



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA-Béjaïa  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés

# Mémoire de fin de cycle

Présenté par

M<sup>elle</sup> AISSANI Taous  
M<sup>elle</sup> AIT CHIKH Sabrina

En vue de l'obtention du diplôme de  
**Master en Génie des Procédés**

Option : Génie Chimique

Thème

*Étude cinétique de la dégradation de la Sulfaméthazine  
par le procédé photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>, UV/ZnO) et  
faisabilité du couplage de ce procédé au traitement  
biologique*

Soutenu publiquement le 30 /06 / 2015

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
M <sup>r</sup> FATMI S.	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Président
M <sup>elle</sup> KENNICHE L.	Maitre assistant à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Examinatrice
M <sup>elle</sup> YAHIA CHERIF L.	Doctorante à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Examinatrice
M <sup>r</sup> YAHIAOUI Idris	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Rapporteur

*Promotion Juin 2015*

*Promotion Juin 2015*



## Remerciements

*Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui nous a donné pour terminer ce travail.*

*Nous tenons particulièrement à exprimer nos sincères remerciements à monsieur YAHIAOUI d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide, son soutien, sa générosité, sa compréhension et ses encouragements constants. On le remercie également pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée et l'autonomie qu'il nous a laissée en notre travail.*

*On tient à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mme AISSANI, Professeur à l'université de BEJAIA, pour les conseils qu'elle nous a donné et pour tous ce qu'elle a pu nous apporté.*

*On tient à inclure à ces remerciements, Mme baraday, Mme BENAMOURE, Mme AMRANE et Mme RABHI pour leur précieuses aide ,leur disponibilité et leur amabilité.*

*On souhaite remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire génie de l'environnement.*

*On témoigne notre reconnaissance à nos familles qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'études.*

*Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, nous a aidé et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères reconnaissances.*



# Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ma petite famille qui par leur aide et leur amour, m'ont aidé à m'épanouir à fin de devenir ce que je suis aujourd'hui.*

*Je dédie ce travail à la mémoire de mon grand père*

*A ma grand-mère qui compte tellement pour moi*

*A mon beau-père qui je lui dédie le fruit de son éducation et ses sacrifices j'en profite pour le remercier et lui dire qu'il est un papa génial.*

*A ma chère mère qui a partagé avec moi le meilleur et le pire, mes joies et mes peines merci beaucoup*

*A mes très chères sœurs Sara et Melissa qui me donnent le sourire*

*A mon petit frère Rayane*

*Je le dédie également à :*

*A tous mes oncles et toutes mes tantes*

*A mes cousins et cousines adorés Mounia , Houria , Rima , Sabrina , Sameh, Amine, Lamia , yanis ,Brahim ,Amel ,Sérine ,Linda et Elian*

*Merci Chafia, Rabiha, Radia ,Sabrina , Nadjet , Dihia pour tous les bons moments qu'on a passé ensemble à la résidence universitaire.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à mes camarades Taous , Amina ,Hakima et Farida qui ont su entretenir une excellente ambiance dans l'enceinte du laboratoire de génie de l'environnement.*

*A mon éternel attachement, mon profond, ma perpétuelle affection et l'infinie gratitude que je vous dois, nulle parole ne peut exprimer mon profond amour à votre égard.*

*Sabrina*

# Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à*

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour qu'ils me procurent et qui ne cesse de me combler. Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.*

*A mon seul et unique frère OUALI à qui je souhaite beaucoup de Succès et de réussite, sans oublié mes deux grand-mère MIMA et DJIDA que J'aime énormément.*

*A celui qui ma apporté beaucoup de bonheurs et de gaités ZOZO*

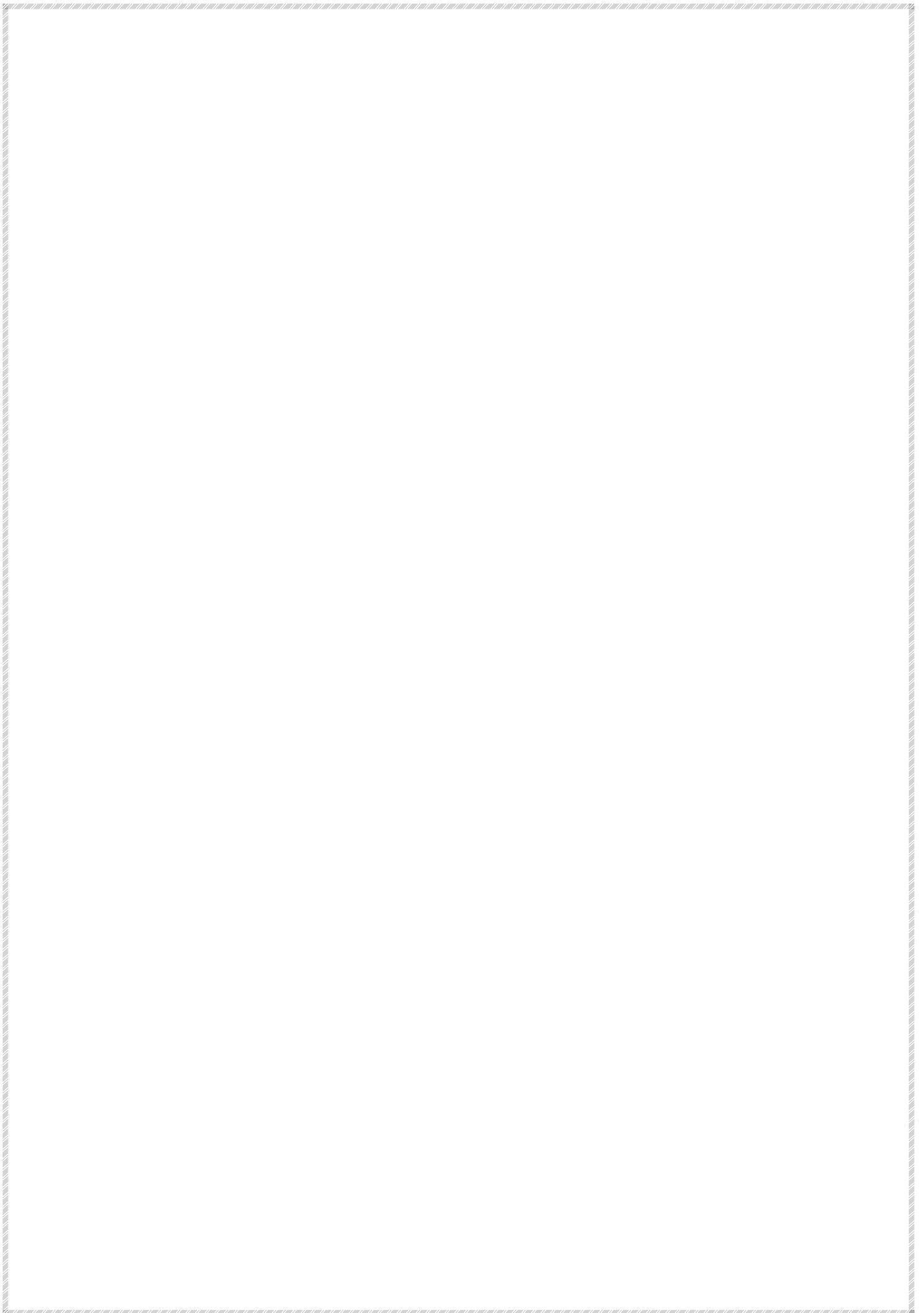
*A toute ma famille, mes amis et toute la section génie chimique*

*A mes chères FARIDA , KIMA (TAMCHICHT) et Amina que j'adores et avec qui j'ai partagé des moments inoubliables.*

*A ma chère et aimable SABRINA.*

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

*Tacous*



## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure I.1:</b> Caractéristique du radical $^{\circ}\text{OH}$ .....	13
<b>Figure I.2 :</b> Principe de la photocatalyse hétérogène sur $\text{TiO}_2$ .....	19
<b>Figure III.1:</b> Dispositif expérimental.....	32
<b>Figure III.2 :</b> Spectre d'émission de la lampe UVA.....	32
<b>Figure III.3 :</b> Courbe d'étalonnage pour le dosage de la sulfaméthazine(SMT).....	35
<b>Figure III.4 :</b> Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'adsorption atomique.....	37
<b>Figure III.5 :</b> Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions $\text{Zn}^{2+}$ .....	37
<b>Figure III.6 :</b> Bouteille OxiTop pour la détermination de la $\text{DBO}_5$ par mesure manométrique.....	39
<b>Figure IV.1 :</b> Etude de l'adsorption et de la dégradation par photolyse et photocatalyse de la sulfaméthazine.....	41
<b>Figure IV.2 :</b> Photodégradation de la sulfaméthazine à différents pH .....	43
<b>Figure IV.3 :</b> Effet de la masse sur la photodégradation de la sulfaméthazine.....	45
<b>Figure IV.4 :</b> Effet de la concentration initial en SMT sur sa cinétique de dégradation..	47
<b>Figure IV.5 :</b> Evolution du taux d'abattement en DCO en fonction du temps et de la durée d'irradiation lors du traitement biologique par boues activées.....	51



## *Liste des tableaux*

<b>Tableau I.1</b> : Potentiels standards d'oxydation des principaux oxydants utilisables en milieux aqueux.....	13
<b>Tableau II.1</b> : Différents types de TiO <sub>2</sub> .....	26
<b>Tableau II.2</b> : Exemple de couplages procédés électrochimiques /traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.....	28
<b>Tableau III.1</b> : Caractéristique de la sulfaméthazine.....	33
<b>Tableau IV.1</b> : Influence de la concentration initial en SMT sur la cinétique de dégradation .....	46
<b>Tableau IV.2</b> : Evolution du taux de dégradation et du taux d'abattement en DCO en fonction du type de photocatalyseur.....	48
<b>Tableau IV.3</b> : Evolution de la toxicité des sous produits de la dégradation en fonction du temps et du type de photocatalyseur.....	49



# *Sommaire*

Introduction générale.....	01
----------------------------	----

## *Chapitre I*

### *Partie 1 :*

#### *Les antibiotiques dans l'environnement*

I.1 Antibiotiques dans l'environnement.....	05
I .1.1 Sources des antibiotiques dans l'environnement.....	05
I.1.1.1 Les antibiotiques à usage humain .....	05
I.1.1.2 Les antibiotiques à usage vétérinaire.....	05
I.1.1.3 Les industries pharmaceutiques.....	06
I.1.1.4 Les activités agricoles.....	06
I.1.2 Présence des antibiotiques dans l'environnement .....	06
I.1.2.1 La présence dans l'eau.....	07
I.1.2.2 La présence dans les sédiments .....	07
I.1.2.3 La présence dans les sols .....	07
I.1.2.4 La présence dans les tissus végétaux.....	08
I.1.3 Impact des résidus d'antibiotiques.....	08

### *Partie 2 :*

#### *Procédés de traitements*

I .2.Les procédés de traitement.....	10
I.2.1 Les procédés physico chimique et biologique .....	10
I .2.1.1 Adsorption .....	10
I. 2.1.2 Coagulation / floculation.....	11
I. 2.1.3 Filtration membranaire.....	11

I. 2.1.4 Traitement biologique.....	11
I.2.2.Les procédés d'oxydation avancée .....	12
I. 2.2.1 Description et caractéristiques du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ .....	12
I.2.2.2 Mécanisme réactionnel du radical hydroxyle .....	14
I.2.2.3 Principales techniques d'oxydation avancée .....	14
I.2.2.3.1 Réactif de fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ .....	15
I.2.2.3.2 Procédé de peroxydation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ .....	15
I. 2.2.3.3 Procédés d'oxydations électrochimiques .....	15
I. 2.2.3.4 Photocatalyse hétérogène .....	16
I.2.3 Les procédés combinés .....	19

## ***Chapitre II***

### ***Paramètres influençant l'activité photocatalytique***

II .1.paramètre influençant l'activité photocatalytique .....	21
II .1.1 Influence de la concentration initiale en polluant .....	21
II.1.2.Influence du pH .....	22
II.1.3.Influence de la masse en catalyseur.....	23
II.1.4 Influence de l'intensité d'irradiation.....	23
II .1.5.Influence de la température.....	24
II.1.6.Influence des accepteurs d'électrons.....	25
II .1.7.Influence des paramètres structuraux .....	25
II.2.Application de la photocatalyse à la dépollution .....	27

## ***Chapitre III***

### ***Mise en œuvre expérimentale et méthodes d'analyses***

III.1 Réacteur photocatalytique .....	32
III.2 Réactifs chimiques .....	33
III.2.1 Sulfaméthazine .....	33
III.2.2 Autre réactifs et additifs .....	33

III.2.3 Les photocatalyseurs .....	33
III.3 Matériels relatifs au traitement biologique .....	34
III.3.1 Préparation des bous activées .....	34
III.3.2 Condition de culture .....	34
III .4 Méthode d'analyse.....	35
III.4.1 Spectrophotométrie UV visible .....	35
III.4.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA) .....	36
III.4.3 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) .....	38
III.4.4 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO <sub>5</sub> ).....	38
III.4.5 Mesure de la biodégradabilité .....	39

## ***Chapitre IV***

### ***Résultats et discussions***

IV.1 Adsorption et photolyse de la sulfaméthazine sur les catalyseurs (TiO <sub>2</sub> et ZnO)	40
IV.1.2 Etude paramétrique .....	40
IV.1.2.1 Effet du pH initial de la solution.....	42
IV.1.2.2 Effet de la masse en catalyseur.....	44
IV.1.2.3 Effet de la Concentration initiale en sulfaméthazine.....	45
IV.1.2.4 Effet du type de photocatalyseur.....	47
IV.2 Faisabilité du procédé photocatalytique et d'un traitement biologique pour la dégradation de la sulfaméthazine.....	49
IV .2.1 Traitement biologique.....	50
Conclusion générale.....	52



## **Introduction générale**

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit. Certains de ces produits sont rejetés dans les eaux naturelles sans qu'ils soient détruits systématiquement par des procédés de traitement, comptant sur le traitement biologique pour éliminer les différents polluants. Le traitement biologique des eaux est une méthode souvent efficace et peu coûteuse. Il est utilisé pour le traitement des eaux usées urbaines mais aussi de certaines eaux issues du domaine de l'agroalimentaire ou d'autres industries. La principale contrainte concernant l'utilisation systématique de cette méthode provient de la difficulté d'acclimater des bactéries avec certains effluents et à leur inhibition par certains composés chimiques. La durée de traitement fait aussi partie des inconvénients de cette méthode [1-11].

Ces dernières décennies, les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique [1-8]. Cette pollution provient de la consommation humaine. En effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage contribuent à cette contamination [2]. L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique [3]. L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue suscite d'une part, une prise de conscience du problème dans le monde et d'autre part, un effort de recherche considérable est réalisé pour remédier à ce problème. Plusieurs procédés ont été utilisés afin d'éliminer les polluants organiques toxiques. Parmi eux, les procédés d'oxydation avancée (POA) suscitent un grand intérêt ces dernières années [4]. Ces procédés sont basés sur la production et l'exploitation in situ d'un oxydant puissant, très réactif et non sélectif, le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ), qui permet l'oxydation des polluants organiques toxiques et persistants jusqu'à leur minéralisation totale [4]. L'électrochimie, enfin, déjà utilisée pour le traitement des eaux dès la fin du XIX<sup>e</sup> siècle occupe une place importante dans les procédés de dépollution durant ces vingt dernières années.

L'électrochimie présente en effet, de nombreux avantages, dont celui de faire intervenir un réactif propre et donc compatible avec des applications environnementales: l'électron [1].

Dans le but d'augmenter l'efficacité d'élimination des résidus d'antibiotiques avec de faibles coûts, des procédés combinés tel que le couplage d'un procédé d'oxydation avancée et d'un traitement biologique ont été développés.. Ces procédés sont appropriés particulièrement lorsque les polluants ne sont pas biodégradables. Le procédé d'oxydation avancée, utilisé comme étape de prétraitement, peut améliorer la biodégradabilité en transformant des polluants cibles récalcitrants en sous-produits facilement biodégradables et moins toxiques [5].

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation d'un antibiotique bactériostatique, qui est la sulfaméthazine en utilisant d'une part, un procédé d'oxydation avancé seul en l'occurrence la photocatalyse ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$  et  $\text{ZnO}/\text{UV}$ ) et d'autre part, la photocatalyse couplée à un traitement biologique. Le choix de la sulfaméthazine est justifié par la présence de cette molécule dans les effluents des stations d'épuration [1, 7, 8].

Ce mémoire est structuré en quatre chapitres.

- Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique, la problématique liée à la présence des résidus d'antibiotiques dans l'environnement et les risques potentiels associés à ces composés réfractaires.
- Le deuxième chapitre présente, une synthèse bibliographique sur les différents procédés qui sont utilisés pour l'élimination des composés organiques réfractaires. Nous accorderons une attention particulière au procédé photocatalytique et aux couplages de procédés types électrochimique/traitement biologique et photocatalytique/ traitement biologique.
- Le troisième chapitre est consacré aux méthodes expérimentales adoptées, le dispositif expérimental de dépollution et les techniques d'analyse.
- Dans le quatrième chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part, à l'optimisation des paramètres opératoires influents sur le procédé photocatalytique ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$  et  $\text{ZnO}/\text{UV}$ ) et d'autre part, à la faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique par boues activées.

- Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette étude est ensuite dressée.

***Chapitre I: Généralités sur les antibiotiques  
et les procédés de traitement***

L'accumulation des antibiotiques dans l'environnement engendre des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue qui augmente chaque année suscite une prise de conscience du problème dans le monde et donc une recherche intense pour procéder à leur élimination. Plusieurs procédés ont fait l'objet d'études dans le cadre de l'élimination de ces polluants organiques toxiques. Parmi les méthodes utilisées, on distingue les procédés d'oxydation avancée (POA) qui se basent sur la production et l'exploitation in situ d'un oxydant puissant, très réactif et non sélectif, le radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ ). Ce dernier peut oxyder les polluants jusqu'à leur minéralisation totale.

## ***Partie I: Les antibiotiques***

### **I. 1 Antibiotiques dans l'environnement**

#### **I.1.1 Sources des antibiotiques dans l'environnement**

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de 105 à 2×105 tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmenté considérablement [1,12]. Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices. Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée [1,3].

##### **I.1. 1.1 Les antibiotiques à usage humain**

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l'environnement sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées avant d'arriver dans les stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces [12], ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface puis les eaux souterraines par lixiviation.

En outre, certains antibiotiques périmés rejetés via les déchets ménagers et qui se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire, pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites [13].

##### **I.1.1.2 Les antibiotiques à usage vétérinaire**

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration [8,14,15]. Les antibiotiques destinés à l'aquaculture représentent un cas particulier. En effet, ces composés

sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage [11]. Par exemple, les tétracyclines sont administrées aux élevages aquacoles (algues, poissons ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires [16]. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les effluents aquacoles constituent d'importantes sources de dispersion d'antibiotiques dans l'eau et les sédiments.

### **I.1.1.3 L'industrie pharmaceutique**

L'industrie pharmaceutique contribue également à l'augmentation de la concentration totale en antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent, à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique [11, 5].

### **I.1.1.4 Les activités agricoles**

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes.

Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l'épandage de boues municipales sur les terres agricoles peut causer le même problème que celui des fumiers [3,11]. L'érosion, le lessivage, le ruissellement et la lixiviation de ces terres, à la suite d'une pluie, contaminent les sols, les eaux souterraines et les eaux de surfaces. Finalement, les eaux de surface contaminées peuvent pénétrer dans les stations de traitement d'eau potable, qui ne sont pas conçues pour éliminer ces composés, ce qui permet à ces polluants d'accéder aux systèmes de distribution d'eau [3].

## **I.1.2 Présence des antibiotiques dans l'environnement**

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier.

### **I.1.2. 1 La présence dans l'eau**

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et al. [17], ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface [18], eaux souterraines [12], eau de mer [19], eau potable [20], effluents des stations d'épuration [19] et effluents hospitaliers [18]. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines [3]. Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et triméthoprim [11].

### **I.1.2. 2 La présence dans les sédiments**

Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire sont présents dans les sédiments. Kim et Carlson [21], y ont détecté les tétracyclines, les sulfonamides et les macrolides. Les concentrations de ces composés, dans les sédiments des rivières, situées à proximité de terres agricoles, sont beaucoup plus élevées que celles présentes dans les eaux de surface ou dans d'autres sédiments de rivières localisées loin des zones agricoles, indiquant la contamination des eaux de ruissellement par des antibiotiques [11]. En pisciculture, les infections sont traitées en introduisant les agents antimicrobiens dans l'eau. Ces substances peuvent contaminer directement les sédiments à travers l'eau, sans subir aucune purification. Ce qui engendre une augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les sédiments ainsi que le milieu aquatique [11].

### **I.1.2. 3 La présence dans les sols**

Les sols contribuent également à la contamination de l'environnement aquatique. En effet, la plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux [8]. Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais [3].

#### **I.1.2. 4 La présence dans les tissus végétaux**

Des résidus d'antibiotiques ont également été détectés dans les légumes et les céréales, tels que les carottes, les laitues, les oignons verts, les choux, les concombres et les maïs [3,22–26]. Des études expérimentales antérieures ont montré que la concentration de la sulfaméthazine dans les tissus végétaux était de l'ordre de 0,1 à 1,2 mg·Kg<sup>-1</sup> [26]; les concentrations les plus élevées ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre. Par ailleurs, Boxall et al. [25] ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime étaient présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes

#### **I.1.3 Impact des résidus d'antibiotiques**

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même à faibles concentrations [3]. L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et la non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices [27]. Les propriétés physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales [11]. Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. Yiruhan et al. [20] ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacin, la ciprofloxacine, la loméfloxacin et l'entofloxacin, dans l'eau de robinet, à Guangzhou en Chine ; les résultats obtenus montrent que tous les antibiotiques cibles étaient détectés à des concentrations de l'ordre de 1 à 680 ng·L<sup>-1</sup>. Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telle que la pénicilline G ou la méthicilline entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de tâches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie [11]. De plus, la contamination des eaux par les

antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [28]. Des études antérieures [29,30] ont montré que certains antibiotiques tels que l'érythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent l'activité des communautés microbiennes nitrifiantes et dénitrifiantes.

## ***Partie 2 : Les procédés de traitement***

En matière de traitement des polluants organiques dans les eaux, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une minéralisation complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une assez large panoplie de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. En effet, si les procédés biologiques « classiques » utilisant des boues activées sont réputés pour être les plus intéressants économiquement, ils deviennent inefficaces en présence de composés bio-réfractaires et toxiques pour les microorganismes [1, 11]. Il existe donc de nombreuses autres alternatives dont les paramètres économiques et bien sûr les objectifs, les réactifs et les conditions opératoires vont varier. Dans cette partie, nous ferons un rapide tour d'horizon des principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs. Nous nous attarderons tout particulièrement sur les procédés photocatalytiques pour le traitement des eaux.

### **I.2 Les procédés de traitements**

#### **I. 2.1 Les procédés physico-chimiques et biologiques**

##### **I. 2.1.1 Adsorption**

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [31]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [31]. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses.

### **I. 2.1.2 Coagulation / floculation**

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules colloïdales ou solides en fine suspension sont transformées, à l'aide de coagulants ou de floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs) [31]. Les particules colloïdales sont d'abord déstabilisées avec des sels et les floculants facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation de flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration. La technique de coagulation-floculation ne peut pas être appliquée aux molécules organiques fortement solubles dans l'eau.

### **I. 2.1.3 Filtration membranaire**

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour former un perméat purifié et un concentrat qui reçoit les impuretés. L'osmose inverse et la nanofiltration sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [31]. Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [31].

### **I. 2.1.4 Traitement biologique**

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène (DCO) est le système à boues activées classique. La gestion de ce procédé est la plus simple, et les coûts d'installation et d'opération sont les moins chers [31]. Les inconvénients de cette technique sont [32-37]:

- Des polluants moins concentrés, mais dangereux même en faible quantité, sont peu ou pas éliminés par ce traitement comme les hormones, les pesticides, les fongicides et les herbicides qui entraînent la mort des microorganismes ;
- Production de grandes quantités de boues qu'il faudra traiter.

Le couplage de réacteurs à membranes avec la boue activée offre une vraie synergie et peut minimiser les inconvénients présents dans les systèmes classiques de boues activées. Sa caractéristique la plus importante est la sécurité par rapport à la présence de composés toxiques dans l'eau à épurer et la rétention de biomasse offerte par la barrière membranaire.

## I. 2.2 Les Procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des procédés de traitement ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants toxiques et récalcitrants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études [38, 39] rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas, qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

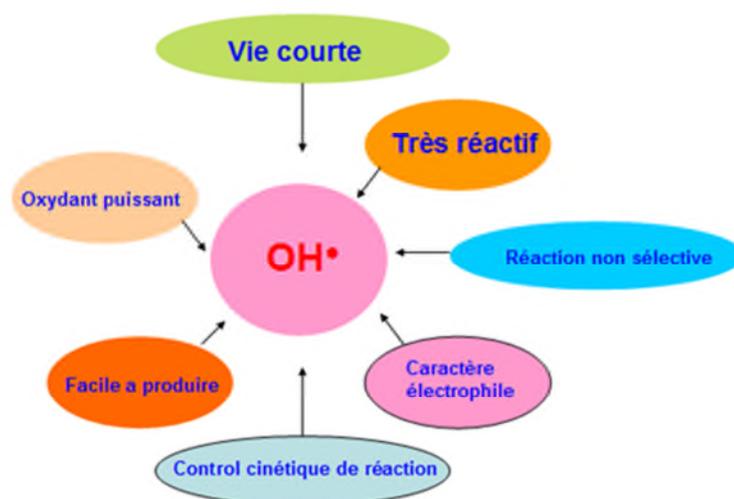
Les POAs sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ , pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre  $10^6$  et  $10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ .

L'inconvénient de ces techniques est la consommation relativement importante de réactifs nécessaires à leur mise en œuvre, ce qui les rend inappropriées car très coûteuses, pour traiter des effluents trop concentrés. Pour des concentrations en carbone organique supérieures à 5 g/L, il devient peu intéressant d'utiliser des POAs. On pourra alors privilégier l'oxydation par voie humide, voire pour une charge organique très importante, l'incinération de l'effluent.

### I. 2.2.1 Description et caractéristiques du radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  est composé d'un atome d'oxygène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbitale externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [41].

Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par conséquent, c'est un oxydant très peu sélectif [42], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus forts pouvoirs oxydants, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (Table 1.1) caractérisé par un temps de demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  sec [43]. Le radical  $\bullet\text{OH}$  ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés. Les principales caractéristiques du radical hydroxyle sont illustrées dans la figure I-1 ci-dessous :



**Figure I.1:** Caractéristiques du radical  $\bullet\text{OH}$  [44].

**Tableau I-1 :** Potentiels standards d'oxydoréduction des principaux oxydants utilisables en milieux aqueux [45, 46].

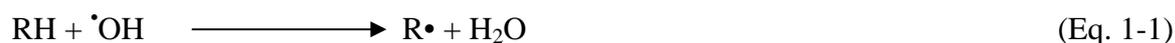
Nature de l'oxydant	Réaction	Potentiel standard d'oxydoréduction $E_0$ (V/ESH)
Fluor	$\text{F}_2 + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{F}^-$	2.87
Radical hydroxyle	$\bullet\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.80
Ozone	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2.07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2 e^- \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$	1.76
Ion permanganate	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 8 e^- \longrightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2 + e^- \longrightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1.50
Chlore	$\text{Cl}_2 + 2e^- \longrightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
Oxygène	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.26

### I. 2.2.2 Mécanisme réactionnel du radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ )

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [38-40], mais on peut trouver aussi des réactions d'oxydo-réduction. Donc les radicaux hydroxyles sont des oxydants non sélectifs qui peuvent réagir suivant trois mécanismes possibles [38-40]:

#### • Arrachement d'atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où le dioxygène dissous pourra ensuite réagir. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison Carbone-Hydrogène [[38-40].

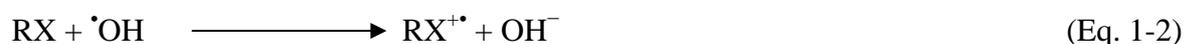


#### • Addition électrophile sur une double liaison

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes [38-40].

#### • Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron, ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule [38-40].



### I. 2.2.3 Principales techniques d'oxydation avancée

#### I. 2.2.3.1 Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) par des sels métalliques (en particulier des

métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2^\circ$ , etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques [47]. Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée. La décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par les ions ferreux a été initialement proposée par HABER et WEISS (1934) [48].

#### **I. 2.2.3.2 Procédé de peroxonation $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$**

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. 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 [49].

#### **I. 2.2.3.3 Procédés d'oxydations électrochimiques**

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [31].

- **Oxydation anodique directe :**

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue exclusivement sur l'électrode. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/ $\text{IrO}_2$ ; Ti/ $\text{RuO}_2$ ; Ti/ $\text{SnO}_2$ ,  $\text{PbO}_2$ , Gr, etc.) sont couramment utilisées [14,15]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables [50].

- **Oxydation anodique indirecte :**

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  ou  $\text{I}^-$ ) ou par réduction de l'oxygène dissout [51].

#### I. 2.2.3.4 Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique suite à l'absorption d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. Si le processus de photoexcitation initial se produit sur une molécule adsorbée, celle-ci va interagir avec le catalyseur et ce processus est appelé photoréaction catalysée. Si la photoexcitation initiale a lieu sur le catalyseur, il réagit avec une molécule adsorbée, on parle alors de photoréaction sensibilisée [52]. Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou un semi-conducteur photosensibilisateur [52].

#### Principe

La photocatalyse hétérogène est une technologie de type procédé d'oxydation avancé (POA) qui sont des techniques capables de minéraliser partiellement ou totalement la plupart des composés organiques par production et utilisation de radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ . La photocatalyse consiste à irradier un semi-conducteur, généralement du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), à l'aide d'un rayonnement ultraviolet (UV) produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV. Electrochimiquement parlant, la méthode repose sur un processus électronique qui se produit à la surface du dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). On peut, de manière succincte, schématiser le processus en quatre étapes successives [38]:

- **Étape 1 :** production de paires (électron/trou)

Le dioxyde de titane est un semi conducteur qui possède une structure électronique à bande interdite. Le processus photocatalytique repose sur l'excitation du  $\text{TiO}_2$  par des photons de toutes longueurs d'onde de la région des UV ( $\lambda < 380 \text{ nm}$ ). Ainsi, s'il est soumis à un rayonnement de photons d'énergie au moins égale à celle de la bande

interdite, un électron du semi-conducteur peut passer de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron  $e^-$ ) dans la bande de conduction.



- **Étape 2** : séparation des électrons et des trous

La durée de vie des paires ( $e^-/h^+$ ) est de quelques nanosecondes et leur recombinaison s'accompagne d'un dégagement de chaleur. Dès lors, en l'absence d'accepteur et de donneur d'électrons appropriés, une réaction de recombinaison trou/électron très rapide a lieu. Pour que l'oxydation photocatalytique soit efficace, il faut bien entendu éviter cette recombinaison. Ceci est rendu possible par le transfert et le piégeage des charges libres vers des niveaux d'énergie intermédiaires grâce à des irrégularités de structure ou via des molécules adsorbées. Ainsi, le piégeage des électrons peut intervenir au niveau de sites défectueux du catalyseur ( $\text{Ti}^{3+}$  au lieu de  $\text{Ti}^{4+}$ ) ou des molécules d'oxygène adsorbées. Dans ce dernier cas, les molécules d'oxygène forment des espèces  $\text{O}_2^-$  très réactives. Le schéma de la figure 4 résume les différentes réactions au niveau du catalyseur ( $\text{TiO}_2$ ) tout en expliquant la dégradation des polluants.

- **Étape 3** : réactions d'oxydation et de réduction

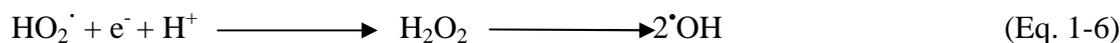
Les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons. Ce sont ces réactions d'oxydation ou de réduction qui sont intéressantes pour la dépollution. D'un côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes :



En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{O}_2^-$  :



Et



D'autre part, les trous  $\text{h}^+$  réagissent avec certaines espèces susceptibles de donner des électrons. Ainsi, ils forment des radicaux hydroxyles et  $\text{R}^\circ$  en oxydant ces donneurs d'électrons tels que l'eau, les anions  $\text{OH}^-$  et les produits organiques  $\text{R}$  adsorbés à la surface du semi-conducteur :



- **Étape 4** : dégradation des molécules organiques

À leur tour, les radicaux générés ( $\cdot\text{OH}$ ,  $\text{O}_2^\cdot$ ,  $\text{R}^\cdot$ ) sont très oxydants et peuvent décomposer des composés (polluants réfractaires, pesticides, herbicides, colorants, etc.) adsorbés sur la surface du semi-conducteur, jusqu'à les minéraliser. Les produits finaux de ce mécanisme sont principalement de l'eau et du dioxyde de carbone. Comme signalé plus haut, la réaction de recombinaison trou/électron est un facteur qui limite l'efficacité de cette méthode. C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour augmenter l'efficacité photocatalytique. Dans cette optique, on peut envisager le dopage du semi conducteur par d'autres métaux (pour élargir la gamme d'adsorption vers le visible) ou encore l'addition au milieu réactionnel d'accepteurs d'électrons (ozone, peroxyde d'hydrogène,  $\text{Fe}^{3+}$ , ...) limitant la recombinaison des charges et renforçant considérablement la formation de radicaux  $\cdot\text{OH}$ .



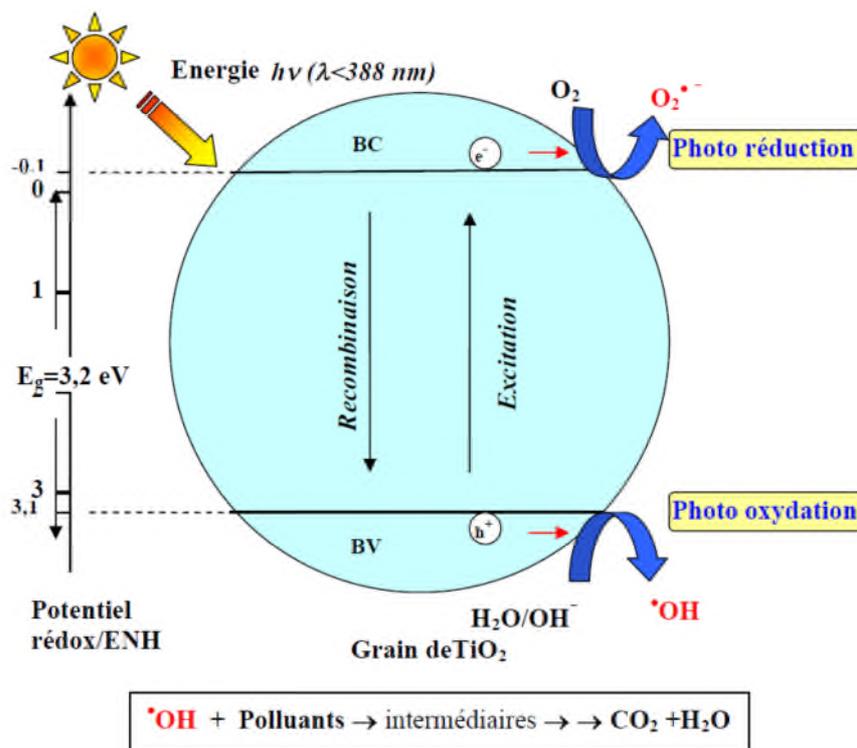


Figure I. 2 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO<sub>2</sub> [53].

### I. 2.3 Procédés combinés

L'augmentation du temps de traitement est donc synonyme d'augmentation de la consommation en réactifs et en énergie [54,55]. Par exemple, dans le cas de l'électrooxydation, l'efficacité coulombienne est largement dépendante du matériel d'électrode utilisé en raison de la forte compétition avec la formation d'oxygène, justifiant dans certains cas difficilement la consommation en énergie et limitant ainsi l'application industrielle de ce type de procédé (électrochimique). De manière générale, le coût en énergie est le frein majeur pour le développement des traitements électrochimiques à l'échelle industrielle. Par exemple, l'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée pour le traitement d'effluents récalcitrants a récemment été estimée à 10-20 €·m<sup>-3</sup> alors qu'un couplage photo-Fenton solaire/procédé biologique à l'échelle industrielle a été estimée à 7 €·m<sup>-3</sup> [55]. Afin de minimiser les coûts opératoires tout en tentant d'assurer une minéralisation satisfaisante, et

une eau de qualité répondant aux critères attendus, il est possible de coupler différents procédés comme en particulier les procédés physico-chimiques aux procédés biologiques. Généralement, les procédés physico-chimiques sont utilisés comme prétraitements et ont pour objectif d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent à traiter, ou en diminuer la toxicité, de telle sorte que celui-ci puisse ensuite être minéralisé par un traitement biologique [54,55].

## **Conclusion**

La synthèse bibliographique présentée ici met en avant la diversité des travaux portant sur l'élimination des polluants organiques dans les eaux usées. Chaque procédé possède ses avantages et ses limites, et ce en termes de facilité de mise en place, d'efficacité, de coût, etc. Dans une perpétuelle recherche d'optimisation couplée à la réduction des coûts opératoires, le couplage de procédés s'est considérablement développé ces dernières années. L'association la plus utilisée est probablement un procédé physico-chimique en amont d'un traitement biologique. Dans ce cas, les paramètres du procédé physico-chimique utilisé en prétraitement doivent être optimisés afin que la biodégradabilité de l'effluent soit suffisante pour le traitement biologique intervenant ensuite.

## *Chapitre II : Paramètres influençant l'activité photocatalytique*

### II.1. Paramètres influençant l'activité photocatalytique

#### II.1.1 Influence de la concentration initiale du polluant

La cinétique suit un mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, confirmant le caractère de catalyse hétérogène du système. Cependant, plusieurs cas sont tout d'abord à envisager au préalable [38].

- La réaction se produit entre deux substances adsorbées : le radical et le polluant ;
- la réaction se produit entre un radical en solution et le polluant adsorbé ;
- la réaction se produit entre un radical de la surface et le polluant en solution ;
- la réaction se produit entre les deux espèces en solution.

Selon le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, il est admis que les réactions se produisent à la surface du catalyseur. Dans ces conditions, on peut définir deux situations pour illustrer l'adsorption à la surface du catalyseur [38] :

- a) Le polluant et l'eau sont en compétition pour leur fixation sur les sites actifs du catalyseur,
- b) le réactif et le solvant sont adsorbés à la surface sans compétition sur les mêmes types de sites actifs du catalyseur.

Si l'on applique le modèle de L-H, la vitesse de réaction,  $v$ , est proportionnelle à la fraction de surface recouverte par le polluant,  $\theta_x$ . L'expression que l'on obtient s'écrit pour les deux cas [38]:

$$\text{Cas (a) : } \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC+K_S C_S} \quad (\text{Eq.2-1})$$

$$\text{Cas (b) : } \quad v = -\frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (\text{Eq.2-2})$$

Avec :

$k_r$  : Constante de vitesse de la réaction ;

$K$  : Constante d'adsorption du réactif ;

$C$  : Concentration à l'instant « t » ;

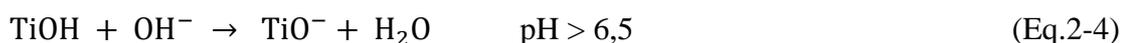
$K_s$  : Constante d'adsorption du solvant ;

$C_s$  : Concentration du solvant (si le solvant est de l'eau  $C_s = 55,5$  mol/L).

Comme  $C_s \gg C$ , on peut alors considérer  $C_s$  quasiment constant, et la fraction de surface recouverte par l'eau toujours identique. Ainsi, si l'on trace  $\ln(C_0/C)$  en fonction du temps, et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue [38]. Pour les concentrations faibles ( $C < 10^{-3}$  M),  $KC$  est  $\ll 1$ , la réaction est du premier ordre, tandis que pour les concentrations  $> 5 \times 10^{-3}$  M, ( $KC \gg 1$ ), la vitesse de réaction est d'ordre 0.

### II.1.2 Influence du pH

Le pH de la solution aqueuse affecte énormément la charge de surface du  $\text{TiO}_2$ . Le pH pour lequel la charge de surface de l'oxyde est nulle s'appelle Point de Charge Zéro  $\text{pH}_{(\text{pzc})}$ . Il est de 6,5 environ pour le  $\text{TiO}_2$  Degussa P25 qui est le  $\text{TiO}_2$  le plus utilisé en photocatalyse. Pour des pH inférieurs et supérieurs à 6,5, la surface de l'oxyde est chargée comme suit [38]:



Dans ces conditions, si l'on envisage la dégradation photocatalytique de composés organiques ionisés, leur dégradation sera très affectée par le pH. D'une façon générale, lorsqu'un composé est partiellement ionisé ou porteur de fonctions chargées, il faut considérer les interactions électrostatiques qui peuvent avoir lieu entre  $\text{TiO}_2$  et ce composé, ou le support de  $\text{TiO}_2$  et ce composé. En effet, il peut y avoir des interactions répulsives entre le polluant ionisé et la charge de surface du photocatalyseur, diminuant ainsi la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur. Ce phénomène peut avoir un effet sur l'adsorption et par conséquent sur la dégradation photocatalytique [38].

### II.1.3 Influence de la masse en catalyseur

Dans un photoréacteur, la vitesse de réaction initiale est directement proportionnelle à la masse de catalyseur en suspension engagée. Ce qui indique que le système catalytique est vraiment hétérogène. Cependant, à partir d'une certaine quantité de catalyseur, la vitesse de réaction devient indépendante de la masse de catalyseur et se stabilise [56, 57]. D'autres études ont observé une diminution de cette valeur après avoir atteint un maximum [58, 59]. L'influence de la masse du catalyseur sur la vitesse de réaction peut s'expliquer par deux phénomènes:

- L'effet écran qui est produit par de fortes concentrations en  $\text{TiO}_2$  conduit à une diminution de la vitesse de réaction. Ceci à cause d'une opacité de la solution qui empêche une partie du catalyseur d'être illuminé. De plus, la taille des particules joue également un rôle sur l'opacité de la solution.
- La deuxième cause est due aux agrégats formés par les particules de  $\text{TiO}_2$  à fortes concentrations, ce qui engendre une diminution du nombre de sites de surface actifs. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions opératoires du photoréacteur [60]. Dans le cas des catalyseurs avec du  $\text{TiO}_2$  immobilisé, il existe une épaisseur optimale du média photocatalytique. Pour les films de faible épaisseur, le facteur limitant est la quantité de  $\text{TiO}_2$ . Cependant, lorsque l'épaisseur augmente, le chemin optique à parcourir par les charges jusqu'aux sites où le polluant est adsorbé augmente ; ce qui accroît la probabilité de recombinaison entre les électrons et les trous [61].

### II.1.4 Influence de l'intensité d'irradiation

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux lumineux. L'intensité photonique est régie principalement par la puissance du rayonnement lumineux et la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur. Le dioxyde de titane ne s'active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. Les UVC seront privilégiés dans le cas des applications industrielles car ils possèdent une longueur d'onde comprise entre 200 nm et 280 nm. En revanche, la source lumineuse la plus intéressante serait le soleil, car elle est gratuite et surtout inépuisable. Le  $\text{TiO}_2$  n'absorbe qu'une faible fraction, environ 5 %, du spectre solaire [38].

Hosseini et al. [62] ont suivi l'effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation photocatalytique du phénol en fonction de la puissance des lampes UV dans l'intervalle

compris entre 80 et 125 W. Les résultats expérimentaux montrent que la dégradation du phénol augmente avec l'intensité d'irradiation et que la dégradation photocatalytique du phénol en présence de la lampe à 125 W est environ deux fois plus importante que celle obtenue avec la lampe à 80 W.

Ling et al. [63] ont synthétisé des couches minces de  $\text{TiO}_2$  sur un réacteur tubulaire en Pyrex. Ils ont obtenu des revêtements transparents permettant la pénétration des rayonnements UV à la surface du catalyseur. Ils ont constaté qu'un temps de séjour de 15,2 minutes était nécessaire pour la photodégradation de 50 % du bleu de méthylène se trouvant dans une solution à 40  $\mu\text{M}$  de concentration initiale sous 1,5  $\text{mW}/\text{cm}^2$  d'intensité lumineuse à  $\lambda = 365$  nm, tandis que 11 minutes étaient suffisantes pour la même dégradation avec une intensité de 5  $\text{mW}/\text{cm}^2$ . Ils ont conclu que l'augmentation de l'intensité lumineuse favorise la génération de paires électron-trou et par conséquent la dégradation photocatalytique de leur colorant.

L'effet de l'intensité de la lumière UV (20-400W) sur la photodégradation du phénol a été étudié par Chiou et al. [64] en présence de 1g/L de  $\text{TiO}_2$  P25 en suspension. Ils ont retrouvé des taux de dégradations de 22 % et 63.2 % avec des intensités lumineuses de 20 W et 400 W, respectivement. Ils ont conclu que l'intensité lumineuse UV a un effet positif sur le taux de photodégradation du phénol.

### II.1.5 Influence de la température

Grâce à l'activation photonique, les systèmes photo-catalytiques ne nécessitent pas d'énergie thermique et opèrent à la température ambiante. La véritable énergie d'activation est nulle, tandis que l'énergie apparente d'activation ( $E_a$ ) est de l'ordre de quelques  $\text{kJ}/\text{mol}$  à température modérée ( $20\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 80\text{ }^\circ\text{C}$ ). Aux températures très basses ( $-40\text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 0\text{ }^\circ\text{C}$ ), l'activité diminue. À l'opposé, quand la température dépasse  $80^\circ\text{C}$ , l'adsorption exothermique du réactif A est défavorisée et tend à devenir l'étape limitante de la vitesse. La diminution de la température favorise l'adsorption, qui est un phénomène spontanément exothermique (variation de l'enthalpie négative). La température optimale est généralement comprise entre  $20\text{ }^\circ\text{C}$  et  $80\text{ }^\circ\text{C}$ . Cette absence d'apport de chaleur est un avantage dans le traitement de l'eau car il n'est pas nécessaire de la refroidir après le traitement photocatalytique [38].

Rauf et al. [65] ont rapporté que l'augmentation de la température favorise la recombinaison des porteurs de charge, ainsi que les processus de désorption des espèces adsorbées, ce qui entraîne une diminution de l'activité photocatalytique.

L'effet de la température sur la photodégradation du phénol et du bleu de méthylène a été suivi par Ling et al. [63]. Ils n'ont pas observé un effet significatif de l'augmentation de la température dans l'intervalle compris entre 30 et 50 °C sur la photodégradation du phénol. Le procédé d'oxydation n'a pas besoin de chauffage puisqu'il est initié par une activation photonique.

### II.1.6. Influence des accepteurs d'électrons ( $O_2$ , $H_2O_2$ )

Une stratégie pour inhiber la recombinaison  $e^-/h^+$  est d'ajouter d'autres accepteurs d'électrons à la réaction. L'ajout d'autres espèces oxydantes pourrait avoir plusieurs effets [38]:

- Augmenter le nombre de pièges à  $e^-$  dans les paires  $e^-/h^+$  et, par conséquent, éviter leur recombinaison;
- Générer plus de  $OH^\cdot$  et d'autres espèces oxydantes;
- Augmenter le taux d'oxydation des composés intermédiaires.

Pour de meilleurs résultats, ces additifs doivent se dissocier en sous produits inoffensifs et conduire à la formation des  $OH^\cdot$  ou d'autres agents oxydants. L'augmentation de la vitesse de la réaction photocatalytique avec ces additifs est un autre avantage lié à l'utilisation de ce type d'oxydants. Pour des applications industrielles et commerciales, l'augmentation de la vitesse de la réaction diminuerait les dimensions du photoréacteur et les coûts globaux [38].

### II.1.7 Influence de la structure cristallographique

Le rendement photocatalytique du catalyseur varie considérablement en fonction de sa structure cristalline qui existe sous trois principales formes: anatase, rutile, et brookite. La brookite n'est pas suffisamment stable pour être utilisée en photocatalyse. La structure cristalline du rutile est plus dense, sa bande interdite a une largeur de 3,0 eV, tandis que celle de l'anatase est de 3,2 eV. Les photons absorbés ont donc une longueur d'onde inférieure à 414 nm pour le rutile et 388 nm pour l'anatase. Des travaux comparant l'activité photocatalytique de l'anatase et du rutile ont montré que la vitesse de recombinaison des paires ( $e^-/h^+$ ) est plus importante pour le rutile que pour l'anatase ce qui limite la formation des radicaux et ralentit par la suite la dégradation des polluants. L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. Toutefois, un mélange d'anatase (80%) et de rutile (20%) qui est connu sous le nom de Degussa P25, donne une photoactivité plus importante que les formes

pures utilisées. La combinaison entre ces deux formes cristallines est suggérée performante pour diminuer la recombinaison des paires électrons trous ( $e^-/h^+$ ) photogénérées et permettre ainsi une meilleure activité que l'anatase utilisé seul [66].

Des expériences ont été menées par Dimitrakopoulou et al. [67], afin d'évaluer l'activité catalytique relative à une multitude de types de catalyseurs constitués à partir de formes cristallines différentes pour chaque type. Les expériences sont exécutées sur l'amoxiline (10 mg/L), sous l'effet d'un pH neutre (pH =7) et les différents types de  $TiO_2$  utilisés sont représentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-1: Différents types de  $TiO_2$  [67]

Catalyseur	La forme cristalline	La surface spécifique ( $m^2 / g$ )	La taille des particules (nm)
Degussa P25	A > 99	50 <250	21
PC 50	A >97	45-55	5
PC 100	A >95	80-100	20-30
PC 105	A >95	75-95	15-20
PC 500	A >75	<300	5-10
Tronox AK1	A > 99	90	20
Aldrich Anatase AA	A >97	190-290	15

Les résultats montrent une meilleure dégradation avec le  $TiO_2$  P25 degussa qu'avec les autres types de  $TiO_2$ . La dégradation totale de l'amoxiline avec le  $TiO_2$  P25 a été observée au bout de 25 minutes, quoi que la dégradation avec les autres types de catalyseurs a exigée au moins 45 minutes. Ce phénomène a été observé par Djellabi et al. [66]. Ils accordent cette forte activité du degussa P25 à la formation d'hétérojonctions entre les deux types des semi conducteurs (l'anatase et le rutile). Plus précisément, le rutile possédant une bande de conduction plus faible que l'anatase peut absorber de la lumière du visible et servir aussi de photosensibilisateur aux particules de structure anatase. De plus, la différence énergétique entre les niveaux de bandes des deux phases peut produire un transfert d'électrons de l'anatase vers le rutile. Ce transfert d'électrons limite la recombinaison des charges.

## **II.2. Application de la photocatalyse à la dépollution**

La photocatalyse permet d'éliminer voire de minéraliser quasiment tous les polluants organiques. C'est pour cela que beaucoup de travaux sont publiés concernant ce procédé. Une synthèse non exhaustive de l'ensemble des travaux a été présentée dans le tableau II-3 et II-4. Le tableau II-3 et II-4 présentes quelques exemples d'études portant sur la dégradation de composés biorécalcitrants à l'aide d'un couplage procédé électrochimique/traitement biologique et photocatalyse/traitement biologique.

**Tableau II-2 :** Exemples de couplages procédés électrochimiques/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Lui et al. [68]	Acétamirpide	1000 mg/L	électro-oxydation sur Ti/BDD (20 mA/cm <sup>2</sup> , 7 h)	Biofiltre à boues activées (25°C, pH=7)	minéralisation 70,4% après prétraitement, 85,4 % après couplage, synergie du couplage.
Basha et al. [69]	Eau brute	DCO : 17 g/L	Oxydation sur Ti/Acier inoxydable (10 mA/cm <sup>2</sup> /7 h)	Souches pures aérobies en batch (30°C, pH 7, 120 h)	Abattement DCO 79% après prétraitement, 80-86% après couplage.
Yahiaoui et al. [70]	Tétracycline	100 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Pb, PbO <sub>2</sub> (13,8 mA/cm <sup>2</sup> , 5 h, 40°C)	boues activées (25°C, pH 7, 3 h)	minéralisation 63,3% après prétraitement, 76% après couplage
Khoufi et al. [71]	Eaux usées pressoirs à olives	DCO : 95 g/L	électro-Fenton (3,1 mA/cm <sup>2</sup> /4 h)	Biofiltre anaérobie acclimaté	Abattement DCO 53% après prétraitement, 88,4% après couplage
Babu et al. [72]	Effluent industrie textile	DCO : 8,1 g/L	Electro-oxydation Ti/RuO <sub>2</sub> (20 mA.cm <sup>-2</sup> , 5 h)	Souches pures aérobies (5 jours)	Abattement DCO 69,9% après prétraitement, 91,2% après couplage
Yahiaoui et al. [73]	Colorant BY28	134 mg/L	électro-oxydation sur Pb/PbO <sub>2</sub> (8,125 ≤ densité de courant ≤ 25 mA/cm <sup>2</sup> , 50 ≤ T ≤ 60°C, 3 h)	Boues activées (0,5 g.L <sup>-1</sup> , 30 jours)	Augmentation du rapport DBO <sub>5</sub> /DCO de 0,076 à 0,30 après prétraitement, 93% de minéralisation après couplage

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Yahiaoui et al. [74]	Mélange de Tétracycline Tylosine	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ( $E = 2.4 \text{ SCE/V}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	72 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et al. [75]	Mélange de Colorants BY28 et Bleu de Méthylène	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ( $E = 2.4 \text{ SCE/V}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	78 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et al. [76]	Bleu de Méthylène	134 mg/L	electro-oxydation sur Pt/PbO <sub>2</sub> /ECS , ( $10.66 \leq \text{densité de courant} \leq 25 \text{ mA/cm}^2$ , $41 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ , 3 h)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	Augmentation du rapport DBO <sub>5</sub> /DCO de 0.034 à 0.54, taux de minéralisation est de 92.03% après couplage

**Tableau II-4 :** Exemples de couplages procédés photocatalyse/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement	Traitement biologique	Résultats
Essam et al. [77]	Phenol p-nitrophenol	100 mg/L 50 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	chlorella vulgariset boues activées ou Chlorella vulgariset consortium acclimaté de Alcaligenessp; et Arthrobactersp	dégradation totale de la matière organique après traitement biologique
Yahiat et al. [79]	Cyproconazole	0.085 mg /L	UV/TiO <sub>2</sub>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	taux de dégradation : 85.8% Taux de mineralization: 38.5%
Tanaka et ,Ichikawa [78]	,Sodium dodecyl sulfate Sodium dodecyl ,benzensulfonate Tetradecyl dimethyl benzyl ,ammonium Poly(oxyethylene)-p-nonyl phenyl ether	100 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Digestion anaérobie	faisabilité de couplage UV /TiO <sub>2</sub> /traitement biologique
Yahiat et al. [80]	Tetracycline et Tylosin	100 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Boues activées	Dégradation totale de la tétracycline et de la tylosin après 4h et 20h respectivement les sous produit formés sont toxiques
Kenniche et al. [81]	jaune bezacryl 5GL 300%	20 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Boues activées	Abattement DCO 69,9% après prétraitement, 91,2% après couplage

## **Conclusion**

Différents procédés de traitement ont été étudiés et développés afin d'éliminer la pollution engendrée par les composés organiques réfractaires, y compris les procédés d'oxydation avancée, qui sont capables de dégrader complètement les micropolluants organiques toxiques et persistants. D'autre part, l'utilisation d'un procédé d'oxydation avancée comme opération de prétraitement, permet de dégrader le composé non biodégradable et d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent par boues activées.

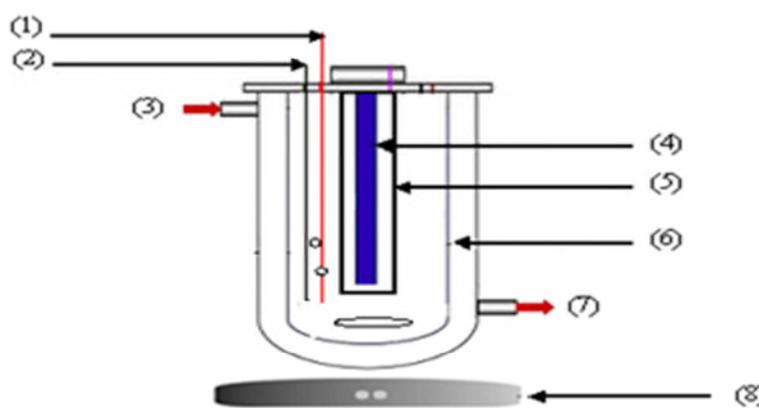
## Chapitre III

### Mise en œuvre expérimentale et méthodes d'analyses

Ce chapitre présente les procédures expérimentales, les produits chimiques, les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude.

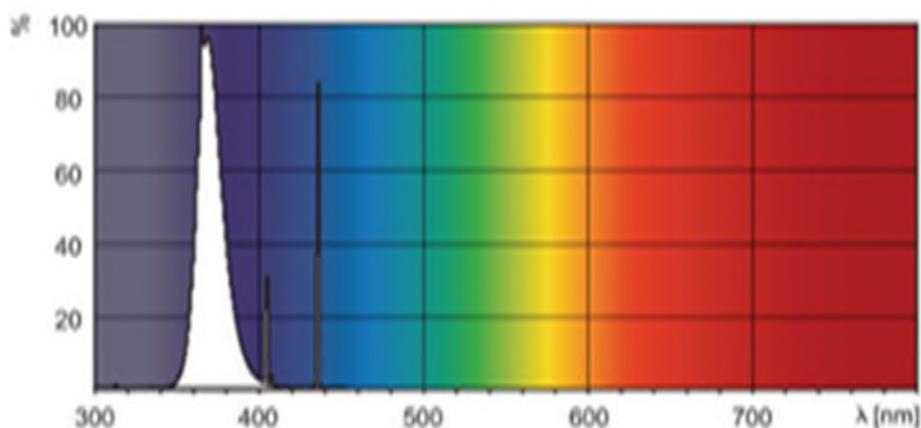
#### III.1 Réacteur photocatalytique

La dégradation de l'antibiotique en solution par le procédé photocatalytique a été effectuée en mode Batch (Fig. 1), dans un réacteur de capacité 1L, muni d'une double-enveloppe permettant de travailler à température constante et en présence d'une lampe UV-A (9W,  $\lambda=360\text{nm}$ ), fabriquée par Philips Pays-Bas (Fig. 2).



**Figure III. 1.** Dispositif expérimental

(1) : thermomètre ; (2) électrode pH ; (3) : l'entrée de l'eau de refroidissement; (4) : lampe UV-A (9w); (5) : Tube en verre; (6) : double-enveloppe ; (7) : Sortie de l'eau de refroidissement; (8) : plaque d'agitation.



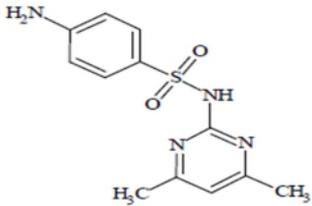
**Figure III. 2 :** spectre d'émission de la lampe UVA

## III.2 Réactifs chimiques

### III.2.1 Sulfaméthazine

La Sulfaméthazine (SMT) de pureté 99 % a été fournie par Alfa Aesar. Sa masse molaire, sa structure chimique, sa solubilité dans l'eau et ces deux pKa sont regroupés dans le tableau (2-1) ci-dessous.

**Tableau III .1 :** Caractéristiques de la sulfaméthazine

Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		278.33 g/mol	1.5g/L	pKa <sub>1</sub> = 2.65 pKa <sub>2</sub> = 7.65

### III.2.2 Autre réactifs et additifs

Les produits suivants ont été utilisés pour ajuster le pH:

- Acide sulfurique à 95% massique, d'origine Biochem-Chemopharma ;
- Hydroxyle de sodium NaOH à 98% massique, d'origine Biochem-Chemopharma.

Pour la mesure de la DBO<sub>5</sub> ; les produits suivants ont été utilisés :

- MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O
- CaCl<sub>2</sub>
- FeCl<sub>2</sub>, 2H<sub>2</sub>O
- NH<sub>4</sub>Cl
- K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- N-Allylthiourea C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>S

### III.2.3 Les photocatalyseurs

Les photocatalyseurs utilisés dans cette étude sont des semi-conducteurs les plus communément connus en photocatalyse à savoir :

- Les poudres commerciales de TiO<sub>2</sub> comme P25 et PC500 fournis par Biochem-chemopharma et Sigma Aldrich respectivement ;
- Le PC500 supporté sur la microfibre en verre ;
- ZnO fourni par Prolabo.

### **III.3. Matériels relatifs au traitement biologique**

#### **III.3.1 Préparation des boues activées :**

Les boues activées que nous avons utilisées pour le traitement biologique proviennent de la station d'épuration locale (Sidi Ali L'Abhar-Bejaia) des eaux usées. Avant utilisation, les boues sont lavées à l'eau cinq à six fois puis centrifugées après chaque lavage afin d'éliminer toute source de matière organique et de nutriments autres que celles fournies par la suite durant mesure de DBO<sub>5</sub> et le traitement biologique. Après le lavage des boues, elles sont prêtes à l'expérimentation et sont alors, remises en suspension dans de l'eau distillée.

#### **III.3.2 Condition de culture**

Dans des flacons agités de volume 250 ml, nous avons introduit des solutions de nutriments et d'oligo-éléments et une source d'azote dans chaque flacon dans des solutions de 200 ml à traiter avec une concentration de 0,5g/L de boues activées et nous les avons laissées à une température de 25°C durant le temps de l'expérience.

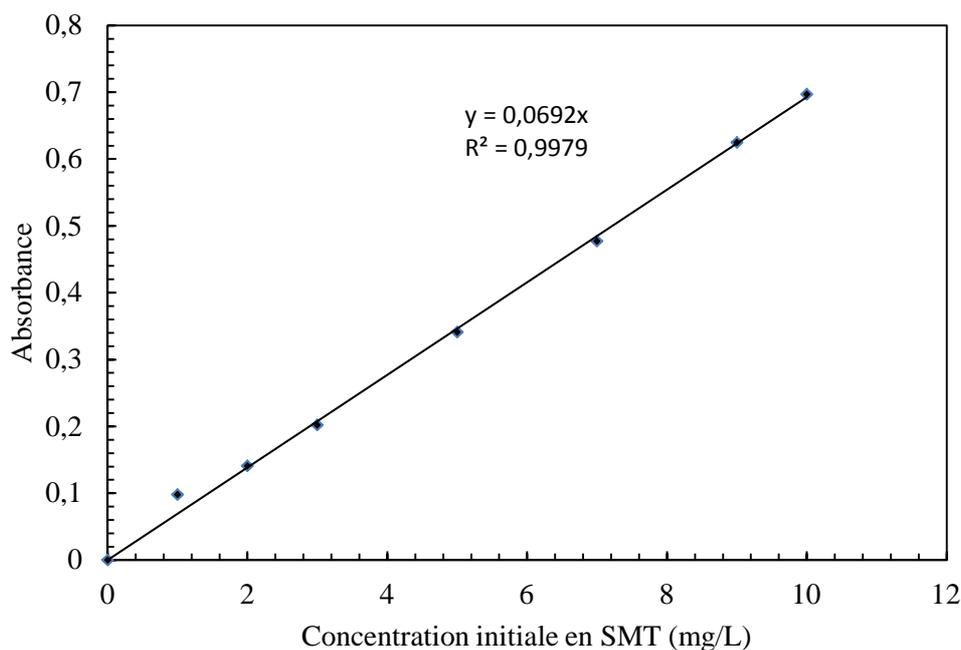
Des milieux de culture biologique ont été préparés dans des fioles Erlenmeyer de 250 mL, contenant 200 mL de solution irradiée à l'avance. Les minéraux ont été ajoutés dans le milieu afin d'obtenir la composition suivante (mg/L): Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 334; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 208; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 85; CaCl<sub>2</sub>, 27,4; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 22,6; NH<sub>4</sub>Cl, 2; FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,26; le pH initiale a été ajusté à 7.

Les boues activées ont été ajoutées afin d'avoir une concentration initiale de 0.5 g/Len matière sèche. Les cultures ont été placées à 25°C et agitées à 250 tr/min. Des échantillons de 5 mL ont été prélevés régulièrement durant le traitement biologique, filtrés en utilisant des filtres seringue (0.45 µm) et le taux d'abattement en DCO a été mesuré.

### III.4 Méthodes d'analyse

#### III.4.1 Spectrophotométrie UV visible

Le suivi des concentrations des solutions est réalisé par mesure des absorbances à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  de la molécule étudiée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type thermo-scientific évolution 2001 avec des cuves en quartz à la longueur d'onde maximale de la sulfaméthazine  $\lambda_{\max} = 260.4 \text{ nm}$ . Pour tracer les courbes d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance de solutions étalons à différentes concentrations (C) à la longueur d'onde maximale. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique  $L = 1 \text{ cm}$ , le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  qui intervient dans la loi de Beer Lambert : Absorbance =  $\epsilon.L.C$ . La concentration en sulfaméthazine est déduite à partir de la courbe d'étalonnage (Fig.3).



**Figure III .3 :** Courbe d'étalonnage pour le dosage de la Sulfaméthazine (SMT)

### III.4.2 Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Le principe de l'absorption atomique consiste à atomiser dans une flamme la solution contenant l'élément à doser et à mesurer l'absorption du rayonnement monochromatique qui traverse la flamme. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon.L.C$$

Avec :

$I_0$  : Intensité de la radiation incidente;

$I$  : intensité de la radiation après absorption;

$\varepsilon$  : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser;

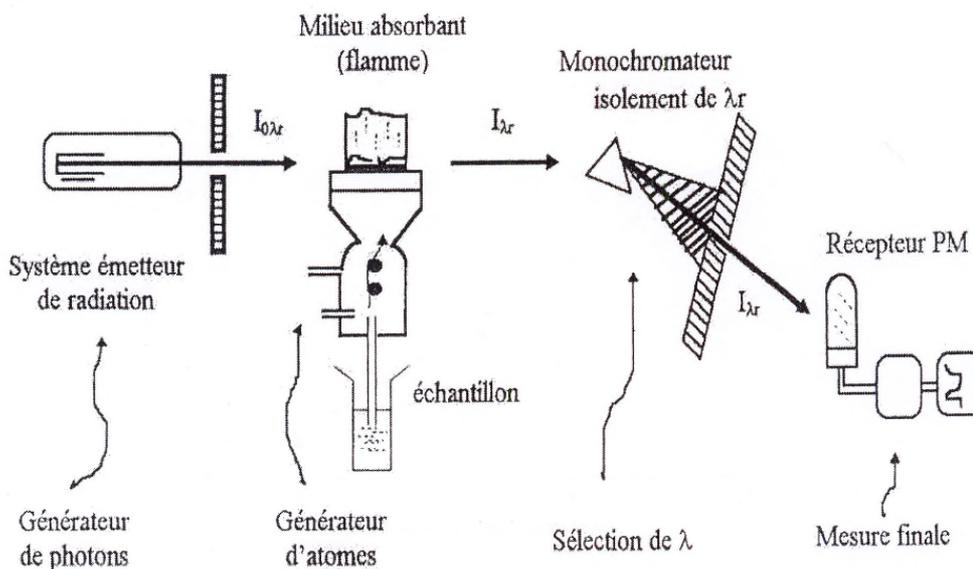
$C$  : concentration de l'élément à doser ;

$L$  : longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser.

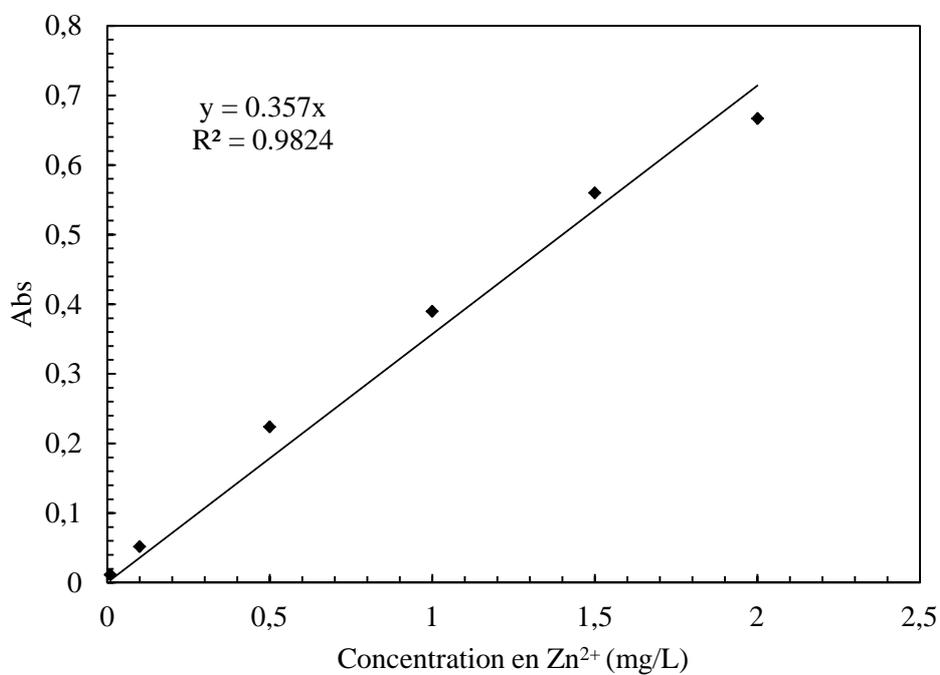
Selon le schéma général de l'installation (Fig. 4), on distingue :

- une source de lumière qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda$ ;
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source;
- un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde  $\lambda$  ;
- un détecteur couplé à un système électrique pour enregistrer et traiter les signaux.

La détermination expérimentale de la concentration  $C$  est effectuée après un étalonnage de l'appareil qui permet de s'affranchir des paramètres  $\varepsilon$  et  $L$ .



**Figure III. 4:** Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique



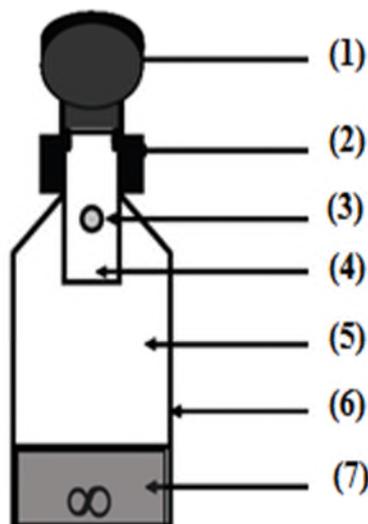
**Figure III. 5:** Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions Zn<sup>2+</sup>

### III.4.3 Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'apprécier la concentration en matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Afin de vérifier si la sulfaméthazine subit une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des échantillons prélevés à l'instant  $t=0$ ,  $t=4h$  et  $t=7h$ . Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre de type Machery-Nagel qui permet de réaliser les mesures avec seulement 2 mL de solution oxydés avec le dichromate de potassium associé à de l'acide sulfurique concentré et des sels de mercure introduits dans des kits DCO Nanocolor (15–160 mg/L) durant 2h de temps sous une température de 148°C.

### III.4.4 Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO<sub>5</sub>)

La demande biochimique en oxygène (DBO<sub>5</sub>) est une expression de la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans un échantillon d'eau usée. La mesure de la DBO<sub>5</sub> est utilisée comme base pour la détection de la matière organique biodégradable dans l'eau. Lorsqu'une solution est faiblement ou pas biodégradable sa demande biochimique en oxygène ne varie pas, ou atteint une valeur qui est relativement faible. Dans notre étude, nous avons utilisé le système OxiTop (OxiTop IS6 ; WTW, Alès), c'est un procédé sans mercure, basé sur le principe manométrique, permettant la détermination de la DBO<sub>5</sub> selon la norme EN1889-2 relative à l'autocontrôle. Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation et de température constantes (20°C). Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par une solution d'hydroxyde de potassium contenue dans le réservoir de la bouteille. L'oxygène étant consommé par les bactéries et le CO<sub>2</sub> produit absorbé par KOH, il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Nos mesures ont été effectuées sur une durée de 5 jours.



**Figure III. 6:** Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO par mesure manométrique (1: Tête de mesure, 2: Bouchon hermétique, 3: Trou d'échange de gaz, 4: Pastille de NaOH (piège à CO<sub>2</sub>), 5: Source de O<sub>2</sub>, 6: Bouteille en verre, 7: Echantillon)

#### III.4.5 Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si notre solution en sulfaméthazine ainsi que les sous produits formés après le prétraitement photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>) sont biodégradables, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO a été déterminé. Ce dernier nous renseigne sur la faisabilité du couplage au traitement biologique. Si le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO est supérieur ou égale à 0,4 on peut dire que l'effluent est facilement biodégradable et donc le traitement biologique peut nous permettre une minéralisation totale de l'effluent.

#### Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une présentation de la procédure expérimentale et des diverses techniques d'analyse utilisées au cours de cette étude.

## **Chapitre IV**

### **Résultats et discussion**

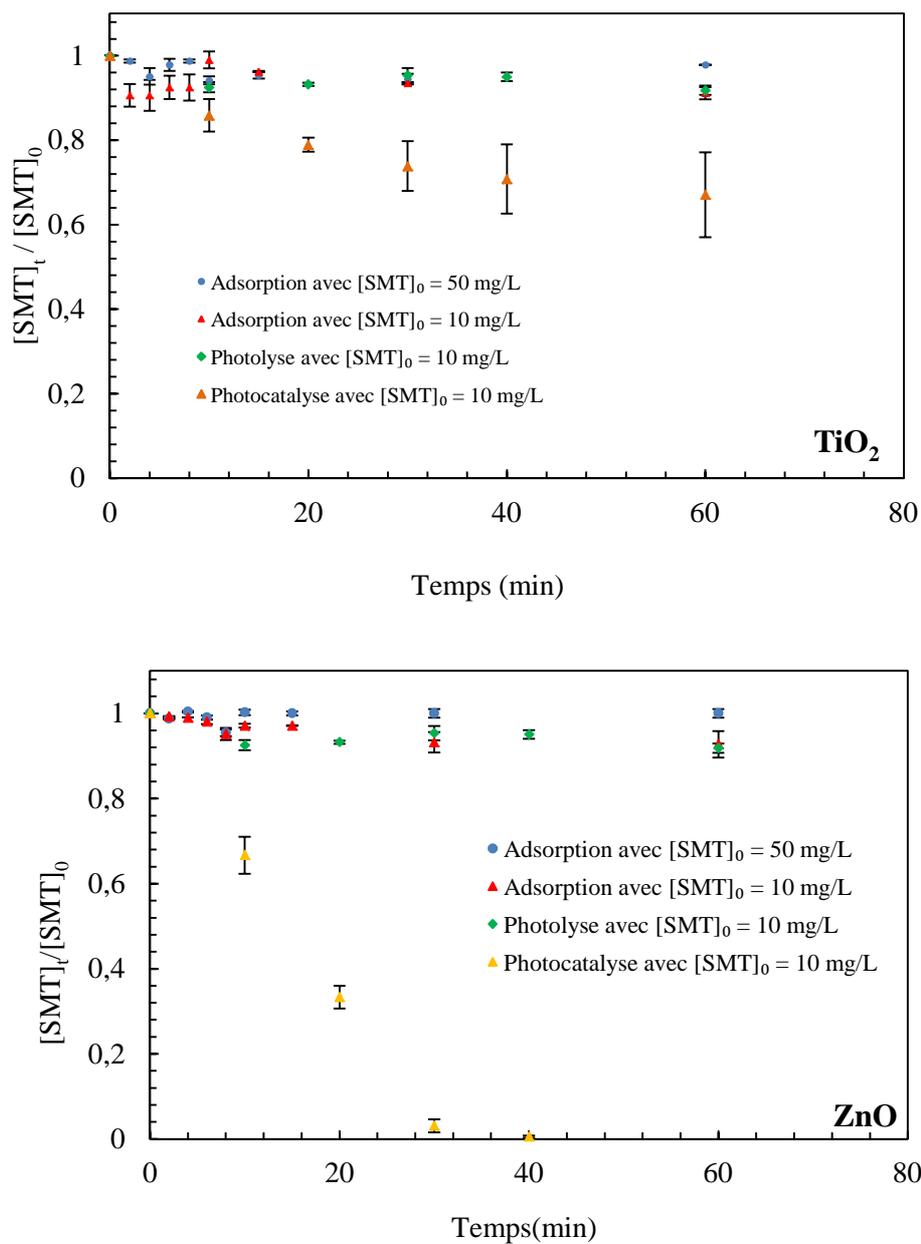
L'objectif de ce chapitre est, en premier lieu, l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine par la photocatalyse, à savoir le pH, masse de catalyseur, type de catalyseur et la concentration initiale en SMT sur l'efficacité du procédé photocatalytique. En second lieu, l'examen de la faisabilité du couplage du procédé photocatalytique à un traitement biologique avec boues activées.

#### **IV.1. Adsorption et photolyse de la sulfaméthazine sur les catalyseurs (TiO<sub>2</sub> et ZnO)**

Avant d'entamer l'étude paramétrique, nous avons jugé utile d'effectuer des tests préliminaires de photolyse et d'adsorption en vue d'obtenir des données de contrôle des expériences de photodégradation de la sulfaméthazine (SMT). La photolyse est l'interaction directe des photons UV avec la sulfaméthazine en absence de catalyseur et l'essai d'adsorption a été effectué dans l'obscurité en présence de l'un ou l'autre des deux catalyseurs testés à savoir le TiO<sub>2</sub> et le ZnO.

Les résultats illustrés sur les figures IV.1 confirment l'absence d'adsorption et de la dégradation de la sulfaméthazine par la photolyse que ce soit pour TiO<sub>2</sub> ou ZnO. Donc nous concluons:

- Que la sulfaméthazine ne s'adsorbe pas sur la surface des deux catalyseurs utilisés puisque à pH = 4 et pH=6 la molécule cible est à l'état moléculaire. A pH=9, la surface du TiO<sub>2</sub> et la SMT sont chargés négativement donc pas d'adsorption à cause des forces de répulsion qui existent entre la surface du TiO<sub>2</sub> et la SMT. Quant à ZnO, le pH =9 est son point de charge nulle.
- D'une part, la dégradation de notre polluant est due uniquement à la photocatalyse et d'autre part, les radicaux hydroxyles pourraient en effet être présents comme oxydants mobiles (en solution) plutôt que fixés à la surface du catalyseur. La même conclusion a été tirée par Turchi et ollis [82].



**Figure IV.1 :** Étude de l'adsorption et de la dégradation par photolyse et photocatalyse de la sulfaméthazine

Conditions pour TiO<sub>2</sub>: [TiO<sub>2</sub>]=1 g/L, pH=6,  $\omega$  = 360 tr/min et T= 25°C

Conditions pour ZnO: [ZnO]=1g/L, pH=6,  $\omega$  = 360 tr/min et T= 25°C

## IV.1.2 Etude paramétrique

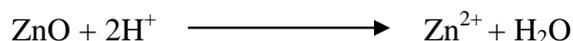
### IV.1.2.1 Effet du pH initial de la solution

L'influence du pH sur la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé photocatalytique en présence de TiO<sub>2</sub> et ZnO a été étudiée dans l'intervalle compris entre 4 et 9 tout en gardant constantes : la concentration en sulfaméthazine (50 mg/L), la température (25°C), la concentration de la suspension en TiO<sub>2</sub> et ZnO (1g/L) et la vitesse d'agitation (360 tr/min). L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité du processus de dégradation photocatalytique est très complexe en raison de ses multiples rôles [38, 79-81].

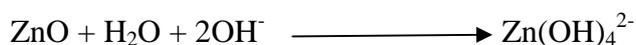
D'après les figures IV.2, nous constatons que le taux de photodégradation de notre antibiotique (SMT) ne dépend pas du pH de la solution en présence de TiO<sub>2</sub> ou de ZnO. Ce phénomène est attribué à l'absence d'interactions électrostatiques attractives entre la surface des deux catalyseurs et la sulfaméthazine car la molécule cible (SMT) est à l'état moléculaire pour des  $2.5 \leq \text{pH} \leq 7.5$ . Concernant le pH = 9 la surface des deux catalyseurs et la sulfaméthazine ont la même charge. D'après la littérature [83], les particules de TiO<sub>2</sub> ont tendance à s'agglomérer dans des conditions acides ce qui réduit le nombre de sites actifs pour produire des radicaux hydroxyles. Concernant ZnO, celui-ci résiste moins en le milieu acide [84].

L'évolution du pH au cours de la photodégradation de la SMT a également été suivi (Fig. IV-2 et IV-3). En présence du P25 aucune variation du pH n'a été enregistrée par contre, en présence de ZnO on voit bien qu'à partir d'un certain temps ( $\approx 20$  min), le pH a tendance à prendre la forme neutre quelque soit le pH initial de la solution (4, 6 et 9). Cet effet peut être attribué au fait que le ZnO se dissout selon deux mécanismes dépendant du pH de la solution comme il a été rapporté par Zhang et al. [85] :

En milieux acides, le ZnO subit une photocorrosion qui entraîne une dissolution des particules de ZnO selon la réaction ci-dessous :

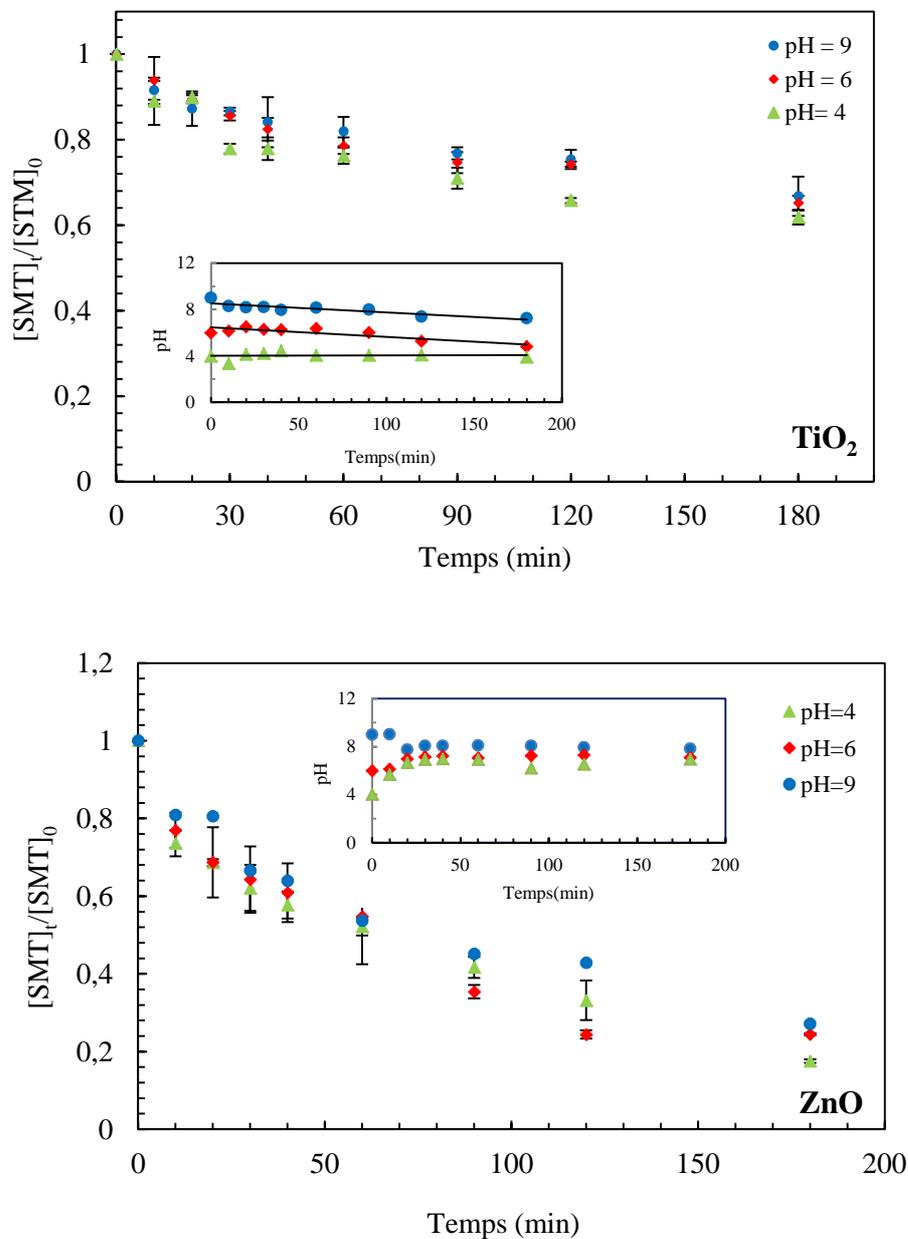


Et en milieux basiques, le ZnO subit une dissolution selon la réaction :



D'ailleurs, l'analyse de la solution après 3h d'irradiation en présence de ZnO à pH = 4, 6 et 9 par Spectrophotométrie d'Absorption Atomique (SAA) a confirmé cette dissolution du

ZnO. Les concentrations en  $Zn^{2+}$  sont de 26 mg/L, 29 mg/L et 23 mg/L pour pH = 4, 6 et 9, respectivement.



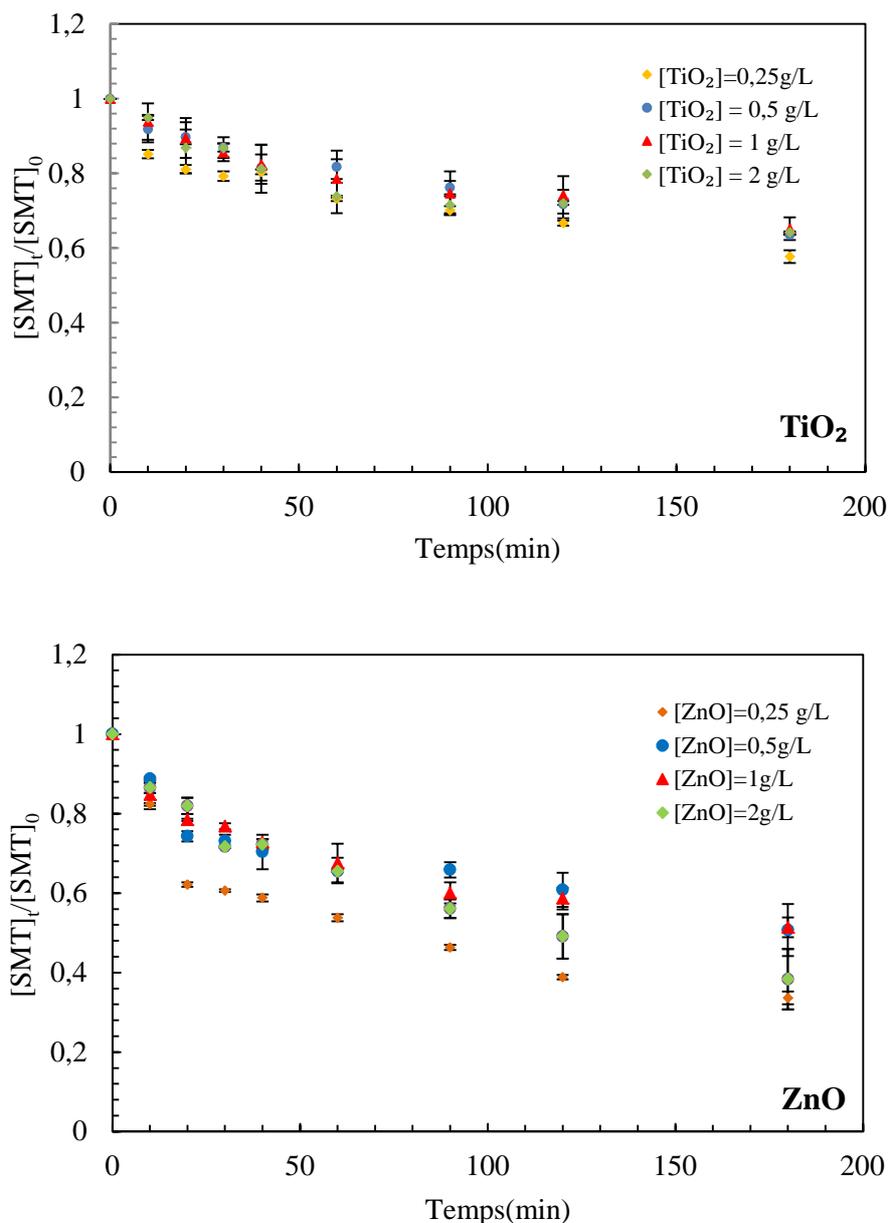
**Figure IV.2 :** Photodégradation de la sulfaméthazine à différents pH  
**Conditions :**  $[TiO_2]=1$  g/L,  $[ZnO]=1$  g/L,  $\omega = 360$  tr/min,  $T = 25^\circ C$  et  $[SMT]_0 = 50$  mg/L

#### IV.1.2.2 Effet de la masse en catalyseur

L'ensemble des travaux de recherches affirment que l'efficacité de dégradation photocatalytique des composés organiques augmente avec l'augmentation de la masse du photocatalyseur [86-88]. D'après ces auteurs, la vitesse de la réaction de dégradation d'un polluant atteint son maximum pour une concentration optimale en catalyseur dans la solution. Cette limite dépend de la géométrie et des conditions de fonctionnement du photoréacteur. Pour des quantités de catalyseur plus élevées, la vitesse de réaction diminue suite à une agglomération des particules de photocatalyseur qui entraîne une diminution du nombre de photons absorbés et par conséquent une diminution de la concentration en radicaux hydroxyles produits à la surface des catalyseurs [86-88].

Dans cette étude, les masses en catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$ ) ont été variées de 0.25 à 2g/L. D'après la Figure IV-3, nous constatons que :

- Pour  $\text{TiO}_2$  : la variation de la masse en  $\text{TiO}_2$  dans l'intervalle 0.25-2 g/L n'influe pas de manière très significatif sur le taux de dégradation de la sulfaméthazine donc la concentration optimale en  $\text{TiO}_2$  peut être fixée à 0.50 g/L.
- Pour  $\text{ZnO}$  : d'après la figure IV-3, le taux de dégradation de SMT passe de  $\cong 31\%$  à 25 % après 30 min d'irradiation lorsque la masse en  $\text{ZnO}$  passe de 0.25 g/L à 0.50 g/L. L'augmentation de la masse en  $\text{ZnO}$  de 0.5 à 2g/L n'influx pratiquement pas sur le taux de dégradation ; une différence du taux de dégradation de 4% que nous attribuons aux erreurs liées à la dilution des échantillons pour l'analyse de la concentration résiduelle observée. Ces résultats sont semblables à avec ceux obtenus par Elmolla et al. [87].



**Figure IV.3 :** Effet de la masse sur la photodégradation de la sulfaméthazine  
**Conditions :** T = 25°C, [SMT]<sub>0</sub> = 50 mg/L, ω = 360 tr/min et pH = 6

#### IV.1.2.3 Effet de la Concentration initiale en sulfaméthazine

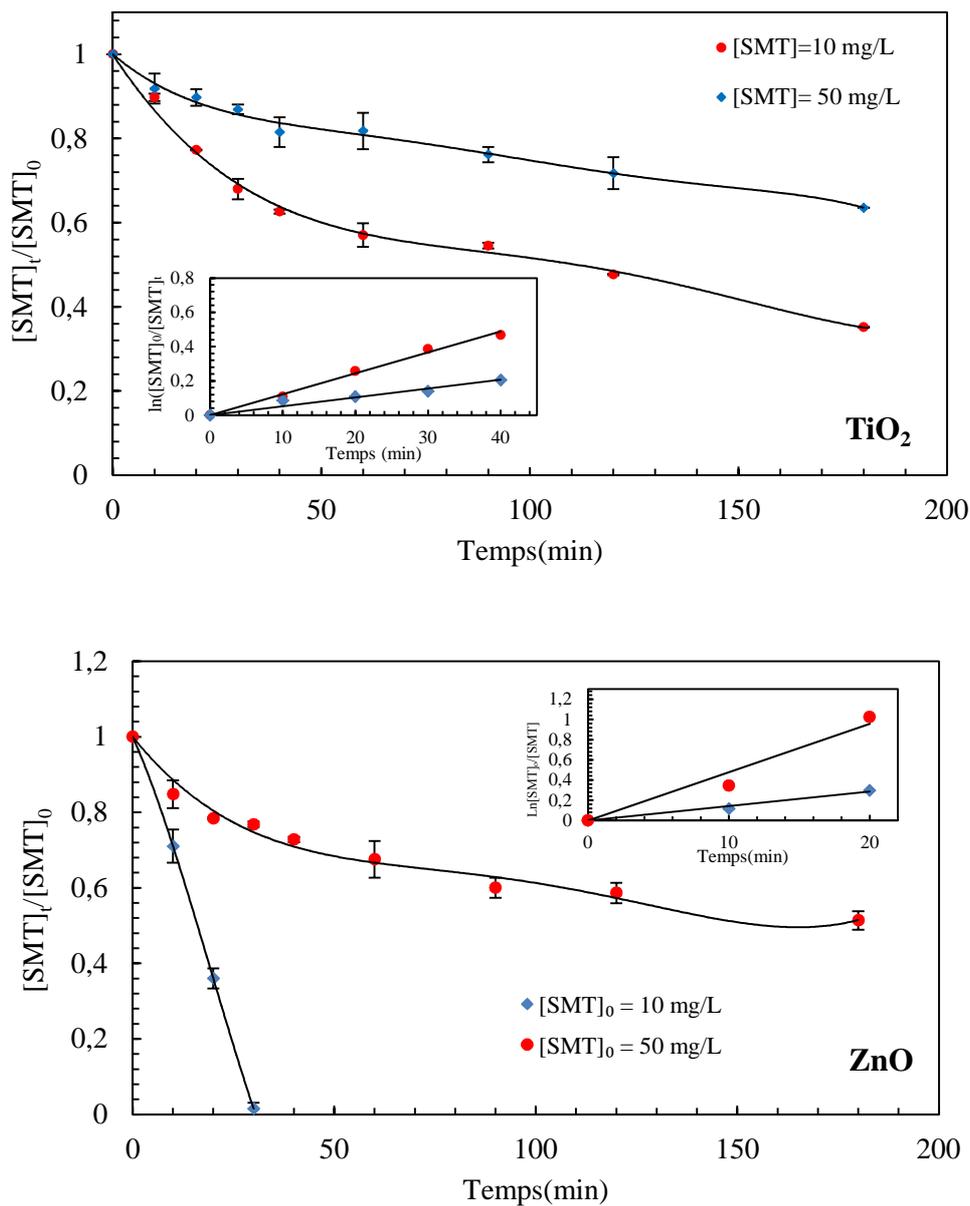
L'étude de la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine a été menée en faisant varier la concentration initiale en STM entre 10 et 50 mg/L dans les conditions optimales en pH, et masse de catalyseur déterminées précédemment. Les résultats sont présentés sur la Figure IV-4. Les courbes cinétiques obtenues (Fig. IV.4) en portant  $\ln[SMT]_0/[SMT]_t$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en sulfaméthazine montrent que:

- En présence de TiO<sub>2</sub>: le taux de dégradation de la SMT diminue de 32 % à 13% après 30 min d'irradiation lorsque la concentration initiale en SMT augmente de 10 mg/L à 50 mg/L.
- En présence de ZnO: le taux de dégradation de la SMT diminue de 100% à 27% après 30 min d'irradiation lorsque la concentration initiale en SMT augmente de 10 mg/L à 50 mg/L.
- La vitesse de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en SMT (tableau IV-1 et Figures IV-.4). Ce phénomène est attribué d'une part, à l'augmentation de la compétition entre les molécules de la sulfaméthazine et ses sous produits de dégradation pour réagir avec les entités photoactives telles que les radicaux  $\cdot\text{OH}$  et d'autre part, il est possible que la grande concentration en SMT et en sous-produits de dégradation empêche le rayonnement d'atteindre la surface du photocatalyseur ce qui a pour effet de réduire la concentration en trous  $h^+$  et/ou en radicaux  $\cdot\text{OH}$ . Les mêmes résultats ont été rapportés dans la littérature par Yahia Cherif et al. [38, 90], Khenniche et al. [81], et Alahiane et al. [91].
- Le meilleur taux de dégradation de la SMT est obtenu avec ZnO quelque soit la concentration initiale en SMT.

**Tableau IV-1:** Influence de la concentration initiale en SMT sur la cinétique de dégradation du SMT

Catalyseur	Concentration en SMT (mg/L)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
TiO <sub>2</sub>	10	0.0122	0.99
	50	0.0052	0.94
ZnO	10	0.0480	0.96
	50	0.0143	0.98

Par ailleurs, les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives, à durée de vie très courte et qui ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel [11,89]. De ce fait, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire a été appliquée à la concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'oxydation de la SMT par les  $\cdot\text{OH}$  a été assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.



**Figure IV.4 :** Effet de la concentration initiale en SMT sur sa cinétique de dégradation  
 Conditions:  $[\text{TiO}_2]=0.5 \text{ g/L}$ ,  $[\text{ZnO}]=0.5 \text{ g/L}$   $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$ , et  $\text{pH} = 6$

#### IV.1.2.4 Effet du type de photocatalyseur

Le type de catalyseur joue un rôle important dans la vitesse de dégradation de certains polluants. Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre une série d'expériences a été réalisée avec une concentration de 50 mg/L de SMT en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 en suspension, TiO<sub>2</sub>-PC500 en suspension, TiO<sub>2</sub>-PC500 supporté sur une microfibre en verre et ZnO en

suspension. D'après les résultats présentés sur le tableau IV-2, nous constatons que les meilleurs taux de dégradation de la SMT et d'abattement en DCO sont obtenus avec ZnO après une durée d'irradiation de 7h.

**Tableau IV-2:** Evolution du taux de dégradation et du taux d'abattement en DCO en fonction du type de photocatalyseur

Type du catalyseur	Concentration en SMT (mg/L)	Taux de Dégradation (%)	Taux de D'abattement en DCO (%)
P25 en suspension	50	26 % après 4h d'irradiation 41 % après 7h d'irradiation	29 % après 4h d'irradiation 34 % après 7h d'irradiation
PC 500 en suspension	50	20 % après 4h d'irradiation 23 % après 7h d'irradiation	17 % après 4h d'irradiation 31 % après 7h d'irradiation
PC 500 Supporté sur microfibre en verre	50	34 % après 4h d'irradiation 46 % après 7h d'irradiation	1.90 % après 4h d'irradiation 15.60 % après 7h d'irradiation
ZnO	50	55 % après 4h d'irradiation 92 % après 7h d'irradiation	21 % après 4h d'irradiation 45 % après 7h d'irradiation

## IV.2 Faisabilité de couplage du procédé photocatalytique et d'un traitement biologique pour la dégradation de la sulfaméthazine

Afin de suivre l'évolution de la biodégradabilité des solutions de la sulfaméthazine au cours du prétraitement par le procédé photocatalytique en présence  $\text{TiO}_2\text{-P25}$ ,  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  et  $\text{ZnO}$  des mesures de  $\text{DBO}_5$  ont été effectuées. Le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  est un indicateur de la biodégradabilité d'une solution. Ce rapport doit être supérieur à 0,4 pour considérer que la solution est facilement biodégradable [73-76, 79-81]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (IV-3) à partir desquels les conclusions suivantes ont été rapportées:

- le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  de la SMT est de 0.025 ce qui confirme sa faible biodégradabilité et par conséquent, la nécessité d'un prétraitement avant le traitement biologique.
- Pour un prétraitement photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  en suspension, le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  augmente de 0.025 initialement à 0.21 et 0.25 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement. Ceci confirme la formation de sous produits partiellement biodégradables.
- En présence de  $\text{TiO}_2\text{-PC500}$  en suspension, le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  passe de 0.025 à 0.078 et de 0.025 à 0.13 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement. La toxicité de la solution de SMT et de ses sous-produits reste élevée même après irradiation.
- les expériences menées avec  $\text{ZnO}$  en suspension montrent que les sous-produits formés après irradiation sont toxiques puisque le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  passe de 0.025 initialement à 0.11 et 0.16 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement.

**Tableau IV-3:** Evolution de la toxicité des sous-produits de la dégradation en fonction du temps et du type de photocatalyseur

		Temps d'irradiation (h)		
		0	4	7
Concentration en SMT (mg/L)				
DBO <sub>5</sub> /DCO				
En présence de $\text{TiO}_2\text{ P25}$	50	0	0.21	0.25
DBO <sub>5</sub> /DCO				
En présence de $\text{TiO}_2\text{ PC500}$	50	0	0.08	0.13
DBO <sub>5</sub> /DCO				
En présence de $\text{ZnO}$	50	0	0.11	0.16

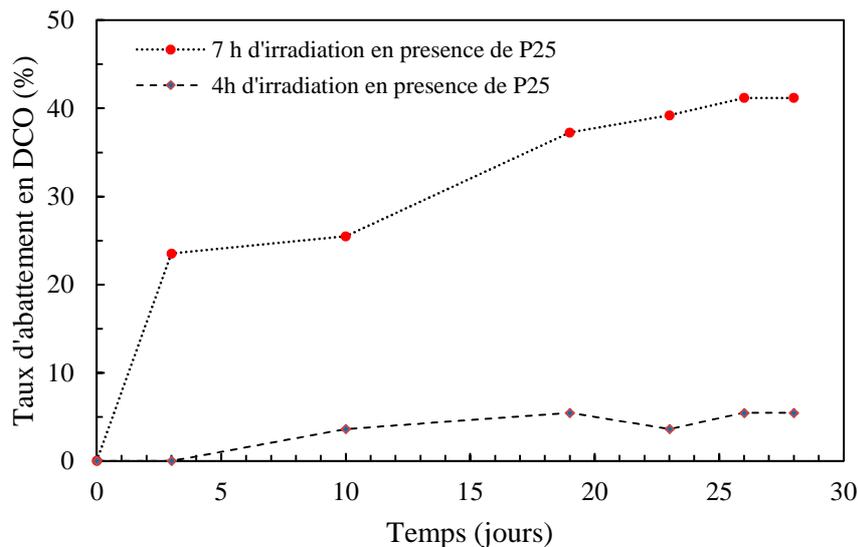
Parmi les trois catalyseurs testés, c'est le  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  qui conduit à une meilleure biodégradabilité de la solution de sulfaméthazine même si le meilleur taux de dégradation de la sulfaméthazine est obtenu avec le  $\text{ZnO}$ . Seules les solutions photodégradées en présence du  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  seront utilisées pour le teste du traitement biologique.

#### IV.2.1. Traitement biologique

Le traitement biologique est réalisé en mode discontinu, en utilisant des flacons agités contenant 200 ml de la solution prétraitée par le procédé photocatalytique en présence du catalyseur  $\text{TiO}_2\text{-P25}$  en suspension (comme seul source de carbone). Chaque flacon estensemencé par des boues activées à 0.5 g/L. Un milieu de culture comprenant 0.150 ml des solutions ( $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CaCl}_2$ ) et 0.50 ml des solutions ( $\text{NH}_4\text{Cl}, \text{K}_2\text{HPO}_4, \text{FeCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_2\text{HPO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ ) est ajouté à chaque flacon. La dégradation du substrat sera suivie par le dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Le couplage des procédés UV/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$  et le traitement biologique (boues activées) réalisé sur des solutions électrolysées durant 4h et 7h (Figure IV-5) permet de constater que :

- Le prétraitement photocatalytique UV/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$  permet d'augmenter le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  de 0.025 à 0.25. Même si le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  augmente, il reste néanmoins inférieur au seuil limite de biodégradabilité (0.4). Ce résultat suggère que les sous produits formés suite au prétraitement photocatalytique ne sont pas totalement biodégradables. Un traitement biologique de 28 jours de la solution électrolysée en présence de boues activées a permis d'enregistrer un taux d'abattement global de la DCO de  $\cong 40\%$ .
- Un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 23 % a été enregistré durant les trois premiers jours de traitement biologique (Fig. IV. 5). Ce taux élevé est en contradiction avec le test de biodégradabilité ; d'après l'ensemble des travaux de recherches sur le couplage des procédés d'oxydation avancée au traitement biologique par boues activées [73-76, 79-81], ce taux élevé est attribué à la fois à la biosorption des sous produits sur les boues activées et à la biodégradation par les microorganismes.
- La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong 60\%$  pour la solution prétraitée par le procédé UV/ $\text{TiO}_2\text{-P25}$  durant 7h. Pour la solution prétraitée durant 4h, les sous-produits restent toujours toxiques.



**Figure IV.5 :** Évolution du taux d'abattement en DCO en fonction du temps et de la durée d'irradiation lors du traitement biologique par boues activées.

### Conclusion

La dégradation de la sulfaméthazine a été effectuée par procédé photocatalyse, en utilisant différents catalyseurs ( $\text{TiO}_2$  (P25, PC500), et ZnO).

Dans une première partie, nous avons étudié l'effet des différents paramètres expérimentaux, à savoir le pH de la solution, la masse du catalyseur, le type du catalyseur et la concentration initiale en sulfaméthazine; ce qui nous a conduit à la détermination des conditions opératoires optimales suivantes:

- **Pour ZnO:**  $[\text{ZnO}] = 0.25 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $[\text{SMT}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ; sous ces conditions le taux de dégradation de la sulfaméthazine est de 100 % après 3h d'irradiation.
- **Pour  $\text{TiO}_2$ :**  $[\text{TiO}_2] = 0.5 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$ ,  $\text{pH} = 6$  et  $[\text{SMT}]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ; sous ces conditions le taux de dégradation de la sulfaméthazine est de l'ordre de 55% après 3h d'irradiation.

Dans la deuxième partie, nous avons vérifié la faisabilité du couplage de la photocatalyse au traitement biologique. En présence de  $\text{TiO}_2$ -PC500 en suspension, le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  passe de 0.025 à 0.078 et de 0.025 à 0.13 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement; la toxicité de la solution reste élevée même après irradiation. Les expériences menées avec ZnO en suspension montrent que les sous produits formés après irradiation sont toxiques puisque le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  passe de 0.025 initialement à 0.11 et 0.16 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier la faisabilité d'un couplage entre un procédé Photocatalytique et un traitement biologique pour la dégradation de la sulfaméthazine. Dans la première partie du quatrième chapitre, nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'influence des paramètres opératoires à savoir le pH de la solution, la masse en catalyseur, le type de catalyseur et la concentration initiale en sulfaméthazine. Les résultats présentés dans cette partie nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- Le pH de la solution n'influe pas sur le taux de dégradation de la sulfaméthazine dans l'intervalle [4-9];
- La masse optimale en catalyseurs ZnO et TiO<sub>2</sub>-P25 est de 0.25g/L et 0.5 g/L, respectivement ;
- L'augmentation de la concentration initiale en sulfaméthazine est inversement proportionnelle à sa vitesse de dégradation. Ce phénomène est attribué à la forte concurrence entre la molécule cible (SMT) et les intermédiaires formés lors du traitement photocatalytique pour la consommation des radicaux  $\cdot\text{OH}$ .

Dans la seconde partie qui concerne l'étude de la faisabilité du couplage d'un prétraitement par photocatalyse en présence de trois photocatalyseurs et d'un traitement biologique, la biodégradabilité des solutions photocatalysées a été vérifiée :

- le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO de la sulfaméthazine. est de 0.025 ce qui confirme sa faible biodégradabilité et par conséquent, la nécessité d'un prétraitement avant le traitement biologique.
- Pour un prétraitement photocatalytique en présence de TiO<sub>2</sub>-P25 en suspension, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO augmente de 0.025 à 0.21 et de 0.025 à 0.25 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement ; les sous produits de la dégradation sont donc partiellement biodégradables.
- En présence de TiO<sub>2</sub>-PC500 en suspension, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO passe de 0.025 à 0.078 et de 0.025 à 0.13 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement; la toxicité de la solution reste élevée même après irradiation.
- les expériences menées avec ZnO en suspension montrent que les sous produits formés après irradiation sont toxiques puisque le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO passe de 0.025 initialement à 0.11 et 0.16 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement.

- La faisabilité du couplage d'un prétraitement par photocatalytique (UV/TiO<sub>2</sub>-P25) et d'un traitement biologique pour l'élimination de la sulfaméthazine a été réalisée sur des solutions prétraitées par photocatalyse dans les conditions opératoires optimales. Ces conditions ont permis d'augmenter le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO de 0.025 initialement à 0.21 et 0.25 après 4h et 7h d'irradiation, respectivement. La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong 60\%$  pour la solution prétraitée par le procédé UV/TiO<sub>2</sub>-P25 durant 7h et 23 jours de traitement biologique. Ces résultats montrent bien la pertinence du procédé combiné pour le traitement des effluents chargés en composés organiques récalcitrants.

Les travaux qui ont été menés dans le cadre de cette étude ouvrent d'autres axes de recherche très intéressants. On peut citer particulièrement :

- Il serait intéressant de vérifier l'effet de la concentration initiale en SMT sur la biodégradabilité des sous produits formés.
- Tester le couplage du procédé photocatalytique au traitement biologique dans le cas des effluents réels.
- La dégradation des composés organiques récalcitrants par photocatalyse engendre des intermédiaires pouvant être plus toxiques que la molécule initiale. Par conséquent, il serait intéressant d'identifier ces intermédiaires et de dégager les mécanismes de dégradation de la molécule étudiée.

## **Références bibliographiques**

- [1] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92, (2011), 2304–2347.
- [2] V.K. Sharma, Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe(VI): Kinetics assessment. *Chemosphere.* 73, (2008), 1379–1386.
- [3] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking. water. *Environ. Int.* 35, (2009), 803–814.
- [4] G. Crini, P.M. Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté, France, (2007).
- [5] W. Xu, G. Zhang, S. Zou, X. Li, Y. Liu. Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry. *Environ. Pollut.* 145, (2007), 672–679.
- [6] J.P. Bound, K. Kitsou, N. Voulvoulis. Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 21, (2006), 301–307.
- [7] N. Kemper. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol. Indic.* 8, (2008), 1–13.
- [8] M.S. Diaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, (2003), 340–351.
- [9] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 27, (2008), 991–1007.

- [10] K. Kümmerer. Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I, *Chemosphere*. 75, (2009), 417–434.
- [11] D. Mansour. 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, Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [12] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*. 65, (2006), 725–759.
- [13] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Sci. Total Environ*. 407, (2009), 2711–2723.
- [14] T.B. Minh, H.W. Leung, I.H. Loi, W.H. Chan, M.K. So, J.Q. Mao. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Mar. Pollut. Bull*. 58, (2009), 1052–1062.
- [15] Q.J. Yiruhan, C.H. Wang, Y.W. Mo, P. Li, Y.P. Gao. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environ. Pollut*. 158, (2010), 2350–2358.
- [16] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard. Cours d'eau et indices biologiques: pollution, méthodes. IBGN, Educagri éditions, Dijon, (2003).
- [17] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res*. 43, (2009), 661–668.

- [18] S. C. Kim, K. Carlson. Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 41, (2007), 50–57.
- [19] M. Shenker, D. Harush, J. Ben-Ari, B. Chefetz. Uptake of carbamazepine by cucumber plants –A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere.* 82, (2011), 905–910.
- [20] L. Migliore, S. Cozzolino, M. Fiori. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere.* 52, (2003), 1233–1244.
- [21] K. Kumar, S.C. Gupta, S.K. Baidoo, Y. Chander, C.J. Rosen. Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure. *J. Environ. Qual.* 34, (2005).
- [22] A.B.A. Boxall, P. Johnson, E.J. Smith, C.J. Sinclair, E. Stutt, L.S. Levy. Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants. *J. Agric. Food Chem.* 54, (2006), 2288–2297.
- [23] H. Dolliver, K. Kumar, S. Gupta. Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil. *J. Environ. Qual.* 36, (2007), 1224–1230.
- [24] M. Hernando, M. Mezcua, A. Fernandezalba, D. Barcelo. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta.* 69, (2006), 334–342.
- [25] M.I. Bailón-Pérez, A.M. García-Campana, C. Cruces-Blanco, M. del Olmo Iruela. Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* 1185, (2008), 273–280.
- [26] J. Luis Campos, J. Garrido, R. Méndez, J. Lema. Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 95, (2001), 1–10.
- [27] S.D. Costanzo, J. Murby, J. Bates. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic

Environment. Mar. Pollut. Bull. 51, (2005), 218–223.

[28] M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W. Glenn Jr, N.S. Kukunoor, W.H. Waits III, E.J. Clayfield. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. Colloid Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects. 104, (1995), 101-109.

[29] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain. Electrochemistry and the environment. J Appl Electrochem. 24, (1994), 1077-1091.

[30] G. Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 38, (2004), 11-41.

[31] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2013).

[32] Y. Fu, T. Viraraghavan. Fungal decolorization of dye wastewaters : a review. Bioresource Technol. 79, (2001), 251-262.

[33] G. GMC. Mullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Emyth. Microbial decolorization and degradation of the textile dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol. 56, (2001), 81-87.

[34] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresource Technol. 77, (2001), 247-255.

[35] A. Stolz. Basic and applied aspects in the microbial degradation of azo dyes. Appl. Microbiol. Biotechnol. 56, (2001), 69-80.

[36] N. Dafale, N. Nageswara Rao, S. U. Meshram, S. R. Wate. Decolorization of azo dyes and simulated dye bath wastewater using acclimatized microbial consortium-Biostimulation and halo tolerance. Bioresource Technol. 99, (2008), 2552-2558.

[37] C. Junghanns, G. Krauss, D. Schlosser. Potential of aquatic fungi derived from diverse freshwater environments to decolourise synthetic azo and anthraquinone dyes. Bioresource Technol. 99, (2008), 1225-1235.

- [38] L. Yahia. Cherif. Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister, Université A. Mira, Bejaia, Algérie, (2010).
- [39] R. Huchon. Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("medias") - Application à la conception d'un photo-réacteur pilote. Université Claude Bernard, Lyon I, France, (2006).
- [40] H. Chenini. Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique « orange G » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2012).
- [41] M. Millet. L'oxygène et les radicaux libres (1<sup>re</sup> partie). Bios. 23, (1992), 67-70.
- [42] C. Pulgarin, N. Adler, P. Peringer, C. Cominellis. Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment. Water. Res. 28, (1994), 887-893.
- [43] O. Legrini. Photochemical processes for water treatment. Chem. Rev. 93, (1993), 671-698.
- [44] D. Chebli. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée à un traitement biologique. Thèse doctorat, Université Ferhat Abbas, Sétif, Algérie, (2012).
- [45] S. Hammami. Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée : Application à la dépollution des rejets industriels, Université EL Manar, Tunis, (2008).
- [46] G. Hafida. Elimination du 4-Nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée. Mémoire magister, Université Abou Bakar, Tlemcen, Algérie, (2011).
- [47] S.H. Lin, C.C. LO. Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res. 31, (1997), 2050-2056.

- [48] F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : application a la dégradation des polluants réfractaires, Université Québec, Montréal, (2009).
- [49] S. Yahiat. Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation. Thèse Doctorat, Université de Rennes 1, France, (2010).
- [50] C. Cominellis, P. Seigneur, P. Péringier, E. Plattner. Dégradation des polluants organiques industriels : traitement électrochimique, biologique et leur couplage. *Swiss Chem.* 14, (1992), 25-30.
- [51] R. Zouaghi. Etude de la transformation photocatalytique de deux herbicides de la famille des phenylurees (linuron et monolinuron) en solution aqueuse couplage du procédé avec les ultrasons. Thèse doctorat, Université Mentouri, Constantine, Algérie, (2006).
- [52] S. Alahiane. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$  (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using  $\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{O}_2$ . *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2), (2013), 239-250.
- [53] S. HELALI. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants Chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs, s'irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B). Thèse doctorat, université Claude Bernard - Lyon I, France, (2012).
- [54] I. Muñoz, J. Rieradevall, F. Torrades, J. Peral, X. Domènech. Environmental assessment of different solar driven advanced oxidation processes. *Sol. Energy.* 79, (2005), 369-375.
- [55] C. Comninellis, A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios, D. Mantzavinos. Advanced oxidation processes for water treatment: advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, (2008), 769-776.
- [56] A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J.M. Hermann. Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photo-mineralization of trimellitic acid (1,2,4-benzene tricarboxylic acid). *Appl. Catal. B.* 24, (2000), 71-87.

- [57] Y. Inel, A.N. Okte . Photocatalytic degradation of succinic acid in aqueous suspensions of titanium dioxide. An initial kinetic investigation of CO<sub>2</sub> photogeneration. *Toxicol. Environ. Chem.* 55, (1996), 115-126.
- [58] L. Campion, C. Giannotti, J. Ouazzani. Photocatalytic degradation of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO) in aqueous suspension of TiO<sub>2</sub> comparison with Fenton oxidation. *Chemosphere.* 38, (1999), 1561-1570.
- [59] C.S. Turchi, D.F. Ollis. Mixed reactant photocatalysis: intermediates and mutual rate inhibition. *J. Catal.* 119, (1989), 483-496.
- [60] J.M. Herrmann. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catal. Today.* 53, (1999), 115-129.
- [61] K. Tennakone, C.T.K. Tilakaratne, I.R.M Kotegoda. Photomineralization of carbofuran by TiO<sub>2</sub>-supported catalyst. *Water Res.* 31 (8), (1997), 1909-1912.
- [62] S.N. Hosseini, S.M. Borghei, M. Vossoughi, N. Taghavinia. Immobilization of TiO<sub>2</sub> on perlite granules for photocatalytic degradation of phenol. *Appl. Catal. B.* 74, (2007), 53-62.
- [63] C.M. Ling, A.R. Mohamed, S. Bhatia. Performance of photocatalytic reactors using immobilized TiO<sub>2</sub> film for the degradation of phenol and methylene blue dye present in water stream. *Chemosphere.* 57, (2004), 547-554.
- [64] C.H. Chiou, C.Y. Wu, R.S. Juang. Influence of operating parameters on photocatalytic degradation of phenol in UV/TiO<sub>2</sub> process. *Chem. Eng. J.* 139, (2008), 322-329.
- [65] M.A. Rauf, S.S. Ashraf, « Fundamental principles and application of heterogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution », *Chem. Eng. J.* 151, (2009), 10–18.
- [66] R. Djellabi. Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba, Algérie, (4014).
- [67] D. Dimitrakopoulou. Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *J. Environ. Manage* 98, (2012), 168-174.

- [68] L. Liu, G. Zhao, Y. Pang, Y. Lei, J. Gao, M. Liu. Integrated Biological and Electrochemical Oxidation Treatment for High Toxicity Pesticide Pollutant. *Ind. Chem. Eng. Res.* 49, (2010), 5496-5503.
- [69] C.A. Basha, E. Chithra, N.K. Sripriyalakshmi. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 149, (2009), 25-34.
- [70] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221, (2013), 418–425.
- [71] S. Khoufi, F. Aloui, S. Sayadi. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. Process* 48, (2009), 643-650.
- [72] B.R. Babu. Treatment of Dye Effluent by Electrochemical and Biological Processes. *opend, Saftysci. Techol.* 01, (2011), 12-18.
- [73] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Combination of an Electrochemical Pre-Treatment with a Biological oxidation for the Mineralization of Nonbiodegradable Organic Dyes: Basic Yellow 28 Dye. *Environ Prog & Sustainable Energy.* 33,1, (2014), 160-169.
- [74] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of a mixture of antibiotics (tetracycline-tylosin) from water based on direct anodic oxidation on a glassy carbon electrode coupled to activated sludge culture. *Environ. Technol.* 36,14, (2015), 1843-1853.
- [75] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode. *Desalination and Water Treat.* dx.dio.org/10.1080/19443994.2015.1046944, (2015).

- [76] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane. Electrochemistry Pre-Treatment Combined with Biological Treatment for the Degradation of Methylene Blue dye: Pb/PbO<sub>2</sub> electrode and Modeling-optimization through Central Composite Design. *Ind.Eng.Chem .Res.* 52, (2013), 14743–14751.
- [77] T. Essam, M. Aly Amin, El Tayeb, O. Mattiasson, B. Guieysse. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. *Water Res.* 41, (2007), 1697-1704.
- [78] S. Tanaka, T. Ichikawa. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water Sci. Technol.* 28 (7), (1993), 103-110.
- [79] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Photocatalysis as a pre-treatment prior to a biological degradation of cyproconazole. *Desalination.* 281, (2011), 61–67.
- [80] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment-Case of tetracycline and tylosin. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, (2011), 997-1003.
- [81] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani, A. Amrane, Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors – feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environ. Technol.* 36, (2015), 1-10.
- [82] C.S. Turchi, D.F. Ollis. Photocatalytic. Degradation of Organic Water contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *J.Catal.* 122, (1990), 178-192.
- [83] U.G. Akpan, B.H. Hameed. Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO<sub>2</sub> –based photocatalysts: A review. *J. Hazard. Mater.* 170, (2009), 520–529.
- [84] Z. Qiang, C. Adams. Potentiometric determination of acid dissociation constants. (pKa) for human and veterinary antibiotics. *Water Res.* 38, (2004), 2874–2890.

- [85] L. Zhang, H. Cheng, R. Zong, Y. Zhu. Photocorrosion Suppression of ZnO Nanoparticles via Hybridization with Graphite-like Carbon and Enhanced Photocatalytic Activity. *J. Phys. Chem. C*. 113, (2009), 2368–2374.
- [86] M. Huang, C. Xu, Z. Wu, Y. Huang, J. Lin, J. Wu. Photocatalytic discolorization of methyl orange solution by Pt modified TiO<sub>2</sub> loaded on natural zeolite. *Dyes and Pigments*. 77, (2008), 327-334.
- [87] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri. Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *J. Hazard. Mater.* 173, (2010), 445–449.
- [88] E. S. Elmolla, M. Chaudhuri . Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO<sub>2</sub> and UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> photocatalysis. *Desalination*. 252, (2010), 46–52.
- [89] H. Lei, H. Li, Z. Li, Z. Li, K. Chen, X. Zhang. Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode. *Process Saf. Environ. Prot.* 88, (2010), 431–43.
- [90] L. Yahia. Cherif, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane. Heat Attachment Method for the Immobilization of TiO<sub>2</sub> on Glass Plates: Application to Photodégradation of Basic Yellow Dye and Optimization of Operating Parameters, Using Response Surface Methodology. *Ind. Eng. Chem.*
- [91] S. Alahiane, S. Qourzal, M. El Ouardi, M. Belmouden A. Assabbane, Y. Ait-Ichou. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using (TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>). *J. Mater. Environ. Sci.* 4 (2), (2013), 239-250.

**Résumé:**

La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique, est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. Les procédés biologiques conventionnels ont été utilisés pour le traitement des eaux usées, mais ne semblent pas assez efficaces pour l'élimination des résidus d'antibiotiques, en raison de la récalcitrance importante de ces composés. Par conséquent, le développement de méthodes efficaces pour le traitement de ces polluants est nécessaire. La première partie de cette étude s'inscrit dans le cadre de la dégradation de la sulfaméthazine (SMT) par procédé photocatalytique. Ce procédé consiste à produire des espèces fortement oxydantes, les radicaux hydroxyles, permettant la dégradation totale des composés organiques persistants. Dans cette première partie, nous avons examiné l'influence de différents paramètres expérimentaux (pH, masse de catalyseur, type de catalyseur et la concentration initiale en SMT), sur l'efficacité du procédé photocatalytique. Les conditions opératoires optimales nécessaires pour la dégradation totale de SMT ont été également déterminées:  $[SMT]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $[ZnO] = 0.25 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$ , et  $\text{pH} = 6$  sous ces conditions un taux de dégradation de 100 % est obtenu. La deuxième partie est consacrée à l'étude de la faisabilité du couplage du procédé photocatalytique à un traitement biologique (boues activées) en présence de  $\text{TiO}_2$  P25. Pour un prétraitement photocatalytique en présence de  $\text{TiO}_2$  P25 en suspension une concentration initiale en SMT = 50 mg/L; le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  augmente de 0.025 initialement à 0.21 et 0.25 après 4h et 7h d'irradiation respectivement; ce qui confirme la formation de sous produits partiellement biodégradable. La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong 60\%$  pour la solution prétraitée par le procédé UV/ $\text{TiO}_2$  (P25) durant 7h par contre la solution prétraitée durant 4h les sous produits reste toujours toxique.

**Mots clés :** Photocatalyse, antibiotiques, sulfaméthazine, procédé combiné, traitement biologique.

**Abstract**

The occurrence of human and veterinary antibiotics in the aquatic ecosystem becomes a serious environmental problem. These compounds cannot be treated by wastewater treatment plants, resulting in their entry and accumulation to measurable levels in the environment. The conventional biological processes were used for wastewater treatment, but did not appear to be enough effective when dealing with wastes containing antibiotics, owing to the important recalcitrance of these compounds. Therefore, the development of efficient methods to treat antibiotics is needed. The optimal operating conditions necessary for the removal of the studied antibiotics, were also determined:  $[SMT]_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $m_{ZnO} = 0.25 \text{ g/L}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\omega = 360 \text{ tr/min}$ , et  $\text{pH} = 6$ . Under these conditions, the obtained SMT degradation yield was 100 %. The second part is devoted to the study of the feasibility of combining an photocatalytic process (UV/ $\text{TiO}_2$  (P25) pretreatment and a biological treatment to eliminate SMT. To ensure a significant residual organic content for activated sludge culture after photocatalytic pre-treatment, the biodegradability test and the biological treatment were performed with 50 mg/L of SMT. The  $(\text{BOD}_5/\text{COD})$  ratio the solutions treated under the optimal conditions excepted for initial concentration of SMT increased from 0.025 initially to 0.21 and 0.25 after 4h and 7h of irradiation respectively. A biological treatment was therefore performed aerobically in a mineral medium using 0.5 g/L of activated sludge for 30 days, leading to an overall decrease of 60 % of the COD abatement yield by means of the combined electrochemical pre-treatment and a biological treatment for the solution irradiated during 7h; However the solution pretreated during 4h the intermediates compounds formed are still toxic.

**Key words:** Photocatalysis; antibiotics, sulfaméthazine combined process, biological treatment.