthèse bibliographique ainsi des perspectives et recommandation.

CHAPITRE I
PROCEDES D'OXYDATION
AVANCEE

Chapitre I

Procédés d'oxydation avancée

I.1. Généralités sur les procédés d'oxydation avancée (POA)

La protection de l'environnement est devenue un enjeu économique et politique majeur. L'eau de son côté, apparaît comme un des éléments majeurs des données environnementales. Tous les pays du monde sont concernés par la sauvegarde des ressources en eau douce [5]. Par ailleurs la dépollution des eaux usées et l'assainissement des réserves d'eau potable demeurent aujourd'hui d'une préoccupation majeure. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les procédés d'oxydation avancée (POA) (Advanced Oxidation Process), ces techniques apportent une solution en prouvant leur efficacité, permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement [6].

Le terme POA se réfère à un ensemble des procédés d'oxydation, caractérisé par une utilisation commune des radicaux OH^\bullet pour détruire les composés organiques complexes et non biodégradables en produits finis à l'état ultime [7].

Les POA incluent plusieurs procédés : [8]

- **Procédés d'oxydation chimiques :**

Impliquant les réactifs suivant :

- ✓ Réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$) ;
- ✓ Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$) ; etc.

- **Des procédés photochimiques :**

En distingue deux phases et pour chaque phase on a :

A/En phase homogène :

- ✓ Photolyse direct (UV seul) ;
- ✓ Photolyse de H_2O_2 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$) ;
- ✓ Photolyse de l'ozone (O_3/UV) ;
- ✓ Photo-Fenton($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$).

B/En phase hétérogène :

- ✓ Photo catalyse hétérogène (TiO₂/UV), etc.

- **Des procédés électrochimiques :**

Ce procédé se divise en deux types :

A/Directs :

- ✓ Oxydation anodique,

B/ Indirects :

- ✓ électro-Fenton,

- **Des procédés électriques :**

On trouve :

- ✓ Sono-lyse,
- ✓ faisceau d'électron, etc.

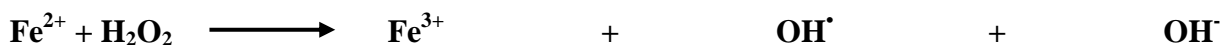
Plusieurs paramètres peuvent influencer sur l'efficacité de ses procédés, on peut citer :

- la concentration en oxydant,
- l'intensité de la lumière UV,
- le pH,
- la température, etc.

I.2. Les procédés d'oxydation avancée cités fréquemment dans la littérature sont

I.2.1. Procédé Fenton (H₂O₂/Fe)

Traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H₂O₂) par les ions ferreux (Fe²⁺) à pH acide (2,8 à 3), en vue de générer le radical hydroxyle (OH[•]) [9, 10].



1.2.2. Procédés chimiques peroxonation (H_2O_2/O_3)

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres[11]. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles[12].

1.2.3.Photo-catalyse hétérogène

Cette technique repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière et la création de paires électrons/trous par absorption d'un photon d'énergie supérieure ou égale à celle de la bande interdite du semi-conducteur [13].

Le dioxyde de titane (TiO_2) est le photocatalyseur le plus utilisé en traitement d'eau résiduaire industrielle, en raison de la faible énergie nécessaire à son activation ($E_{act}= 3,2$ eV) [14].

1.2.4. Electro-Fenton

Cette méthode est basée sur la production in situ du Fe^{2+} et/ou H_2O_2 dans le milieu par réduction à deux électrons de l'oxygène moléculaire sur une cathode de graphite, carbone vitreux réticulé, nappe de mercure ou cathodes à diffusion d'oxygène[15] . Son efficacité dépend de nombreuses variables et paramètres comme le pH, l'intensité du courant, la nature de l'électrolyte, le rapport Fe^{2+}/H_2O_2 , etc. [10]

1.3. Les avantages et les inconvénients des procédés d'oxydation avancée

Les POA offrent de nombreux avantages [16, 17, 18], en comparaison avec les autres procédés biologiques ou physico-chimiques conventionnels ainsi quelques avantages et inconvénients sont résumés comme suit :

1.3.1.Les avantages

- ✓ En général, il est possible d'atteindre une minéralisation totale du polluant, contrairement aux technologies conventionnelles (principalement biologiques), qui n'arrivent pas à oxyder complètement la matière organique (sans utiliser de puissants oxydants) ;
- ✓ Ils ne produisent pas des boues qui requièrent un traitement additionnel ;

- ✓ Dans beaucoup de cas, ils consomment moins d'énergie que d'autres méthodes (par exemple, l'incinération) ;
- ✓ Ils permettent de transformer des polluants réfractaires en produits biodégradables qui peuvent ensuite être traités par des méthodes plus économiques, comme les traitements biologiques.

I.3.2. Les inconvénients

- ✓ Problème économique : couts d'investissement et de fonctionnement/ de maintenance relativement élevés ;
- ✓ Non adapté au traitement de grands volumes ;
- ✓ L'élimination du peroxyde résiduel peut devoir être envisagée.

I.4. Caractéristiques du radical hydroxyle OH[•]

Les procédés d'oxydation avancée se basent principalement sur la génération des entités oxydantes très puissantes capables de réagir rapidement et de manière non sélective sur les polluants organiques présents dans le milieu réactionnel. Ces intermédiaires oxydants appelés aussi les radicaux libres ou majoritairement dans les POA sont des radicaux hydroxyles OH[•] [13].

Un radical hydroxyle OH[•] (est une molécule composé d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente [19], Cette caractéristique lui confère une grande réactivité vis-à-vis de nombreux composés organiques, inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10⁻⁹s [20]. La figure ci-dessous représente les caractéristiques du radical hydroxyle OH[•] .

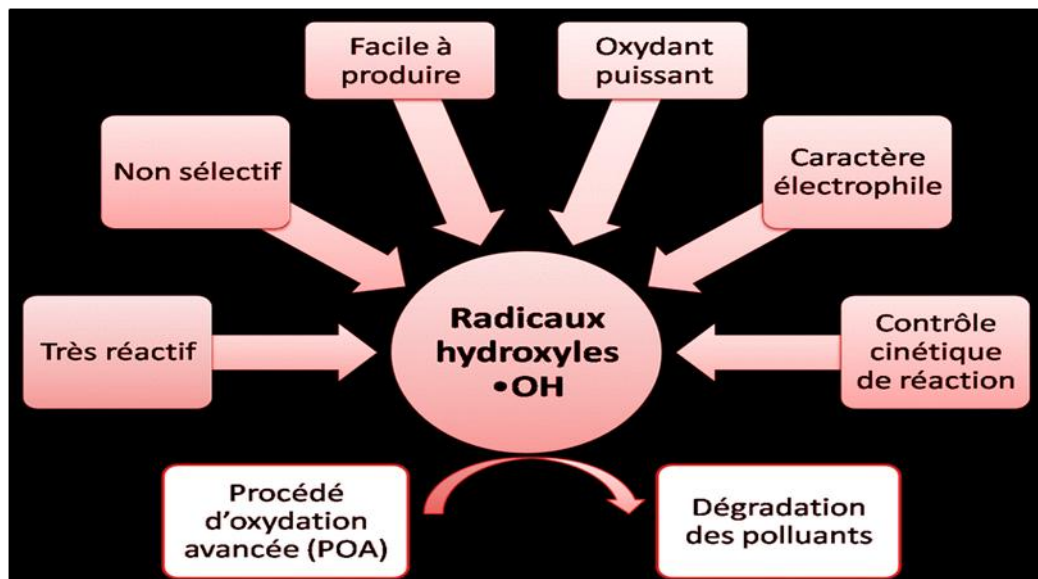


Figure. I.1. Caractéristiques du radical hydroxyle OH[•] [21]

I.5. Procédés Photo-Fenton

Le procédé Photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement UV pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺, l'irradiation au cours de la réaction Photo-Fenton possède une double fonctionnalité.

Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer [22].

Le procédé Photo-Fenton vient pallier à quelques inconvénients du système Fenton classique grâce à une source d'irradiation (UV).

En effet, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton est la réaction de réduction de Fe³⁺, Ainsi l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe²⁺ sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques [20].

Le procédé Photo-Fenton fait appel au fer et H₂O₂ pour produire les radicaux OH[•] qui vont être responsable dans la dégradation des polluants émergents.

I.5.1. Principe de fonctionnement

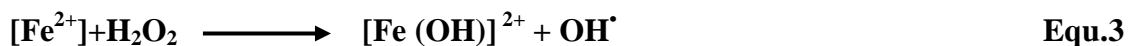
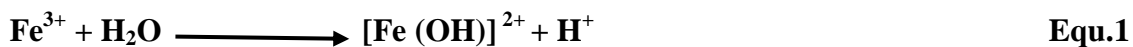
L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe^{2+} à partir de la photolyse du Fe^{3+} . C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe^{2+} initial est remplacé par du Fe^{3+} en quantités catalytiques.

- Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ (équation 1).

- L'irradiation UV ($400 > \lambda > 300 \text{ nm}$) d'un tel système permet de générer in situ le Fe^{2+} (équation 2), qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles (équation 3), régénérant ainsi le Fe^{3+} dans le milieu [23].

Basé sur le concept où le sel de Fer sert de catalyseur et le H_2O_2 d'agent oxydant, le procédé Photo-Fenton est efficace et faible coût pour le traitement de l'eau et produit plus des OH^\bullet comparé aux systèmes $\text{Fe}/\text{H}_2\text{O}_2$ ou $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$. [7]

La formation des radicaux par Photo-Fenton se fait suivant le cycle suivant [24] :



La vitesse de la photo-réduction de Fe^{3+} ainsi que la vitesse de production du radical OH^\bullet dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité.

Le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ se présente à des concentrations relativement élevées dans des conditions d'acidité faible, d'où sa prédominance dans le milieu.

La production des OH^\bullet à la fois par la photolyse de Fe^{3+} et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H_2O_2 est négligeable car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visibles (équation 4). Le complexe $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles. [1]

Grâce aux radicaux hydroxyles produits in situ à la fois par la réaction de Fenton et par la photolyse de Fe^{3+} ; la dégradation de la matière organique a lieu. L'étape dominante de ce système est la réaction photochimique avec la génération de complexes hydroxo-ferriques en produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique.

I.6. Facteurs d'efficacité du procédé Photo-Fenton

L'efficacité du traitement Photo-Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 , du pH et évidemment de l'intensité lumineuse.

I.6.1. Influence des concentrations initiales des réactifs

Le majeur paramètre qui influence sur l'efficacité du procédé Photo-Fenton est fortement le rapport des concentrations $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ présent dans la solution, mais aussi du pH de ce dernier [25].

Selon Huaili et ses collaborateurs [26], la formation des radicaux hydroxyles est accélérée lorsque la concentration de H_2O_2 augmente, ce qui conduit à une plus grande vitesse pour la dégradation du colorant acide Eosine Y. Au-delà de laquelle le peroxyde d'hydrogène se décompose et se combine avec les radicaux hydroxyles, Cette augmentation atteint une limite. D'autre part, ils ont montré que le taux d'abattement de la minéralisation du colorant diminue, lorsque la concentration des ions ferreux est limitée par une valeur optimale (au-delà de 600 mg.L-1).

Le procédé Photo-Fenton est généralement inapplicable aux eaux usées très chargées en matière organique (DCO élevé, tels que les effluents hospitaliers, les effluents des usines pharmaceutiques et les eaux résiduaires urbaines), puisque la turbidité empêche la pénétration du rayonnement UV. Il est plutôt applicable aux matrices caractérisées par de faibles DCO [27].

I.6.2. Influence de la luminosité

Ce procédé peut utiliser les UVA ($\lambda = 315-400$ nm), UVB ($\lambda = 285-315$ nm), et UVC ($\lambda < 285$ nm) comme source d'énergie. L'intensité et la longueur d'onde de la radiation ont une grande importance dans la destruction des polluants organiques. L'inconvénient de ce procédé est son coût très élevé à cause de l'utilisation d'une lumière artificielle [28].

Des études récentes [29] ont montré qu'il est possible d'utiliser les rayons solaires comme source d'énergie ($\lambda > 300$ nm). En effet, la détermination de ce qu'on appelle « l'indice économique-environnemental » (IEE) montre que l'utilisation des rayons solaires est préférable à celle d'une lampe UV vu que cela respecte à la fois les côtés économique et environnemental.

I.6.3. Influence du potentiel hydrogène (pH)

Plusieurs auteurs [30] concluent qu'un pH compris entre 2,5 et 3,0 est optimum. Cet intervalle de pH permet d'éviter la précipitation du fer et il augmente aussi la concentration des complexes aqueux de Fe(III), mono- et dihydroxylés, qui absorbent la lumière UV plus efficacement que les complexes Fe(III) non hydroxylés. Cependant, le fer pouvant former des complexes avec plusieurs bases de Lewis, certains auteurs ont suggéré qu'en présence d'agents complexant la nécessité d'acidification pourrait être contournée ; Par exemple, les eaux usées peuvent contenir des acides carboxyliques ou ces derniers peuvent être générés au cours du processus d'oxydation lui-même.

Rappelons la photo réduction des complexes Fe(III) a lieu à des longueurs d'onde plus élevées, lorsque les ligands aqueux et hydroxyles sont remplacés par des agents complexant plus forts qui absorbent à des longueurs d'onde plus élevées. Par conséquent, en présence d'irradiation par la lumière du soleil, ces complexes contribuent plus à la photo réduction. C'est pourquoi, il faut préciser que la gamme de pH optimale de 2,5-3,0, choisie d'après les spectres d'absorption des différents complexes aqueux et hydroxyles de Fe(III), ne vaut qu'en l'absence d'agents complexant. Par conséquent, la seule véritable contrainte semble être la nécessité d'éviter la précipitation du fer [30].

I.7. Avantages et inconvénients de procédé Photo-Fenton

Le procédé Photo-Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}/\text{UV}$) a plusieurs avantages par rapport aux autres POA. Quelques avantages et inconvénients sont résumés dans le tableau I.1 suivant :

Tableau I.1. Avantages et inconvénients de procédés Photo-Fenton [9, 31, 32]

AVANTAGES	INCONVENIENTS
<ul style="list-style-type: none">-Technique peut être utilisé seule ou comme prétraitement ;-Facile de mise en œuvre ;-Utilisation de l'énergie solaire ;-Photo décarboxylation des complexes stables de Fe(III) générés avec les acides carboxyliques ;-Enlèvement rapide de la matière organique ;-Augmenter le taux de dégradation des contaminants organique ;- Génère plus des OH[*] comparé aux procédé Fenton ;	<ul style="list-style-type: none">-Ajustement de pH avant et après traitement de l'eau ;-Durée de vie de lampes UV ;-Consommation de réactifs chimiques ;-Ne peut être utilisé sur tous les endroits de globe : il a des limitations tels que la forte turbidité, la présence de particules solides, de métaux lourds, la forte DCO et DBO

CHAPITRE II
POLLUANTS EMERGENTS

Chapitre II

Polluants émergents

II.1.Généralités et définitions

Le développement de l'industrie, de l'agriculture et la croissance de la population conduit à l'utilisation de nombreuses substances chimiques et avec l'amélioration de la surveillance et les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale, la présence d'un bon nombre de ces composés chimiques dits « polluants émergents » est mise en évidence dans les différentes matrices (air, eau et sol) [29].

Ainsi, certaines classes de ces polluants ont été constituées selon leur origine, parmi lesquels : les médicaments et résidus de médicaments, les hormones naturelles, et certains produits chimiques issus de l'activité humaine et industrielle [33].

Ces polluants ont fait l'objet de recherches des institutions universitaires [34], de l'industrie et des services gouvernementaux, les praticiens de la médecine et de la pharmacie ainsi que le grand public exercent tous, à des degrés divers, une influence sur l'industrie pharmaceutique tandis que dans ces dernières années montrant des effets défavorables sur la faune et parfois sur l'homme malgré leurs faibles concentrations [29].

Les stations d'épuration reçoivent un large flux des effluents complexes qui contiennent plusieurs centaines de molécules en concentration variable : de quelques microgrammes par litre ($\mu\text{g/L}$) pour certaines à plusieurs centaines de microgrammes par litre pour d'autres qui ne sont pas totalement éliminées tout au long de la filière des procédés de traitement [35]. Les effluents de la station d'épuration sont considérés comme une source majeure de pollution pour les polluants émergents [36] ; il y a plusieurs sources, l'industrie les hôpitaux [29] :

Les dispensateurs de soins (médecins, dentistes, infirmiers, pharmaciens et vétérinaires), qu'ils travaillent dans un hôpital, une clinique, une pharmacie ou un cabinet privé, peuvent prescrire des médicaments ou recommander comment les administrer [34].

Ainsi, de nombreuses recherches [29] sont effectuées afin de développer des procédés de traitement additionnels efficaces et écologiques pour éliminer ces polluants émergents.

Les polluants émergents sont des substances actuellement non inclus dans les programmes de suivi et qui peuvent faire l'objet d'une réglementation future du fait de ses effets ou de sa persistance.

Le groupe de travail du Massachusetts « Department of Environmental Protection (MassDEP) » aux U.S.A. a défini les polluants émergents comme des substances ou des mélanges dangereux (naturels ou anthropiques, microbiens ou radiologiques) ».

Ils se caractérisent par leurs effets à long terme sur la santé, comme l'apparition de cancers, en raison de leur accumulation et de leur persistance, même à très faibles doses. Ils sont généralement dépourvus de statut réglementaire [37].

Au début des années 1990, les composés dangereux non polaires, c'est-à-dire les polluants organiques persistants (POP) et les métaux lourds, focalisaient l'intérêt et étaient considérés comme polluants prioritaires. Ils faisaient de ce fait partie de programmes intensifs de surveillance de l'environnement. Depuis le début des années 2000, ces composés sont moins pertinents pour les pays industrialisés en raison d'une réduction drastique d'émissions liée à l'adoption et la mise en œuvre de mesures appropriées et à l'élimination progressive de sources de pollution majeures [38].

Il s'agit bien souvent de molécules, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement identifiées, pour lesquelles les données concernant leur présence, leur devenir dans l'environnement et leurs impacts potentiels sur la santé ou l'environnement sont parcellaires. Parmi ces polluants émergents on trouve : [39]

- Médicaments qui peuvent être soumis ou non à prescriptions médicales (antibiotiques, pharmaceutiques, hormones) à usage humain ou vétérinaire ;
- Produits d'usage quotidien (détergents, désinfectants, antioxydants...) ;
- Produits d'origine industrielle (retardateurs de flamme, nanoparticules).

Les micropolluants sont une classe particulière de polluants, qui commence à peine à être connue [40].

II.2. Classification des micropolluants

Il existe de multiples catégories de micropolluants, classées selon deux grandes familles : [41]

- Les micropolluants minéraux tels que métaux, métalloïdes et éléments radioactifs : plomb, cadmium, mercure, arsenic, antimoine, radon, uranium, etc.
- Les micropolluants organiques : pesticides, hydrocarbures, solvants, détergents, cosmétiques, substances médicamenteuses, etc.

II.3. Caractéristiques des polluants

Les polluants sont caractérisés selon leurs propriétés physico-chimiques et on peut citer quelques-uns [42] :

➤ Solubilité aqueuse :

Elle est influencée par : la température, la pression et la fraction molaire. Les composés très solubles sont facilement transportés par l'eau, car ils suivent son écoulement.

➤ Tension de vapeur :

Ce paramètre sert à estimer la tendance d'un produit à se volatiliser et donc à passer dans l'atmosphère gazeuse à partir de la phase aqueuse du sol.

Plus un produit sera volatil, moins grande sera son affinité pour le sol. Il sera éliminé dans l'atmosphère avant d'être bio dégradé.

La loi de Henry décrit les équilibres phase liquide-phase gazeuse : $H = C_g/C_l$

$$\left\{ \begin{array}{l} H = \text{constante de Henry} \\ C_g = \text{concentration en phase gazeuse du constituant} \\ C_l = \text{concentration en phase liquide du constituant} \end{array} \right.$$

➤ Adsorption :

L'adsorption dépend de la charge électrique des polluants.

Les polluants peuvent être adsorbés par des interactions ioniques, polaires, hydrophobes ou hydrophiles.

Les polluants sous forme de précipités et les liquides non miscibles à l'eau peuvent entraîner des occlusions des pores du sol, leur accessibilité aux microorganismes s'en trouve d'autant plus limitée.

➤ Biodégradabilité :

La biodégradation des composés organiques se produit en condition aérobie ou anaérobie selon la structure moléculaire et les conditions environnementales. Le potentiel de biodégradation permet de classer les composés en trois catégories :

- les composés dégradables ;
- les composés persistants : ne changent pas d'état spontanément ;
- les composés récalcitrants.

L'étude du potentiel de dégradation d'une molécule permet de définir sa dégradabilité. Certains polluants émergents peuvent être dégradés en des molécules encore plus toxiques que la molécule mère [43].

Le phénomène de dégradation est peut être classé comme suit [44]:

- La biodégradation : C'est une dégradation biotique qui se réalise par des bactéries ou des enzymes. Certaines molécules pharmaceutiques tels que l'aténolol, la carbamazépine ou encore l'ibuprofène semblent facilement biodégradables.
- La photodégradation : C'est une dégradation abiotique, où on distingue deux processus de photodégradation : la photolyse directe, initiée par la lumière du soleil et la photolyse indirecte qui nécessite la présence de radicaux libres ou d'oxygène singulet permettant l'oxydation des contaminants.

II.4. Types des polluants émergents_

Ces substances [43] sont de nature chimique ou biologique et peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, comme elles peuvent être le résultat de traitements de dépollution ; parmi ces polluants chimiques, on trouve :

- 1) Les substances pharmaceutiques ;
- 2) Cosmétiques ;
- 3) Les pesticides ;
- 4) Les plastifiants ;
- 5) Certains polluants biologiques comme par exemple le prion, l'ADN des bactéries résistantes aux antibiotiques, les virus, les toxines font partie de cette catégorie.

II.5. Polluants émergents de classe pharmaceutiques

II.5.1. Généralités et définition

Ce sont les substances actives présentes en petite quantité dans toutes compositions présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies

humaines ou animales en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique [45].

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic.

Elles sont classées selon [46] :

- 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).
- leurs propriétés physico-chimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques.

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.

II.5.2. Mobilité et transfère des polluants pharmaceutiques dans le milieu aqueux

Les principales sources de pollution des eaux pharmaceutiques, peuvent-être distinguées en deux types :

- Sources diffuses :

Ce sont des rejets via les urines et les matières fécales humaines ainsi que les animaux de compagnie et d'élevage (Lixiviation et lessivage après épandage des lisiers et purins)

Ce sont aussi tous les médicaments non utilisés (MNU) qui sont jetés dans les éviers, à la poubelle ou dans les toilettes...etc [47].

- Les sources ponctuelles :

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration.

Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés

notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs [48].

La figure ci-dessous représente les différentes sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques :

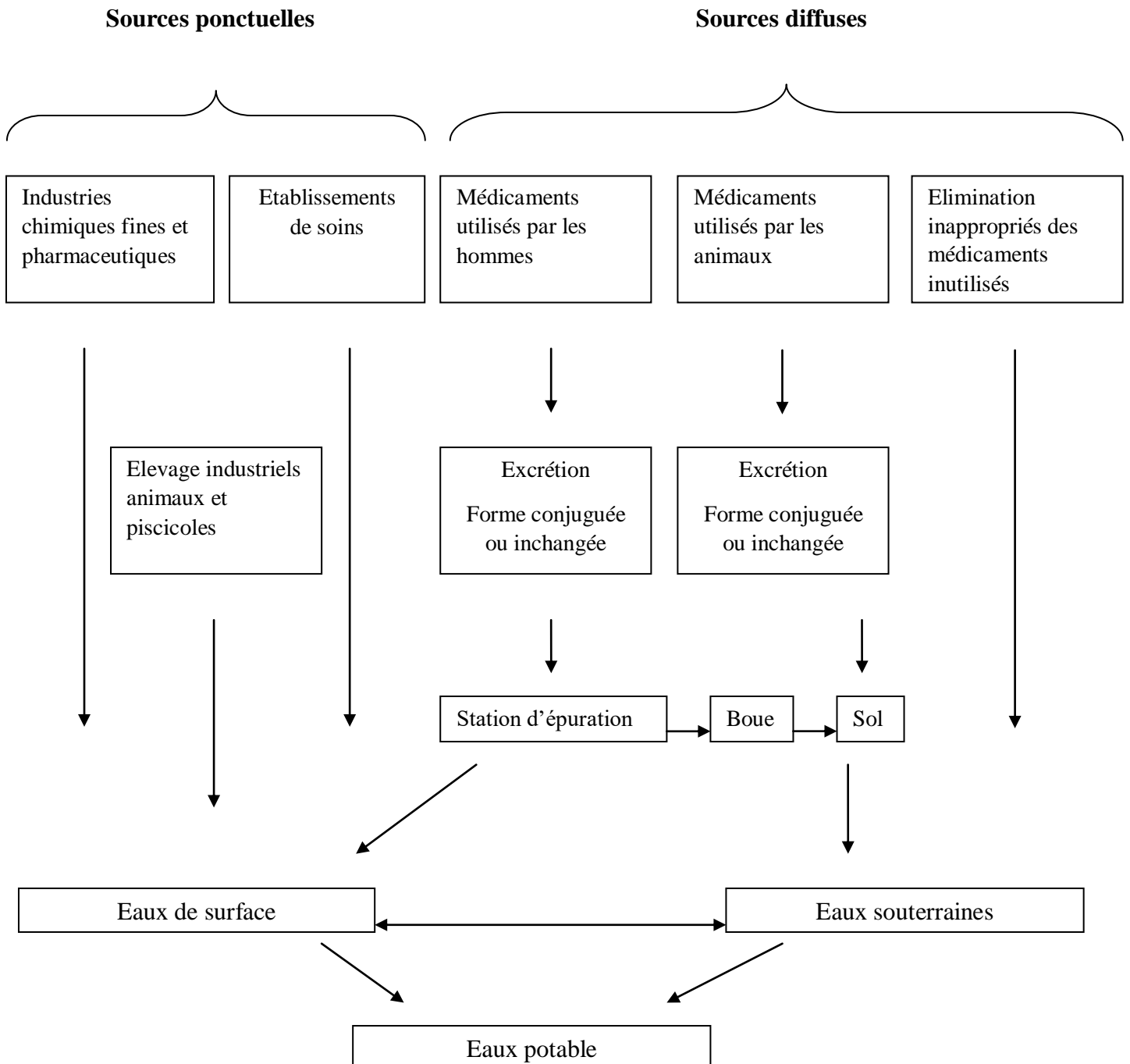


Figure II.1. Source de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [49]

II.5.3 Devenir des composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration :

Les produits pharmaceutiques sont principalement retrouvés dans les eaux usées suite à leurs expositions métaboliques par l'homme et les animaux notamment via les effluents hospitaliers ou agricoles (médicaments vétérinaires).

Les résidus de produits pharmaceutiques, présents dans les réseaux usés domestiques, sont traités dans les stations d'épuration où ils sont partiellement éliminés et ça ne signifie pas leur destruction complète : ils peuvent être dégradés en produits également actifs [50].

En plus des composés pharmaceutiques, on peut trouver des produits de dégradation issus des processus de transformation métabolique. Ces métabolites sont généralement plus hydrosolubles et plus polaires, donc plus facilement dégradés par l'organisme.

Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques et de leurs métabolites dans les stations d'épuration est fonction [51]:

- ✓ caractéristiques de traitement (procédés, temps de rétention dans la station, nature des influents).
- ✓ propriétés physico-chimiques des molécules [52].

Le tableau ci-dessous représente quelques principes actifs les plus fréquemment dosés dans les stations d'épuration (exemple le bassin Loire-Bretagne) :

Tableau II.1. Quelques principes actifs les plus fréquemment dosés dans les stations d'épuration (exemple le bassin Loire-Bretagne) [51]

Composés	Classe thérapeutique	Concentrations mesurés (µg/l)
Carbamazépine	Antidépresseur	1,10
Diazépam		0,06
Caféine		0,05
Bézafibrate	Hypolipémiant	3,10
Gemfibrozil		0,51
Ac.clofibrrique		0,55
Salbutamol	Broncho-dilatateurs	0,19
Propranolol	Bêtabloquant	0,59
Metoprolol		22,0
Iopromide	Agent de contraste	0,09
Iopamidol		0,18
Aspirine	Anti-inflammatoire	4,10
Paracétamol		0,11
Naproxène	Anti-inflammatoires	0,39
Kétoprofène		0,12
Indométhacine		0,20
Ibuprofène		0,53
Diclofénac		Non stéroïdiens

II.5.4. Toxicité sur les êtres vivants et environnement :

Les études cherchant à démontrer la toxicité des produits pharmaceutiques sur les êtres vivants sont de deux types [53]:

- Toxicité Aigüe : correspond à des études durant lesquelles un organisme va être soumis à une concentration croissante de polluants jusqu'à la mort.

- Toxicité chronique : correspond à des études d'observation ou de simulation du milieu naturel, à des gammes de concentration en produits pharmaceutiques du même ordre de grandeur que les occurrences maximales constatées dans l'environnement.

II.5.5. Impact sur les êtres vivants et environnement

Une fois que ces polluants se retrouvent dans l'environnement, ils peuvent contaminer les organismes vivants et potentiellement les affecter, surtout si ils sont bio-accumulables (peuvent s'accumuler au cours du temps dans l'organisme).

Les médicaments étant, de plus, des substances créées et prescrites au patient en raison de leurs effets dans l'organisme, on peut supposer qu'elles peuvent également induire des effets chez les autres êtres vivants [54].

II.5.6. Surveillance et gestion

L'un des enjeux de la surveillance est de caractériser précisément la qualité des eaux souterraines. Toutefois, avant de mettre en œuvre des capteurs adaptés, les enjeux de priorisation des substances à surveiller demeurent.

Les polluants émergents sont par ailleurs présents dans différents compartiments, de l'amont des rejets jusque dans l'océan et l'atmosphère en passant par les eaux souterraines et les eaux de surface [40]. Les informations relatives au comportement des polluants émergents et à leur devenir dans l'environnement sont en grande partie manquantes. Leur biodégradation et leur transformation dans les eaux de surface et souterraines varient en fonction de leur biodisponibilité ainsi que de la présence de micro-organismes capables de les métaboliser [55].

CHAPITRE III

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre III

Synthèse bibliographique

III.1. Synthèse bibliographique

Suite aux conséquences de la pandémie (covid 19) et durant notre période de confinement, nous nous sommes intéressées par la rédaction de cette partie nommée la synthèse bibliographique et cela dans le cadre de la réalisation de notre projet de fin d'étude. Notre synthèse repose sur des travaux de recherche qui s'intéressent à l'élimination des différents polluants principalement les polluants émergents ou micropolluants pharmaceutiques à travers les différents procédés d'oxydation avancée en se basant essentiellement sur le procédé Photo-Fenton.

En 2020 :

Z. Askarniya et ses collaborateurs [56] ont étudié la décoloration du rouge Congo en utilisant la cavitation hydrodynamique (HC) individuellement et en combinaison avec H_2O_2 , $FeSO_4$ et le processus de Fenton. Une enquête expérimentale a été menée en utilisant la méthodologie de surface de réponse (RSM) basé sur la méthode BoxBehnken et en utilisant différentes concentrations de sulfate de fer ($FeSO_4$) de l'ordre de 0 à 50mg/l, concentration d'hydroxyde d'hydrogène (H_2O_2) de l'ordre de 0 à 1000 mg/l et un pH variable de l'ordre de 3 à 10. L'augmentation de la concentration de $FeSO_4$ et de la concentration de H_2O_2 et la diminution du pH initial ont permis une décoloration maximale de 70% en utilisant la combinaison de la cavitation hydrodynamique et le procédé de Fenton. Ce résultat est spécialement obtenu à des valeurs de : pH=3, $[H_2O_2]=1000$ mg/l et $[FeSO_4] =25$ mg/l.

Un coefficient synergique de 3,22 a montré l'efficacité du processus combiné de HC et du réactif de Fenton par rapport aux processus individuel. Les rendements obtenus pour HC, le procédé de Fenton et le procédé combiné de HC / procédé de Fenton sont présentés dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1. Les rendements obtenus par la cavitation hydrodynamique (HC) seule ; le procédé de Fenton et le procédé combiné de HC/ procédé de Fenton [56]

Procédé utilisé	HC seule	le réactif de Fenton	HC/ réactif de Fenton
Rendement (mg/kj)	6×10^{-4}	$2,9 \times 10^{-3}$	$8,3 \times 10^{-3}$

H.Ghasemi et ces collaborateurs [57] ont synthétisé des nanoparticules hybrides $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$, par la suite, ces derniers ont servi comme catalyseur dans la réaction de Fenton pour la décoloration du bleu de méthylène à partir d'une solution en utilisant une méthode de co-précipitation.

Les catalyseurs synthétisés ont été caractérisés en utilisant les techniques XRD, EDS, FE-SEM et BET. Cette caractérisation a révélé la formation de particules hybrides en régime nanométrique et la présence de phases d'oxyde de cuivre et d'oxyde de fer. L'échantillon avec 20% en poids de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$ a montré une surface spécifique plus élevée en comparaison avec d'autres catalyseurs synthétisés (par exemple, hybride 10 et 30% en poids de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$, oxydes simples de Fe_3O_4 et CuO).

Des performances catalytiques élevées de nanoparticules de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$ synthétisés à des pourcentages en poids différents ont été confirmés par une dégradation rapide du bleu de méthylène en présence de peroxyde d'hydrogène : L'analyse de l'activité catalytique révèle que les nanoparticules avec une composition de 20% en poids $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$ sont meilleurs par rapport ceux avec 10% et 30% en poids. Les effets de la quantité de catalyseur, du pH de la solution, du dosage de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et du temps de réaction sur les performances catalytiques de 20% en poids de $\text{Fe}_3\text{O}_4 / \text{CuO}$ ont été évalués. En effet une efficacité d'élimination de colorant élevée de 94% a été obtenue. Les conditions optimales pour atteindre l'efficacité d'élimination de la couleur la plus élevée (soit 94%) ont été obtenues à $\text{pH} = 7$, 50 mL de solution réactionnelle contenant 10 mg / L de bleu de méthylène, 16 mmol / L de peroxyde d'hydrogène, 0,08 g de catalyseur et le temps de réaction de 90 min. Le catalyseur synthétisé présente une grande stabilité structurelle et une grande capacité de réutilisation avec une efficacité d'élimination de colorant supérieure à 90% après cinq cycles de réaction successifs.

N P F.Gonçalves et ces collaborateurs [58] ont proposé une réaction de Photo-Fenton hétérogène avec des matériaux magnétiques à base de fer comme alternative au procédé de Fenton homogène pour éliminer les contaminants de préoccupation émergente (CEC) en

raison du faible coût, de la récupération et de la réutilisation faciles. Le matériau à base de fer est pour maintenir une concentration optimale de fer en solution, aussi il active les molécules de H_2O_2 en surface. Des particules magnétiques (MP) revêtues de différentes quantités d'acide humique (HA), préparées par un procédé de co-précipitation dans des conditions anoxiques et oxygénées ont été synthétisées comme le montre la figure III.1 suivante :

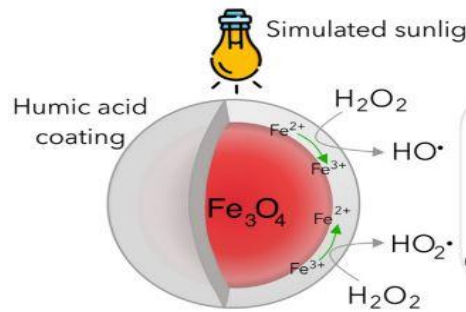


Figure III.1. Schéma des particules magnétiques (MP) synthétisées [58]

Dans cette étude, l'acide humique (HA) enrobé de particules magnétiques Fe_3O_4 (Fe_3O_4/HA). Les matériaux Fe_3O_4 / HA ont été testés en milieu aqueux en utilisant le 4-chlorophénol comme substrat standard en travaillant à différents pH, en présence de H_2O_2 , dans l'obscurité et sous une irradiation solaire simulée. Le matériau le plus performant a été testé pour l'élimination d'un mélange de CEC dans des échantillons d'eaux usées. Pour la première fois une analyse XPS minutieuse de la spéciation du fer de la surface des MP a été réalisée dans le but de corréliser les diverses espèces de fer à la surface avec la réactivité des matériaux synthétisés à activer (en sombre ou sous irradiation solaire) H_2O_2 . Il a été remarqué que :

- Le revêtement HA a augmenté l'efficacité du catalyseur, à la fois dans l'obscurité et sous irradiation en montrant les meilleures performances à pH inférieur à 4 sous la lumière solaire simulée.
- La spéciation du fer à la surface des PM a joué un rôle primordial dans l'activation (photo) de H_2O_2 . Il a été trouvé que de la défektivité de surface favorise la dégradation rapide en raison d'une réactivité hétérogène plus élevée qui favorise les sites défectueux. Les MP / HA les plus performants ont montré une efficacité élevée pour la réduction des CEC, à savoir : Carbamazépine ; l'ibuprofène ; le bisphénol A et le 5-tolylbenzotriazole. Ces résultats obtenus ont montré l'application potentielle du processus hétérogène Photo-Fenton activé par ces matériaux respectueux de l'environnement dans les traitements avancés des eaux usées.

S. Agrawal et ces collaborateurs [59] ont analysé l'efficacité de dégradation de « l'acri flavine » (un colorant) en utilisant le réactif Photo-Fenton avec de l'oxygène moléculaire singulet. La dégradation photochimique de l'acri flavine en utilisant différents processus, c'est-à-dire singulet-oxygène-Photo-Fenton (SOPF), Photo-Fenton (PF), Photo-Fenton en dessous de 10 ° C et oxygène moléculaire singulet (SO/PF<10°C), a été comparée. Plusieurs paramètres ont été étudiés. Les résultats ont montré que le processus singulet-oxygène/ Photo-Fenton a donné le meilleur résultat.

K. Hasani et ces collaborateurs [60] ont étudié l'efficacité du procédé sono-électro-Fenton pour l'élimination de l'antibiotique « Cefixime » à partir des solutions aqueuses par la méthodologie de surface de réponse (RSM) et d'évaluer la toxicité des effluents par les microorganismes. Dans cette étude, la dégradation des eaux usées synthétiques contenant du « céfixime » a été étudiée dans un réacteur. Les effets du pH, la concentration du peroxyde d'hydrogène, la tension, la concentration initiale d'antibiotique et le temps d'électrolyse ont été étudiés en utilisant le modèle de Box-Behnken et les conditions optimales d'élimination ont été obtenues en analysant les variances. La performance du procédé électro-Fenton et ultrasonique a été évaluée séparément et en combinaison dans des conditions optimales. Les résultats ont montré que dans des conditions optimales résumées dans le tableau III.2. Pour le procédé sono-électro-Fenton, un pourcentage d'élimination a été trouvé de 97,5%. Cependant, le pourcentage d'élimination par électro-Fenton et ultrasons séparément étaient de 81,7% et 9%, respectivement.

Tableau III.2. Les conditions optimales pour la dégradation de l'antibiotique [60]

pH	[H ₂ O ₂]	Tension	concentration initiale d'antibiotique	Temps d'électrolyse
3,07	0,85 mL / L	15 V	10,4 mg / L	81,5 min

O. Ganzenko et ces collaborateurs [61] ont étudié le potentiel du procédé électro-Fenton pour la dégradation et de minéralisation d'un mélange complexe des produits pharmaceutiques. A travers cette étude, il a été trouvé que le taux de minéralisation augmente régulièrement avec l'augmentation du courant sans aucune valeur seuil du fait de la forte contribution du processus d'oxydation anodique avec anode. La minéralisation des produits pharmaceutiques a été confirmée par la surveillance du COT éliminé et les ions azote libérés dans la solution principalement sous la forme de NO₃⁻ et NH₄⁺.

Un temps de traitement court (3 h maximum) à 500 et 1000 mA était une condition de fonctionnement efficace pour augmenter suffisamment la biodégradabilité de l'effluent. Par conséquent, l'électro-Fenton processus permet la dégradation des produits pharmaceutiques non biodégradables en composés plus biodégradables qui pourraient être éliminés de manière plus rentable par un traitement post-biologique.

En 2019 :

N. López-venent et ces collaborateurs [62] (2019) ont utilisé le procédé Photo-Fenton avec des lampes LED UV-A qui possèdent des longueurs d'ondes différentes ($\lambda = 380\text{--}390$, $390\text{--}400$ et $380\text{--}400$ nm) pour l'élimination d'une large gamme de micropolluants comme le diphenhydramine hydrochloride (DPH), ce procédé a montré son efficacité pour l'abattement des micropolluants ciblés. Différentes concentrations de fer (Fe^{2+}) et d'hydroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été testées et surveillées. Les meilleurs résultats en matière d'élimination du DPH ont été obtenus à l'aide des concentrations de fer (II) et (H_2O_2) de l'ordre de $10 \text{ mg } (\text{Fe}^{2+}) / \text{L}$, $150 \text{ mg } (\text{H}_2\text{O}_2) / \text{L}$ respectivement.

Un effet synergique a été observé lorsque deux LED de 380 à 390 nm et deux LED de 390 à 400 nm ont été utilisées. La puissance totale était la même (4,2 W) dans chaque condition expérimentale, mais l'augmentation de la gamme de longueur d'onde à 20 nm (380–400 nm) produit une augmentation du taux d'élimination du DPH, atteignant son élimination totale à 15 min. Ce fait, avec l'utilisation d'un modèle de rayonnement simple, révèle le rôle important qui joue le rayonnement dans le processus de Photo-Fenton.

En 2018 :

A. Boughelouta et ces collaborateurs [63] (2018) ont réalisé le procédé photo-catalyse sur des films minces de ZnO qui ont été déposés par pulvérisation DC dans une maison d'une cible de zinc sous des gaz mixtes Plasma (Argon, Oxygène) sur substrats en verre en faisant varier pression partiel de l'oxygène de 0,09 à 1,3 mbar dans la chambre de dépôt, à une température de substrat de 100°C .

Les échantillons ont été caractérisés par photoluminescence (PL), diffraction des rayons X (XRD), transmissions optiques (UV – vis), microscopie électronique à balayage (SEM) et électrique (effet Hall) des mesures. Les mesures optiques révèlent une transmission élevée, jusqu'à 90%, dans la région spectrale entre 400 et 2500 nm et une grande variation de la bande interdite optique (3,16–4,34 eV). En tant qu'application des films de ZnO déposés, la

dégradation photocatalytique d'une solution synthétique de la rhodamine B (RhB) versée sur une couche mince de ZnO a été obtenue avec succès et un taux d'élimination de 38% a été obtenu après exposition du film à la lumière solaire pendant 3 h. L'influence de la pression partielle d'oxygène dans la chambre de dépôt (conditions de dépôt) sur les films structuraux, optiques et les propriétés électriques sont étudiées. Dans ce cas l'effet de l'oxygène sur les propriétés du ZnO est comme suit :

- À basse pression d'oxygène (0,09–0,1 mbar) : les films développés ont de bonnes propriétés électriques et optiques avec une faible cristallinité. Cependant, les mesures de photoluminescence ont révélé des émissions dans la région visible (bleu et violet).
- Aux pressions moyennes (0,6 mbar, équilibre état) : les films ont montré une bonne cristallinité et des émissions dans la gamme UV accompagnées de mauvaises propriétés électriques.
- Pour des pressions (au-dessus de l'état d'équilibre) : les films obtenus sont de bonnes propriétés cristallines et électriques.
- Aux pressions élevées (1,3 mbar) : les films ont une cristallinité et des propriétés électriques médiocres.

B. Yang et ces collaborateurs [64] ont construit une nouvelle technique de radical hydroxyle électro-généré (OH^\bullet) pour dégrader efficacement la carbamazépine anti-épilepsie (CBZ) représentant un produit pharmaceutique récalcitrant typique. La technique implique simultanément du H_2O_2 électro-généré à l'aide d'une cathode de carbone-polytétrafluoroéthylène (C / PTFE) pour réduire l' O_2 injecté et l' O_3 électro-généré en utilisant une oxydation de H_2O avec une anode en maillage Ti / PbO_2 dans un assemblage d'électrode à membrane (MEA). Ce système synergique de C / PTFE- O_2 et MEA fournit une nouvelle approche pour le processus de peroxone conventionnel. Il peut générer électrochimiquement de l'hydroxyde en solution aqueuse pour évidemment favoriser la minéralisation de la carbamazépine.

L'élimination de CBZ est faite par le système synergique de C / PTFE- O_2 et MEA. Ce système électrochimiquement synergique est une technique potentielle pour purifier l'eau contaminée par des produits pharmaceutiques récalcitrants. Ce système permet :

- Le traitement tertiaire des eaux usées ;
- La désinfection des piscines ;

- Toutes autres applications nécessitant l'élimination de faibles concentrations de contaminants organiques.

S.AOUDJ et ces collaborateurs [65] ont proposé un nouveau réacteur photo-électrochimique pour éliminer l'EDTA des eaux usées contenant H_2O_2 qui est un réactif important dans le nettoyage des plaquettes. Les effets du pH initial, courant, concentration initiale EDTA, concentration H_2O_2 sur l'élimination de l'EDTA ont été étudiés. Il a été remarqué que l'élimination de l'EDTA augmentait dans la séquence photolyse «peroxydation électrochimique < photo-électrochimique peroxydation », démontrant les meilleures performances de la photo-assistée du procédé électrochimique. L'augmentation de la concentration de H_2O_2 entraîne une augmentation de l'élimination de l'EDTA jusqu'à 92,1%. En diminuant la concentration d'EDTA jusqu'à 22,5 mg/L, on obtient une élimination complète en seulement 90 min. Il a également été constaté que la dégradation de l'EDTA dépend fortement de la nature des cations présents.

En 2017 :

M.SUNDARARAJAN et ces collaborateurs [66] ont étudié une dégradation photocatalytique du colorant rhodamine B sous lumière visible à l'aide de ferrite-cobalt qui est un catalyseur structuré $Co_{1-x}Zn_xFe_2O_4$ ($0 \leq x \leq 0,5$). Ce dernier est synthétisé par la méthode de combustion par micro-ondes, ensuite ils ont dopé les matrices de ferrite de cobalt par des ions Zn^{2+} , ce qui a confirmé le décalage des pics de diffraction vers des angles inférieurs.

La méthode Williamson-Hall a été utilisée pour calculer la taille des cristallites en tenant compte des composants de la déformation. Une dégradation photocatalytique de rhodamine B avec un système de ferrite de cobalt pur a été effectuée en faisant varier le temps, la concentration initiale aux cinq concentrations différentes : $C_0 = 2\text{mg/l}$, $C_1 = 4\text{mg/l}$, $C_2 = 6\text{mg/l}$, $C_3 = 8\text{mg/l}$, $C_4 = 10\text{ mg/l}$ à pH = 2. Les résultats obtenus sont comme suit :

- ✓ La photodégradation efficace de toute la ferrite de cobalt dopé au zinc a été effectuée à une concentration optimal de Rh B de 6 mg / l dans des conditions de fonctionnement identiques ;
- ✓ Parmi tous les échantillons, le composé $Co_{0,6}Zn_{0,4}Fe_2O_4$ présentait une efficacité de dégradation améliorée de 99,9% à un temps d'exposition à la lumière visible de 210 min ;

- ✓ Comparativement entre les deux catalyseurs CZF4, CZF0 la valeur maximal de dégradation a été trouvée pour le CZF4 (99,5%) par rapport à CZF0 (73%), cela est dû à une séparation et une inhibition efficaces de la recombinaison de paires électron-trou.

M K.ASAD et ces collaborateurs [67] ont étudié la dégradation photocatalytique d'un colorant modèle rhodamine B pour comprendre l'influence des promoteurs acides en l'absence et en présence de tensioactifs. Il a été constaté d'après les valeurs de k_{obs} que :

- ✓ $HNO_3 > \text{acide citrique} > H_2SO_4 > HCl > \text{acide acétique} > Na_2CO_3 \approx NaOH \approx UV$ (seul) ;
- ✓ Pour la photodégradation de rhodamine B sous irradiation UV, elle dépende fortement du type d'acide et de base car ils ont trouvés que la rhodamine B (0,15 mg / 50 ml) est complètement décoloré en 25 min sous irradiations UV (254 nm) avec de l'acide nitrique dilué (0,01 mol. dm^{-3}).
- ✓ La photodégradation de rhodamine B est efficace en présence de HNO_3 cela est peut être attribuée à la double attaque des radicaux OH^\bullet et H^\bullet sur la molécule de rhodamine B. Aussi l'acide citrique dégrade également le Rh B jusqu'à 100%.

A travers cette étude, il a été constaté que :

- Les produits de dégradation du Rh B ont été identifiés et une voie de dégradation possible a été proposée.
- Une stratégie similaire peut être proposée pour augmenter l'efficacité des procédés de photodégradation. Ces résultats seront également utiles pour améliorer la compréhension des procédés de solubilisation du micellaire.

N. Takeuchi et son collaborateurs [68] ont étudié la peroxonation (H_2O_2 / O_3) dans la décomposition de l'acide acétique à travers une combinaison d'expériences et de simulations numériques.

Une solution d'acide acétique a été utilisée comme une eau usée modèle dans une installation expérimentale à l'échelle du laboratoire. Un modèle de réaction simplifié a été construit sur la base de l'analyse de décomposition. Les réactions en phase liquide dans le modèle ont été simulées pour étudier un rapport optimal entre le débit d'alimentation en H_2O_2 et le taux d'absorption d' O_3 .

L'analyse des vitesses de réaction a révélé que deux radicaux OH^\bullet étaient produits à partir de deux molécules O_3 et une molécule H_2O_2 . Dans le traitement d'eau modèle (solution d'acide acétique), une réduction de 94% du COT a été obtenue avec un traitement de 90

minutes. Cependant, le taux de réduction du COT n'était pas assez élevé. On s'attend à ce que le taux de réduction du COT s'améliore en augmentant les taux d'approvisionnement en H_2O_2 et O_3 au rapport optimal.

Z. Zhao et ces collaborateurs [69] ont étudié l'élimination de l'hypophosphite (HP) à titre d'exemple de traitement d'effluents de nickelage par une nouvelle méthode développée en utilisant le processus d'oxydation O_3 / H_2O_2 -Fe (II). Ce processus impliquait deux étapes :

- La première étape pour oxyder HP via O_3 combiné avec H_2O_2 ;
- La deuxième étape pour améliorer l'efficacité d'oxydation par l'interruption du Fe (II).

La concentration d'effluent de HP (l'hypophosphite) pourrait être efficacement éliminée en optimisant divers paramètres tels que : le dosage d' O_3 , la concentration de H_2O_2 , l'ajout de Fe (II), le temps d'alimentation en Fe (II).

Dans les conditions améliorées (concentration HP initiale = 50 mg L^{-1} ; $75 \text{ mg L}^{-1} O_3$; $1 \text{ mL L}^{-1} H_2O_2$; $150 \text{ mg L}^{-1} Fe (II)$ et pH 7), il a été montré une grande amélioration de l'efficacité d'oxydation. L'évaluation des expériences réalisée avec une solution HP artificielle en faisant varier le pH initial et en utilisant divers processus d'oxydation a clairement montré que le processus d'oxydation en deux étapes O_3 / H_2O_2 -Fe (II) possédait l'efficacité d'élimination la plus élevée lorsqu'il fonctionnait dans les mêmes conditions. Par conséquent, ce procédé est pourrait être appliqué comme méthode alternative de prétraitement pour le traitement des effluents de nickelage véritable.

H. Boukhatem et ces collaborateurs [70] ont étudié la dégradation photocatalytique - sous irradiation NUV-Vis du diclofénac (un anti-inflammatoire non stéroïdien) en utilisant un catalyseur nanocomposite " mont-La (6%) - $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ " préparé par simple échange de cations et méthode d'imprégnation. Différents paramètres opérationnels ont été optimisés tels que : le type d'irradiation, l'oxygène dissous, le pH initial, la charge du catalyseur et la concentration de diclofénac.

L'irradiation NUV – Vis est efficace pour induire la dégradation du diclofénac(DIC). La photodégradation du DIC peut être principalement attribuée à la photolyse directe, qui a lieu principalement sous sa forme moléculaire. Le DIC en présence du catalyseur conduit à une disparition plus rapide sous irradiation NUV – Vis. La photodégradation augmente avec l'augmentation de la charge du catalyseur. L'oxygène dissous améliore la photodégradation du DIC. Des taux d'élimination de 92% et 67% ont été obtenus pour le diclofénac et COT

respectivement dans une solution à 10 mg/L de diclofénac à un pH = 5,9 en utilisant des suspensions hétérogènes de 1g/L de nanocomposite mont-La (6%) - Cu_{0.6}Cd_{0.4}S avec de l'oxygène dissous naturel de l'air dans un traitement de 240 minutes. Les voies de dégradation se déroulent dans tous les cas suivant une cinétique apparente de pseudo-premier ordre.

En 2014 :

S. Koudali et ces collaborateurs [71] ont étudié la dégradation et l'élimination du jaune direct 9 (DY9) par le procédé Electro-Fenton (EF) dans un réacteur discontinu. Ils ont utilisé des électrodes en fer et en acier inoxydable. Les paramètres suivis pour cette étude sont comme suit : la concentration en peroxyde d'hydrogène [H₂O₂], pH, l'intensité du courant, le type de support électrolytique et la concentration. Il a été trouvée que :

Lorsque le pH augmente de 3 à 8 avec l'augmentation de l'intensité du courant de 0,05 à 0,2A et [H₂O₂] de 0 à 0,5 g/L, ceci diminuait l'élimination de DY9. Les tests d'écotoxicité ont montré une corrélation positive entre l'activité de la catalase et la concentration de DY9.

En 2010 :

F. Mendez-Arriaga et ces collaborateurs [72] ont étudié la dégradation d'un polluant émergent (l'ibuprofène) par le procédé Photo-Fenton en utilisant une irradiation artificielle solaire. Des expériences de photolyse solaire de H₂O₂ (UV – Vis /H₂O₂) ont montré une diminution de la concentration d'IBP. Lorsque la solution a été irradiée en présence de 0,32 mM de H₂O₂, près de 40% de la dégradation a été produite après 2 h. La réaction photolyse solaire de H₂O₂ génère des Sous-produits IBP sans minéralisation. La réaction de Fenton favorise cependant l'hydroxylation avec une contamination de 10% sous forme de minéralisation. En revanche le procédé Photo-Fenton favorise la décarboxylation de l'IBP et son épuisement total a été observé. En l'absence de H₂O₂, une diminution de l'IBP a été observée dans le processus (Fe (II)/ UV – Vis) en raison de complexe formation entre le fer et le fragment IBP-carboxylique. Une augmentation de la biodégradabilité d'un effluent final après traitement Photo-Fenton a été observée. La DBO₅ finale de 25 mg/L était atteint contrairement à la DBO₅ initiale indiquée par la solution d'IBP non traitée. L'augmentation de la biodégradabilité des sous-produits de dégradation du Photo-Fenton ouvre la possibilité d'un assainissement complet avec un traitement post-biologique final.

En 2003 :

A. Balcioglu et ces collaborateurs [73] ont étudié le traitement des eaux usées pharmaceutiques contenant des antibiotiques par des procédés d'ozonation O_3 et O_3 / H_2O_2 , et pour cela ils ont réalisé l'ozonation de trois eaux usées de formulation pharmaceutique synthétique différente pour améliorer leur biodégradabilité contenant : deux antibiotiques humains et un antibiotique vétérinaire. Les facteurs influençant sur le processus d'ozonation ont été étudiés. Les résultats de la présente étude ont clairement établi que :

- ✓ l'ozonation à des valeurs de pH naturel constitue une technique prometteuse pour le traitement des eaux usées de formulation antibiotique,
- ✓ le contrôle du pH était essentiel pour obtenir une élimination efficace de la DCO et des UV_{254} ainsi que des taux d'élimination totale plus élevés de DCO et d' UV_{254} ont été obtenus par le procédé O_3 / H_2O_2 une fois ajustés pour une concentration optimale de H_2O_2 ;
- ✓ La présence de 20 mM de peroxyde d'hydrogène dans le processus d'ozonation a fourni près de 100% de l'élimination de la DCO et de l'absorbance UV pour les eaux usées de l'antibiotique II humain ($COD_i = 450 \text{ mg / l}$) ;

Au vu de ces résultats expérimentaux, on peut conclure que l'ozonation pourrait être utilisée avec succès comme étape de prétraitement pour améliorer la biodégradabilité des eaux usées contenant des antibiotiques.

En 2000 :

Z.PARISHEVA et son collaborateur [74] ont étudié l'élimination de l'éthanolamine (composé chimique organique qui est à la fois une amine primaire et un alcool primaire) par ozonation en milieu aqueux ou l'efficacité de l'ozonation a été estimée par :

- le degré de conversion α [%] ;
- la constante de vitesse k [min^{-1}], qui a été calculée à partir d'une équation cinétique de premier ordre : $K = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C}$.

L'énergie d'activation du processus a été calculée à partir de la relation entre la constante de vitesse et la température selon l'équation d'Arrhenius : $E_A = \frac{RT_1T_2}{\Delta T} \ln \frac{KT_1}{KT_2}$

D'autre part, l'effet du pH du milieu et de la température T sur l'efficacité de l'ozonation a été étudié ou ils ont constaté que :

- ✓ A pH = 11 : l'effet de la température sur la constante de vitesse est plus fort, ce qui peut être expliqué par la valeur élevée de l'énergie d'activation du processus $E_A = 39.22 \text{ kJ/ mol}$;
- ✓ A pH = 8,5 : l'effet de la température sur la constante de vitesse est plus moins, ce qui peut être expliqué par la valeur faible de l'énergie d'activation du processus $E_A = 13,46 \text{ kJ/ mol}$;
- ✓ L'ozonation de l'éthanolamine est la plus efficace à $T = 283 \text{ K}$ et $\text{pH} = 11$;
- ✓ Sous ces conditions, la constante de vitesse atteint sa valeur élevée $0,118 \text{ min}^{-1}$;

L'effet de la quantité de catalyseur lors de la décomposition de l'ozone résiduel a été examiné. En parallèle, la quantité de catalyseur nécessaire à la décomposition complète de l'ozone gazeux résiduel a été estimée par un degré de conversion de l'ozone résiduel atteint $a = 100\%$.

En 1998 :

S.LAURA et son collaborateur [75] ont intéressé par la combinaison de la photo-catalyse assistée par TiO_2 et de l'ozonation dans la dégradation de l'aniline (un composé organique aromatique) en solution aqueuse. Un mécanisme impliquant la formation d'un radical anion ozonide avant la génération de radicaux OH^\bullet est suggérée pour expliquer l'effet synergique entre l'ozone et TiO_2 sous illumination. D'après les résultats expérimentaux obtenus, on observe que :

- ✓ le prétraitement d'ozonation suivi d'une photo-catalyse augmente fortement le rendement d'élimination du COT par rapport à l'ozonation ou à la Photo-catalyse effectuée séparément,
- ✓ l'élimination la plus élevée de COT a été obtenue par ozonation et Photo-catalyse simultanée.

A travers cette étude, il a été constaté que l'ozone est un agent efficace pour la dégradation de l'aniline et les composés aromatiques intermédiaires qui seraient lentement dégradés par photo-catalyse. La combinaison de l'ozonation et de la photo-catalyse avec TiO_2 donne des rendements élevés de dégradation de l'aniline à partir des solutions aqueuses étudiées.

Les articles mentionnés ci-dessus confirment l'efficacité de traitement des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée. On a remarqué que les études récentes sont basées sur la combinaison des procédés d'oxydation avancée avec d'autres techniques. Cette combinaison

favorise la dégradation des polluants étudiés avec des rendements nettement supérieur par rapport le procédé d'oxydation avancée seul. Quelques travaux qui ont été effectués sur le procédé Photo-Fenton ont montré que ce procédé est très utile pour la dégradation des polluants surtout lorsqu'il est couplé avec les procédés d'ozonation d'où notre idée de départ d'utiliser ce procédé pour la dégradation des rejets pharmaceutique contenant de l'aspirine et l'acide salicylique est très prometteuse et mérite d'être réalisé dans le futur.

CONCLUSION

CONCLUSION

De nombreux polluants sont issus par des activités humaines (détergents, hydrocarbures, pesticides, cosmétiques, médicaments) sont présents à l'état de trace dans les milieux naturels. Les risques associés à une exposition chronique à ces substances sont encore largement discutés par les scientifiques. Néanmoins de nombreux travaux montrent qu'à faibles concentrations, Certains micropolluants auraient des effets sur le fonctionnement des écosystèmes et aussi des effets observés sur le comportement des organismes aquatiques et la santé humaine.

Dans le cadre de l'élimination de composés réfractaires contenu dans une matrice complexe, les procédés d'oxydation avancée s'avèrent être une technologie de choix car ils sont efficace pour l'élimination des polluants grâce à la production de radical hydroxyle (OH^\bullet). Ce dernier est capable de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques.

L'objectif de cette étude est la valorisation du procédé Photo-Fenton afin d'utiliser ce dernier pour le traitement des effluent contenant des polluants émergents dans le cadre d'une démarche relative à la recherche des procédés potentiellement applicables au traitement des eaux usées.

Suite aux conséquences de la pandémie (Covid 19), notre travail expérimental a été annulé par conséquent, il a été remplacé par une synthèse bibliographique, cette dernière a porté sur plusieurs travaux de recherches essentiellement basés sur les procédés d'oxydation avancée en utilisant plusieurs technique de couplage en traitant plusieurs polluants comme les polluants émergents (rejet pharmaceutique) et les colorants. A l'aide de cette synthèse bibliographique, il a été constaté que :

- Le procédé d'ozonation couplé avec la photo-catalyse donne un meilleur rendement pour la dégradation des polluants organique,
- Le procédé Fenton est efficace pour l'élimination des colorants « bleu méthylène », avec un rendement qui dépasse (94%) quand le catalyseur d'oxyde hybride ($\text{Fe}_3\text{O}_3/\text{CuO}$) est utilisé,
- Le procédé Photo-Fenton est efficace pour l'élimination de plusieurs types de polluants tels que : les colorants et les polluants émergents (rejet pharmaceutique contenant l'ibuprofène),

- Le procédé Photo-Fenton hétérogène avec des matériaux magnétiques à base de fer est efficace pour la dégradation de bisphénol A et le 5-tolybenzotriazole avec un rendement qui dépasse 80%
- Le couplage du procédé Electro-Fenton avec la sonolyse est meilleur pour la dégradation des antibiotiques comme le cefixime avec un rendement qui dépasse 97,5%.

En perspective de cette étude, on peut citer :

- Réaliser l'étude de la dégradation de l'acide salicylique comme polluant émergent à l'aide du procédé Photo-Fenton en variant plusieurs paramètres afin d'obtenir les conditions optimales de dégradation du polluants avec un rendement maximal (comme c'était prévu pour cette étude),
- La présente étude a été programmée pour la dégradation de l'acide salicylique qui fait partie du principe actif de l'aspirine, il sera meilleur d'essayer l'acide salicylique et l'acétyle salicylique qui est le principe actif de l'aspirine.
- Remplacer le procédé Photo-Fenton par le Photo-Fenton hétérogène avec des matériaux magnétiques à base de fer pour la dégradation de l'acide salicylique et l'acétyle salicylique.

REFERENCES
BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] : S.Hammami « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de doctorat, Université de Paris-Est et Tunis El Manar, (2008).
- [2]: C.Comninellis, A.Kapalka, S.Malato, SA.Parsons, I.Poulios, D.Mantzavinos_ «Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D ». Journal of Chemical Technology & Biotechnology, V 83, no 6, (2008), 769-776.
- [3] : P G. Atheba « Traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé ».Thèse de doctorat, Université Paul Verlaine, France, (2009).
- [4] : J.Xavier « L'acide salicylique, l'actif booster d'éclat ». <https://www.doctissimo.fr/>, (02 janvier 2020).
- [5] : T H. Dang « Etude des décharges électriques dans l'eau et application à l'élimination de polluants et optimisation du rendement énergétique ».Thèse de doctorat, Université de Grenoble, (2010).
- [6] : S.Chergui-bouafia, R.Alloune « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications », Revue des Energies Renouvelables ICRES-07, (2007), 163-170.
- [7] : B.Muzattiz, J.Gregorio « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, (2010).
- [8] : S.Helali «Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Autre ». Thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, (2012).
- [9] : F.Zaviska, P.Drogui, G.Mercier, J F.Blais « Advanced oxidation processes for waters and wastewaters treatment : Application to degradation of refractory pollutants ». Journal of Water Science, V 22, no 4, (2009), 461-573.
- [10] : S.Komtchou, A.Dirany, P.Drogui, P. Lafrance « Application des procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par les pesticides ». Revu des sciences de l'eau/journal of water science, V 29, no 3, (2016), 241-242.

- [11] : E.Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton" : application à la minéralisation des colorants synthétiques ». Thèse de doctorat, Université de Marne-la-Vallée, (2004).
- [12] : M.Haddou « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse ». Thèse de doctorat, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, (Février 2010).
- [13] : H.Gaffour « Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée ». Thèse de doctorat, Université Abou-Bekr Belkaid, Tlemcen, (17 décembre 2016).
- [14] : J C.Simon, B.Dauby, S.Nonet «Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants)».Revue scientifique des ISILF, V 22, (2008), 3-5.
- [15] : D R.Merouani « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) ». Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies de Lille et Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, (03 novembre 2011).
- [16] : B.Muzattiz, J.Gregorio « Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés ». Thèse de doctorat Université de Toulouse, France, (2010).
- [17] : A.Kermia « Etude des contaminants émergents des systèmes aquatiques" application aux substances pharmaceutiques dans les eaux naturelles et les eaux usées" ».Thèse de doctorat, Université des sciences et technologies Houari Boumediene USTHB, (2017).
- [18] :Genesiswatertech.com«Avantages et inconvénients du processus d'oxydation avancée». Genesis Water Tech, (20 juin 2019).
- [19] : A.Sellamiessaiah, W.Renak «Dégradation du Triphénylméthane par les procédés Fenton et Photo-Fenton ». Thèse de doctorat, Université Akli Mouhand Oulhadje, Bouira, (25 octobre 2018).
- [20] : J B.Tarkwa « Elimination des polluants organiques des effluents industriels aqueux par plasma non-thermique de type glidarc et le procédé photo-Fenton : optimisation des procédés et mécanisme d'oxydation des polluants ». Thèse de doctorat, Université Paris-Est, Université de Yaoundé I. (2019).
- [21] :A.Didi « synthèses de composites à bases de nanoparticules de TiO₂ dopés par des métaux, destinés simultanément à la catalyse et à la photocatalyse ». Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf, Oran, (11 juin 2019).

- [22] : M S.Filali, I.SASSI « La dégradation photocatalytique des composés organiques récalcitrants en phase aqueuse en présence de UV/ZnO et en utilisant le TiO₂ fixe sur support». Mémoire de master, Université Abderrahmane MIRA, Bejaia, (21 juin 2016).
- [23] : V.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 ». Thèse de doctorat, Institut National Agronomique, PARIS-Grignon, (2004).
- [24] : H.Zazou « Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée». Thèse de doctorat, Université Paris-Est et Université Ibn Zohr, (3 juillet 2015).
- [25] : F. Fdil, J. J Aaron, N.Oturan, A.Chaouch, M. A Oturan « Dégradation photochimique d'herbicides chlorophénoxyalcanoïques en milieux aqueux ». Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science, V 16, (2003), 123–142.
- [26] : H.Zheng ,Y.Pan , X.Xiang « Oxydation of acidic dye Eosin Y by the solar Photo-Fenton processes ». Journal of Hazardous Materials, V 141, issue 3, (2007), 457–464.
- [27] : M.Dorsaf « Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné : Électro-Fenton – Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels». Thèse de doctorat, Université de Rennes 1 sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne En Cotutelle Internationale avec Université de Carthage, INSAT, Tunisie, (21 Mai 2015).
- [28] : S.Trabelsi « Etudes 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 Paris-Est, (2011).
- [29] : V.Maroga Mboula « Devenir de polluants émergents lors d'un traitement photochimique ou photocatalytique sous irradiation solaire ». Thèse de doctorat, Ecole des Mines de Nantes Sous le label de l'Université Nantes Angers Le Mans, (13 Novembre 2012).
- [30] : F A.Velichkova « Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques».Thèse de doctorat, Université de Toulouse, (20 Janvier 2014).
- [31]: G.Edmond « Polluants émergents : Solutions techniques de traitement». VEOLIA environnement, Recherche et développement, (20 aout 2017).
- [32]: S Z.Redouane « Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photos-inducteurs en phase homogène et hétérogène». Mémoire de magister, Université Mentouri, Constantine, (31 octobre 2010).

- [33]: D.Barceló « Emerging pollutants in water analysis ». TrAC,Trends in analytical chemistry (Regular ed.),V 22, no 10,(2003).
- [34] : K.Tait « L'industrie pharmaceutique ». Chapitre 79.Encycl. Sécurité Santé Au Trav. [En ligne]. Bureau Internationale du Travail, Genève, (2002), 4838.
- [35]: F.Roussel « Les micropolluants questionnent les traitements et le suivi des stations d'épuration ». La lutte s'intensifieActu-Environnement.com, (28 novembre 2016).
- [36]: M.Cargouet, D.Perdiz, A.Mouatassim-souali «Assessment of river contamination by estrogenic compounds in Paris area ».Science of the total environment, France,V 324, no 1-3, (2004), 55-66.
- [37] : M.Marcoux, M.Matias, F.Olivier « Substances émergent, polluants émergents dans les déchets ». Analyse et prospective, ETUDE RECORDN, (juin 2012).
- [38] : A.desvaux « La problématique des polluants émergents dans le domaine de l'eau ». Lettre des juristes de l'environnement, (30 juillet 2014).
- [39]: S.Polesell, P.quevauville « Techniques analytiques pour les polluants émergents». L'expertise technique et scientifique de référence, (01 décembre 2018).
- [40] : Société hydrotechnique de France et le BRGM organisent le colloque « Les polluants émergents De nouveaux défis pour la gestion des eaux souterraines ». Service géologique nationale, Orléans, (19-20 mai 2016).
- [41]: GroupeSUEZ « Traitement des micropolluants ». France, (2010).
- [42]: D.Ballerini « pollution et dépollution des nappes des eaux souterraine ». D.E.S.S. qualité et gestion de l'eau, (14 décembre 2002).
- [43]: A.Feraudet « Détection des polluants émergents dans l'eau : état des lieux ». Biotechnologies et Eau, (Janvier 2009). 04 – 14.
- [44]: A.Berlioz-Barbier « Développement de méthodologies innovantes basées sur la nano-chromatographie couplée à la spectrométrie de masse pour l'étude de la bioaccumulation et de la biotransformation de polluants émergents chez des invertébrés aquatiques d'eau douce ». Thèse de doctorat, Université de Lyon, (09 décembre 2015).
- [45]: YANN «Tout savoir sur la formulation d'un médicament».www.superprof.fr, (18 décembre 2017).
- [46]: M.Bocaly « Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, Synthèse documentaire ». Agro PARIS technique, (Mars 2010).

- [47]: F.KermicheAchaichai « Mise en évidence et impact d'une pollution par les résidus pharmaceutiques sur un micro-organisme (Parameciumsp) Essai de bioremédation». Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, (2017).
- [48]: Z.Bouguebina « Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère Daphnia magna ». Mémoire de master, Université des Frères Mentouri, Constantine, (28 juin 2015).
- [49]: S.Benyahia,A.Hamani « Elimination d'un polluant émergent à partir des eaux contaminées sur un adsorbant à base d'Alginate/Chitosane/Cobalt Ferrique ». Mémoire de master, Université Saad Dahleb, BLIDA, (2018).
- [50]: M.Dettenkofer,K.Kümmerer, A.Schuster «Environmental auditing in hospitals: approach and implementation in an university hospital». Journal of Hospital Infection,Volume 36, no 1, (1997) , 17-22.
- [51]:A.Togola,L.Amalric,S.Bristeau « Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne ». Rapport final en Orleans « BRGM », (2008).
- [52]: A.Joss, E.Keller, A.alder « Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment ». Water research. Vol 39, no 14, (2005), 3139-3152.
- [53]: T.Thiebault « L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : Processus et Applications environnementales ». Thèse de doctorat, Université d'Orléans, (16 décembre 2015).
- [54]: V.Lecomte « Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ? ». Ecotoxicologies.fr, (07 Janvier 2013).
- [55]: N.Laurence « Polluants émergent : un défi pour la gestion des ressources en eau ». Qualité de l'eau « milieu de vie », V 15, no 4, (Juillet-Août 2016).
- [56]: Z.Askarniya, M T.Sadeghi « Baradaran Decolorization of Congo red via hydrodynamic cavitation in combination with Fenton's reagent ». Chemical Engineering & Processing: Process Intensification, V 150, (2020), 107874.
- [57]: H.Ghasemi, B.Aghabarari, M.Alizadeh, A.Khanlarkhani, N.Abu-Zahra « High efficiency decolorization of wastewater by Fenton catalyst: Magnetic iron-copper hybrid oxides ». Journal of Water Process Engineering, V 37, (2020), 101540
- [58]: N P F.Gonçalves, M.Minella, D.Fabbri, P.Calza, C.Malitesta, E.Mazzotta, A.Bianco Prevot « Humic acid coated magnetic particles as highly efficient heterogeneous Photo-Fenton materials for wastewater treatments ». Chemical Engineering Journal,V 390, (15 juin2020), 124619.

- [59]: S.Agrawal, N.Nirwan, A.Chohadia « Degradation of acriflavine using environmentally benign process involving singlet-oxygen-Photo-Fenton: A comparative study ». *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*, V 398, (2020)
- [60]: K.Hasani, A.Peyghami, A.Moharrami, M.Vosoughi, A.Dargahi « The efficacy of sono-electro-Fenton process for removal of Cefixime antibiotic from aqueous solutions by response surface methodology (RSM) and evaluation of toxicity of effluent by microorganisms ». *Arabian Journal of Chemistry*, V 13, (2020), 6122-6139.
- [61]: O.Ganzenko, C.Trellu, N.Oturan, D.Huguenot, Y.Péchaud, E D.vanHullebusch, M A.Oturan «Electro-Fenton treatment of a complex pharmaceutical mixture: Mineralization efficiency and biodegradability enhancement ». *Chemosphere*, V 253, (2020), 126659.
- [62]: N.López-vinent, A.Cruz-alcalde, LE.Romero, ME.Chávez, P.Marco, J.Giménez, S.Esplugas « Synergies, radiation and kinetics in Photo-Fenton process with UVA-LEDs ». *Journal of hazardous materials*, V 380, (2019), 120882.
- [63]: A.Boughelouta, B.Zebbard, N.Macalusoc, R.Zohourd, Z.Bensouilahb, A.Zafforac, A.aidea, M S.Kechouanab, M.Trari « Rhodamine (B) photocatalysis under solar light on high crystalline ZnO films grown by home-made DC sputtering ». *Optik.* , V 174, (2018), 77-85.
- [64]: B.Yang, T.Wei, K.Xiao, J.Deng ,G.Yu, S.Deng, L.Juying , C.Zhu, H.Duan , Q.Zhuo « Effective mineralization of anti-epilepsy drug carbamazepine in aqueous solution by simultaneously electro-generated H_2O_2/O_3 process». *Electrochimica Acta* ,V290,(10 November 2018), 203-210.
- [65]: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 ». *Jornal of Chemosphere*, V 208, (2018), 984-990.
- [66]: M.Sundararajan, V.Sailaja, L.Kennedy « Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: kinetics and mechanism ». *Ceramics International*, V 43, (2017), 540-548.
- [67]:M.Khan, A.Mehmood, M.Sayed « Influence of acids, bases and surfactants on the photocatalytic degradation of a model dye rhodamine B ». *Journal of Molecular Liquids*, (2017), V 236, 395 – 403.
- [68]: N.Takeuchi, H.Mizoguchi « Study of optimal parameters of the H_2O_2/O_3 method for the decomposition of acetic acid ». *Chemical Engineering Journal*, V 313, (1 April 2017), P 309-316.

- [69]: Z.Zhao, W.Dong, H.Wang, G.Chen, W.Wang, Z.Liu, Y.Gao , B.Zhou « Advanced oxidation removal of hypophosphite by O_3/H_2O_2 combined with sequential Fe (II) catalytic process ». *Chemosphere*, V 180, (August 2017), 48-56.
- [70]:H.Boukhatem, H.Khalaf, L.Djouadi, Z.Marin, R M.Navaro, J A.Santaballa, M.Canle « Diclofenac degradation using mont-La (6%)- $Cu_{0.6}Cd_{0.4}S$ as photocatalyst under NUV–Vis irradiation.Operational parameters, kinetics and mechanism». *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V 5, Issue 6, (6 December 2017), 5636-5644.
- [71]: S.Koudali, A.Badis, A.Boucherit « Degradation of direct yellow 9 by Electro-Fenton: Process study and optimization and, monitoring of treated water toxicity using catalase». *Ecotoxicology and environmental safety*,V 110, (Décembre2014), 110-120.
- [72]: F.Mendez-Arriaga, S.Esplugas, J.Gimenez « Degradation of the emerging contaminant ibuprofen in water by Photo-Fenton ». *Water research*, V 44, (2010), 589-595.
- [73]: I A.Balcioğlu, M.ÖTKER « Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O_2 processes ». *Chemosphere*,V 50, no 1, (2003) , 85-95.
- [74] : Z.Parisheva, A.Demirev « Ozonation de l'éthanolamine en milieu aqueux ». *Département de chimie.PII*, V 34, (01 mai 1999), 1340-1344.
- [75] : L.Sanchez, J.Pera, X.Domenech « Aniline degradation by combined photocatalysis and ozonation ». *AppliedCatalysis B : Environmental*, V 19, no 1, (1998), 59-65.