الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
المدرسة الوطنية العليا للتكنولوجيات المتقدمة
Ecole Nationale Supérieure des Technologies Avancées

Département de Génie des Procédés
Mémoire de fin d'études en vue de l'obtention du diplôme

Master 2

-Filière-

Génie des Procédés

-Spécialité-

Traitement des eaux

-Thème-

Etude Bibliographique sur de la dégradation des polluants pharmaceutiques par procédé photo-Fenton

Réalisé par

MESSAOUI Asma

Les membres de Jury:

Dr. CHEIKH Assira	Présidente	MCB ENSTA
Dr. OURKOUB Samia	Examinatrice	MAA ENSTA
Dr. CHEKIR Nadia	Encadrante	MCA USTHB
Pr. ZEMMOURI Hassiba	Co-encadrante	Prof ENSTA

Alger, le 25/06/2024

Année universitaire 2023/2024

Remerciements

Nous tenons tout d'abord à exprimer notre profonde gratitude envers Madame **Nadia CHEKIR**, notre encadrante, pour son soutien et ses conseils tout le long de la réalisation de ce mémoire. Son expertise et son engagement ont été des piliers essentiels dans la réussite de ce travail.

Nous souhaitons également adresser notre sincères remerciements à notre deux enseignants , Madame **Hassiba ZEMMOURI** et Madame **Assira CHEIKH**, pour le soutien inestimable que vous nous avez offerts tout au long de notre études en spécialité. Votre dévouement à partager vos vastes connaissances et vos expériences a grandement enrichi notre bagage. Nous avons de la chance que nous avons eue de pouvoir compter sur des enseignants aussi compétents comme vous. Votre impact sur notre développement académique et personnel est immense, et nous vous en serai toujours reconnaissante.

Par ailleurs, nous tenons à exprimer notre reconnaissance envers Sabrine, dont l'aide précieuse a été d'une valeur inestimable. Ses conseils ont été essentiels pour mener à bien ce travail, on vous remercie sincèrement pour tout ce que tu as fait.

Enfin, nous souhaitons adresser nos remerciements à tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'aboutissement de ce mémoire. Leur soutien moral, leurs encouragements et leur compréhension ont été des éléments essentiels dans la réalisation de ce projet.

Merci infiniment à chacun d'entre vous pour votre précieuse collaboration et votre soutien.

ملخص

يشكل التأثير المتزايد للتلوث الناتج عن المنتجات الصيدلانية على البيئة والصحة العامة تحدياً كبيراً على المستوى العالمي. يستكشف هذا البحث في رسالة الماجستير هذه المشكلة من خلال ثلاثة محاور رئيسية. في البداية، يتم فحص مصادر هذا التلوث وطرق انتشاره وعواقبه. بعد ذلك، يتم تحليل التقنيات المختلفة لمعالجة المياه الملوثة بالمنتجات الصيدلانية، مع التركيز بشكل خاص على عمليات الأكسدة المتقدمة (POAs). وأخيراً، يتم التعمق في التطبيق المحدد لعملية "فوتو-فنتون" لمعالجة هذه الملوثات، مع تقييم فعاليتها وفوائدها المحتملة. تهدف هذه الدراسة إلى زيادة الوعي بضرورة اتخاذ تدابير لتخفيف التلوث الناتج عن المنتجات الصيدلانية وتقديم إرشادات لتطوير استراتيجيات معالجة مستدامة وفعالة.

Résumé

L'impact croissant de la pollution par les produits pharmaceutiques sur l'environnement et la santé publique constitue un défi majeur à l'échelle mondiale. Ce mémoire de master explore cette problématique à travers trois axes principaux. Dans un premier temps, il examine les sources, les voies de dispersion et les conséquences de cette forme de pollution. Ensuite, il analyse les différentes technologies de traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques, en mettant particulièrement l'accent sur les procédés d'oxydation avancée (POA). Enfin, il se penche sur l'application spécifique du processus de photo-Fenton pour le traitement de ces polluants, en évaluant son efficacité et ses avantages potentiels. Cette étude vise à sensibiliser à l'urgence de prendre des mesures pour atténuer la pollution par les produits pharmaceutiques et à fournir des orientations pour le développement de stratégies de traitement durables et efficaces.

Mots clé : dégradation, photo-Fenton, polluant persistant, POAs Produis pharmaceutiques.

Abstract

The increasing impact of pharmaceutical pollution on the environment and public health constitutes a major global challenge. This master's thesis explores this issue through three main axes. Firstly, it examines the sources, pathways of dispersion, and consequences of this form of pollution. Secondly, it analyzes the different technologies for treating water contaminated by pharmaceutical products, with a particular focus on advanced oxidation processes (AOPs). Finally, it delves into the specific application of the photo-Fenton process for treating these pollutants, evaluating its effectiveness and potential benefits. This study aims to raise awareness about the urgency of taking measures to mitigate pharmaceutical pollution and to provide guidance for the development of sustainable and effective treatment strategies."

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I : Polluants pharmaceutiques

I.1.Définition 4
I.2. Présence des médicaments dans l'environnement 4
I.3.Sources et origine de la pollution par les produits pharmaceutiques : 6
I.5. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement 8
I.7. Méthodes d'Elimination des produits pharmaceutiques 8

CHAPITRE II : procédé d'oxydation avancées

II.1.Techniques d'oxydation avancées 11
II.1.1. Définition 11
II.1.2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles : 12
II.2. PROCÉDÉS D'OXYDATION CHIMIQUE EN PHASE HOMOGÈNE 13
II.2.1. Réactif de Fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+} 14
II.2.2. Procédé de Peroxonation H_2O_2/O_3 : 14
II.3. PROCÉDÉS PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HOMOGÈNE 14
II.3.1. Couplage (H_2O_2/UV) : 14
II.3.2. Couplage (O3/UV): 15
II.3.3. Photo-Peroxonation $O_3/UV/H_2O_2$ 15
II.3.4. Photo-Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2/UV) 15
II.4. PROCÉDÉS PHOTOCATALYTIQUES EN PHASE HÉTÉROGÈNE 16
II.4.1. Photocatalyse hétérogène 16
II.5. PROCÉDÉS D'OXYDATION ÉLECTROCHIMIQUE 17
II.5.1. Oxydation anodique : 17
II.5.2. Electro-Fenton : 17
II.6. PROCÉDÉS D'OXYDATION SONOCHIMIQUE 18
II.6.1. La Sonolyse 18

CHAPITRE III : procédé photo-Fenton

III.1. Le procédé photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2 /UV): 21
III.2. Procédé Fenton conventionnelle : 22
III.3. Les paramètres influençant l'efficacité du procédé photo-Fenton : 23

III.3.1. Influence du pH : 23
III.3.2. Température : 24
III.3.3. Concentration du catalyseur : 24
III.3.4. Influence du rapport des réactifs [H2O2]/[Fe2+] : 24
III.3.5. Concentration initiale des polluants : 25
III.4. Etat de l'art des travails ultérieures : 25

Listes des figures

Figure I.1 Les différentes sources de contamination par les médicaments. 6
Figure II.1 Adéquation des technologies de traitement de l'eau en fonction de la teneur en DCO..... 11
Figure II.2 Principe de la photocatalyse 17
Figure III.1 Mécanisme de réaction dans le procédé photo-Fenton 22
Figure III.2 Procédé photo-Fenton et Fenton conventionnel..... 23

Listes des tableaux :

Tableau I.1 Niveau de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l) 5
Tableau II.1 Potentiels redox standards de certaines espèces oxydants typiques 12
Tableau II.2 Classification des procédés d'oxydation avancés 13

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Depuis le 20e siècle, une industrialisation intense et incontrôlée s'est développée dans de nombreux pays, touchant divers secteurs tels que l'industrie chimique, pharmaceutique, agroalimentaire, cosmétique et pétrolière. Cette industrialisation entraîne la libération dans l'environnement de polluants émergents réfractaires, parmi lesquels figurent les produits pharmaceutiques tels que les antibiotiques et les hormones, les composés phénoliques, les organochlorés, les produits cosmétiques, etc. Ces substances, qualifiées de bio-récalcitrantes, peuvent contaminer les organismes vivants (USEPA, 1997 ; YONAR et al., 2005). De plus, certains de ces composés perturbent la faune aquatique et présentent des risques pour la santé humaine (AURIOL et al., 2007 ; JÜRGENS et al., 2002 ; USEPA, 1997). Aujourd'hui, il est indéniable que l'activité humaine et le mode de vie moderne sont les principaux responsables de la pollution environnementale et aquatique.

Plusieurs études **(JOSS et al., 2005 ; BERNHARD et al., 2006)** ont signalé la présence de composés pharmaceutiques dans les effluents des stations d'épuration. Ces composés sont particuliers en raison de leur caractère spécifique, étant sélectionnés pour leur efficacité biologique lors de leur mise sur le marché. Chaque année, des milliers de tonnes de médicaments humains et vétérinaires sont excrétés, sous forme inchangée ou sous forme de métabolites actifs. Les quantités utilisées varient selon les pays, allant de quelques centaines de kilogrammes à plusieurs milliers de tonnes pour certains médicaments **(JOYEUX, 2006 ; HEBERER, 2002).**

La plupart des traitements biologiques des eaux usées ne sont pas en mesure d'éliminer efficacement ces produits pharmacologiquement actifs **(CASTIGLIONI et al, 2005)**. L'élimination de ces composés, particulièrement pendant le traitement de potabilisation de l'eau est difficile et coûteux. Il est, par conséquent, nécessaire d'envisager un traitement plus efficace par les stations d'épuration (**BERNHARD et al, 2006)**.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi ces stratégies on trouve les procédés d'oxydation avancée POAs. les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent reconnus comme une approche prometteuse pour éliminer les polluants organiques récalcitrants dans l'eau notamment les produits pharmaceutiques **(Stefan 2017)**, génèrent des radicaux réactifs, y compris le radical hydroxyle (OH°, E_0 = 2,8 V) ou le radical sulfate ($SO4^{\circ-}$, E0 = 2,6 V) qui sont capables de détruire ou de minéraliser la plupart des composés organiques avec des constantes de vitesse de réaction élevées **(De Laat et al 2017)**

Cet ouvrage est divisé en trois chapitres. Le premier chapitre est une revue bibliographique sur les pollutions pharmaceutiques, abordant les sources, les risques et les méthodes de traitement. Le deuxième chapitre propose une approche théorique en termes de mesures, de surveillance et de technologies de traitement avancées récentes pour l'eau contaminée

par des produits pharmaceutiques. Le troisième chapitre est consacré à la synthèse des travaux antérieurs sur le procédé photo-Fenton et son efficacité.

Enfin, une conclusion sera proposée, résumant les principaux points abordés dans cet ouvrage, mettant en évidence les défis actuels et les opportunités futures dans le domaine du traitement des eaux contaminées par des produits pharmaceutiques.

CHAPITRE I
GENERALITE SUR LA POLLUTION PAR LES PRODUITS PHARMACEUTIQUE

CHAPITRE I
Généralité sur la Pollution par les produits pharmaceutique

En raison de la quantité et du type de leur application, les produits pharmaceutiques font partie des composés pertinents pour l'environnement, elles sont destinées pour cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, ils ont souvent des effets secondaires importants. Lorsqu'ils sont introduits dans l'environnement, les produits pharmaceutiques peuvent affecter les mêmes voies chez les animaux ayant des organes, tissus ou cellules identiques ou similaires. Ils peuvent aussi avoir des effets différents sur les organismes «non cibles» que ceux observés chez l'homme.

I.1.Définition

Médicament , il est ‘’Toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'Homme ou chez l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique **(Article L5111-1 du Code de la santé publique (CSP).**

I.2. Présence des médicaments dans l'environnement

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publiés aux États-Unis dans les années 1970. Dans un premier temps, les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçu beaucoup d'attentions jusqu'à ce que le lien entre le produit pharmaceutique éthinylestradiol et ses effets sur les poissons ait été fait **(KIM et al, 2007)**. Depuis, une attention scientifique a été particulièrement consacrée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ce qui a abouti à un nombre croissant de rapports confirmant la présence de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines **(HEBERER et al, 2002 ; TIXIER et al, 2003 ; Gros et al 2006)** l'eau potable **(REDDERSEN et al, 2002)** et l'eau de mer (carbamazépine 2 ng/L, propyphénazone 0,6 ng/L et l'acide clofibrique 7,8 ng/L ont été mesurés en mer du Nord (**BUSER et al, 1998)**.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales (**HEBERER et al, 2002** ; **Gros et al 2006**), incluant une grande variété de composés : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

Tableau I.1 Niveau de présence des médicaments dans les eaux superficielles (en µg/l) **(Pépin, 2006).**

Classe thérapeutique	**Molécules**	**Concentrations (µg/l) min-max ou médiane**
AINS	Ibuprofène	0,08-0,22 <0,002-0,146 <0,02-5,044 0,2-1,0
	Diclofénac	1,2 <0,002-0,069 <0,02-0,568
	Kétoprofène	0,01-0,07 0,12
Analgésiques	Paracétamol	0,11
	Dextropropoxyphène	<0,02-0,682
	Codéine	0,2-1,0
Anticonvulsivant	Carbamazépine	0,1-0,5 <0,03-0,14 1,1
Bêtabloquants	Propranolol	0,01-0,215
Agents de contraste	Iopromide	0,09
	Iopamidol	0,18
Antibiotiques	Erythomycine	<0,01-1,022 0,1-1,7
	Triméthoprime	0,013-0,3 <0,01-0,042
	Sulfaméthoxazole	<0,05-0,239 0,15 (médiane)
	Chlortétracycline	0,42 (médiane)
	Ciprofloxacine	0,02 (médiane)
Antidépresseur	Fluoxétine	0,012

I.3.Sources et origine de la pollution par les produits pharmaceutiques :

La pollution possible de l'environnement aquatique et terrestre peut être attribuée à différentes sources telles que les émissions des sites de production, l'élimination directe des médicaments excédentaires dans les ménages, l'excrétion après consommation pour des soins médicaux humains et animaux, le traitement thérapeutique du bétail dans les exploitations agricoles et les exploitations agricoles **(Halling-Sørensen et al., 1998)**. Par conséquent, nous devons considérer à la fois les sources ponctuelles telles que les déchets de production et les éliminations de déchets, ainsi que les sources de distribution telles que les sources d'eau et les déchets anthropiques comme voies possibles des composés pharmaceutiques vers l'environnement **(Zwiener et Frimmel, 2000).**

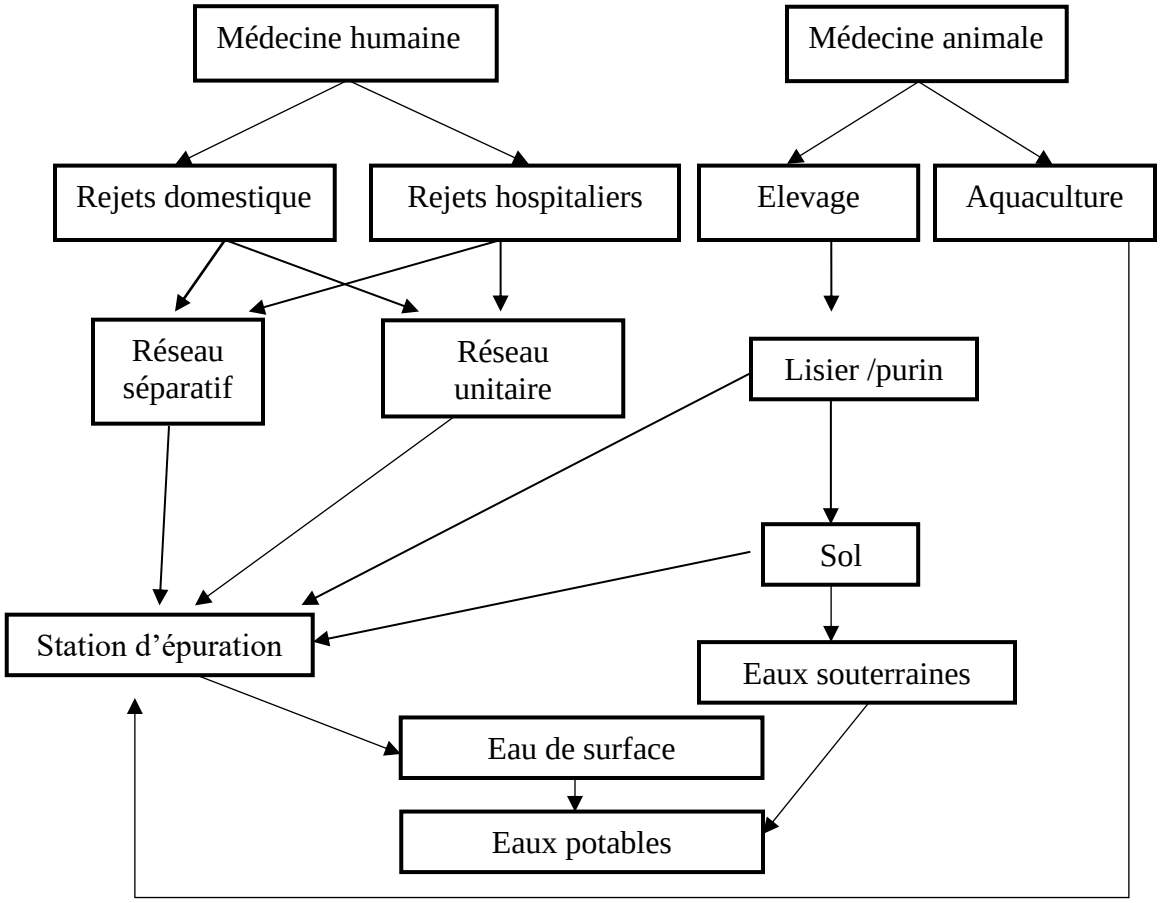


Figure I.1 Les différentes sources de contamination par les médicaments.

I.4. Principaux contaminants

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions dont la croissance chez les vertébrés non mammifères et les invertébrés **(Claire et al, 2014)**. En Asie, la disparition de vautours qui se nourrissaient de bétail traité au diclofénac serait attribuée à la toxicité de cet anti-inflammatoire.

Claire ALBASI, Luis Fernando DELGADO ZAMBRANO, (2014), Médicaments dans l'eau - Présence, risques et potentialités de traitement. Technique de l'ingénieur.

• Les antibiotiques peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections .Ces antibiotiques sont retrouvés généralement dans l'environnement aquatique **(Claire et al, 2014)**. La pression de sélection entraîne des phénomènes d'antibiorésistance plus ou moins généralisés dans les populations bactériennes à l'échelle du globe. Une étude mené par Pépin en a montré que la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline affectent aussi la croissance et la reproduction de différents organismes, bactéries terrestres et aquatiques, mais aussi algues.

• Les hypertenseurs agissent par inhibition compétitive des récepteurs béta-adrénergiques. Chez la truite (O. mykiss), les récepteurs bêta adrénergiques sont retrouvés dans le foie et les muscles, ils auraient la même fonction que chez l'homme et suggèrent une sensibilité des poissons à ces molécules

• Les hypolipémiants, et parmi eux, on trouve les fibrates (acide clofibrique, gemfibrozil) stimulent l'absorption cellulaire des acides gras et leur conversion en dérivés de l'acétyl-CoA ainsi que leur catabolisme par oxydation, et les statines (fluvastatine, atorvastatine) sont des inhibiteurs compétitifs de l'HMG CoA réductase1, qui catalyse l'étape précoce de la biosynthèse du cholestérol.

• Les composés neurotropes regroupent différentes classes de molécules. La première regroupe les antiépileptiques (carbamazépine), la seconde les anxiolytiques de type benzodiazépines (diazépam, bromazépam), renforçateurs de l'inhibition neuronale induite par le neurotransmetteur GABA (acide gamma aminobutyrique). La troisième classe regroupe les antidépresseurs notamment sérotoninergiques (fluoxétine, citalopram) sont des inhibiteurs sélectifs de la recapture de la sérotonine. La fluoxétine, la sertraline et leurs métabolites norfluoxétine et desméthyl sertraline ont été détectés chez les poissons. Brooks et al. ont montré le potentiel de bioaccumulation de ces composés dans les organismes aquatiques. Il est noté que le système GABA a été mis en évidence chez la truite (O. mykiss). Il interviendrait dans le contrôle de la sécrétion de prolactine et suggère la même sensibilité aux composés neurotropes.

• Les hormones stéroïdiennes et leurs analogues de synthèse ont aujourd'hui un impact environnemental manifeste et agissent sur les organismes non-cibles à très faibles doses. Ce sont de puissants perturbateurs endocriniens. On observe des retards de développement testiculaire et l'apparition d'ovocytes testiculaires chez la truite arc-en-ciel (O. mykiss).

I.5. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement

Le risque potentiel associé à la présence de produits pharmaceutiques à de faibles concentrations dans des milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats. Dans le milieu aquatique, à l'exception des hormones stéroïdiennes, aucune étude in situ permettant d'évaluer objectivement le rôle de la présence de médicaments sur des perturbations d'organismes ou de communautés n'est actuellement disponible. Néanmoins, sur la base des connaissances actuelles, il ne peut être exclu qu'à long terme, la présence continue de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestres soit source de danger **(GARRIC et al,2005).**

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement, exposant ainsi les organismes à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles, bien au-dessous des doses thérapeutiques utilisées (**HEBERER et, 1997 ; STUMP et al, 1999 ; HIRSCH et al, 1999),** elles paraissent néanmoins suffisantes pour engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) **(ØRGENSEN 2000)**

Toutefois, l'exposition chronique pourrait affecter une variété d'organismes non cibles à différents stades de développement, pour lesquels aucune action pharmacologique n'est connue. De plus, les produits pharmaceutiques sont habituellement présents dans des mélanges complexes de substances actives et d'entités non biologiques. Les études toxicologiques dans ce domaine doivent, par conséquent, faire face à un certain nombre de difficultés, et le risque potentiel associé à la présence de ces mélanges de produits pharmaceutiques polluants dans les eaux de surface est souvent inconnu **(Claire et al, 2014)**.

La plupart des études toxicologiques visant les organismes aquatiques ont utilisé des œstrogènes et des antibiotiques. Les tests de toxicité aiguë n'ont pas réussi à détecter les effets provoqués par l'action des produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement. Parallèlement, certains tests ont montré que la toxicité peut être influencée par des effets additifs et/ou de synergie **(POMATI et al, 2004 ; DAUGHTON et al, 1999).**

I.7. Méthodes d'Elimination des produits pharmaceutiques

Les méthodes de dégradation des produits pharmaceutiques comprennent des traitements physiques, chimiques, thermiques et biologiques. Les traitements physiques comprennent l'adsorption, l'électrodialyse, l'évaporation, la dialyse, la filtration, la floculation, l'osmose inverse, la sédimentation et la distillation en flux **(Manvendra et al 2019)**. Les méthodes chimiques comprennent l'échange d'ions, la neutralisation, la réduction, la précipitation et la calcination, tandis que les méthodes thermiques comprennent l'incinération et la pyrolyse **(Homem et al 2011).** Les méthodes biologiques les plus couramment utilisées incluent la boue activée, les lagunes aérées, la digestion anaérobie, les filtres percolateurs et les étangs de stabilisation des

déchets **(Homem et al 2011).** La plupart des méthodes physiques transfèrent les médicaments d'une phase aqueuse à une phase solide. Dans le traitement biologique et chimique, les médicaments réagissent chimiquement pour former de nouveaux métabolites ou produits de dégradation. Une minéralisation complète est également possible.

CHAPITRE II
PROCEDE D'OXYDATION AVANCEE POAs

CHAPITRE II
Procédés d'oxydation avancées (POAs)

Les Procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau 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 organiques en CO_2, H_2O et ions inorganiques. Lorsque la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes physiques (séparation ou transfert de matière), les méthodes d'oxydation chimique visent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, concentrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante.

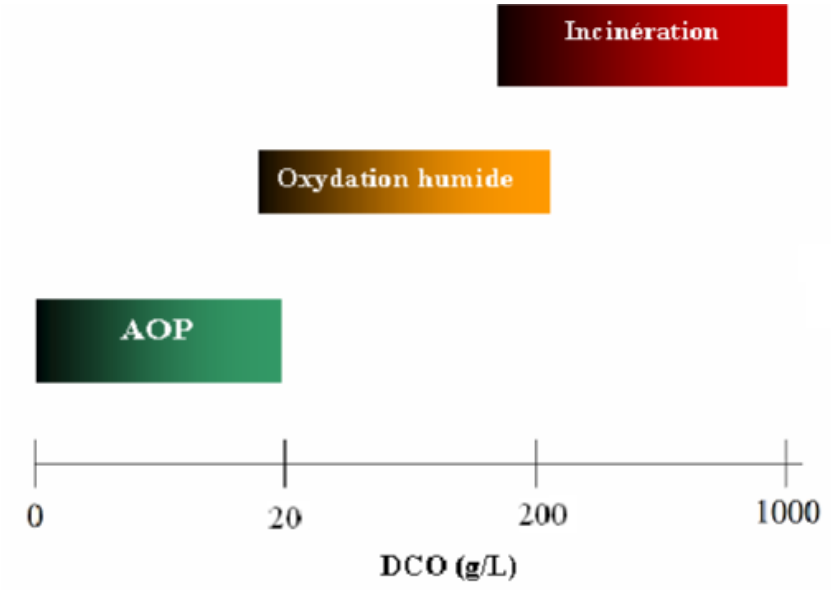


Figure II.2 Adéquation des technologies de traitement de l'eau en fonction de la teneur en DCO. (Hammami, 2008)

II.1.Techniques d'oxydation avancées

II.1.1. Définition

Le concept d'AOP a été établi par Glaze et al. **(Huang et al., 1993; Glaze et al., 1987)** qui ont défini les POA comme des processus impliquant la génération d'espèces oxydantes hautement réactives capables d'attaquer et de dégrader les substances organiques **(Bolton, 2001).**

Tous les procédés d'oxydation avancée (AOP) sont caractérisés par une caractéristique chimique commune : la capacité d'exploiter la haute réactivité des radicaux OH° pour entraîner des processus d'oxydation adaptés à la réduction complète et à la minéralisation de polluants organiques. Les radicaux OH sont des espèces hautement réactives, ils attaquent la plupart des molécules organiques avec des constantes de vitesse généralement de l'ordre de 10^6 –10^9 M^{-1} s^{-1} (Tableau 1) **(Andreozzi et al,2004)**. Les radicaux générés sont capables d'oxyder les polluants organiques principalement par prélèvement d'hydrogène (équation 1) ou par addition électrophile à des doubles liaisons pour générer des radicaux libres organiques (R) qui peuvent réagir avec les molécules d'oxygène formant des peroxyradicaux et initier des réactions en chaîne de dégradation oxydative pouvant conduire à la minéralisation complète des matières organiques, comme proposé dans l'équation (1) **(Blanco, 2003).**

$RH + OH^{\circ}$ (or $SO_4^{\circ-}$) $\rightarrow HR° + H_2O$ (II.1)

Tableau II.2 Potentiels redox standards de certaines espèces oxydants typiques **(Hammami, 2008)**

Espèces oxydantes	**E°[V]**
Radical hydroxyde **OH°**	2.8
Ozone **O_3**	2.07
Peroxyde d'hydrogène **H_2O_2**	1.78
Permanganate de potassium **$KMnO_4$**	1.68
Dioxyde de chlore **ClO_2**	1.57
Dichromate de potassium **Cr_2O_7**	1.38
Chlore **Cl_2**	1.36
Oxygène dissout **O_2**	1.22

De nombreux procédés avancés d'oxydation ont réussi à atteindre une élimination élevée (99%) de divers produits pharmaceutiques. Les TOAs ont été appliqués à l'ibuprofène **(Mendez et al, 2008),** au diclofénac **(Perez-Estrada, 2005),** à la tétracycline **(chen et al, 2011**), à la carbamazépine (**sun et al 2013**), à l'amoxicilline, au Sulfaméthoxazole (**Pocostales et al, 2010),** au paracétamol **(Audino et al, 2019)** et à l'acide clofibrique**(Ghauch et al, 2010).**

II.1.2 Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles :

Les POAs sont principalement basés sur la chimie des radicaux hydroxyles. Le radical hydroxyle HO• est le plus important réactif intermédiaire responsable de l'oxydation des composés organiques **(Huang, 1993).** Les radicaux hydroxyles peuvent dégrader les composés organiques essentiellement par trois mécanismes différents: **(Hout, 2012)**

- abstraction d'un atome d'hydrogène:

$$RH+HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O \quad (II.2)$$

Le radical libre R• réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde ROO•, initiant une séquence de réactions de dégradation oxydantes conduisant à la minéralisation complète du polluant.

$$R^{\bullet}+O_2 \rightarrow ROO\bullet. \quad (II.3)$$

$$ROO^{\bullet}+n(HO^{\bullet}/ O_2) \rightarrow x\ H2O + y\ CO_2\ . \quad (II.4)$$

- addition électrophile sur la double liaison:

$$ArX + HO^{\bullet} \rightarrow HOArX^{\bullet} \quad (II.5)$$

$$HOArX^{\bullet}+n\ (O_2/HO^{\bullet}) \rightarrow HX + x\ CO_2 + y\ H_2O \quad (II.6)$$

- transfert d'électrons:

$$RX+HO^{\bullet}\rightarrow RX^{\bullet -}+OH^{-} \quad (II.7)$$

$$RX^{\bullet}+n(O_2/HO^{\bullet})\rightarrow HX+xCO_2+yH_2O \quad (II.8)$$

Les radicaux hydroxyles étant des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée dans le tableau.I.2.

Tableau II.3 Classification des procédés d'oxydation avancés

Procédés non-photochimiques	**Procédés photochimiques**
Oxydation électrochimique	Photolyse de l´eau (UV / H_2O)
Electro-Fenton	Photolyse du peroxyde d'hydrogène (UV /H_2O_2)
Sonolyse	Photolyse de l'ozone (UV / O_3)
Radiolyse	UV / H_2O_2/ O_3
Peroxonation (O_3 / H_2O_2)	Photocatalyse hétérogène
Procédé de Fenton (Fe^{2+} / H_2O_2)	Photo-Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2/ UV)

II.2. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

II.2.1. Réactif de Fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+}

La réaction de Fenton a été rapportée par H. J. Fenton pour la première fois en 1894 et elle est décrite comme le potentiel oxydatif accru de H_2O_2, lorsque le fer (Fe) est utilisé comme catalyseur dans des conditions acides **(Agrawal et al, 2023)** . Le traitement chimique par réactif de Fenton consiste à initier les réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par les ions Fe^{2+} en vue de générer des espèces radicalaires (OH^o, $HO_2{}^o$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques(**Zaviska et al, 2009)**. La réaction est du type radicalaire (**Zaviska et al, 2009)**:

Initiation : $Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ$ (II.9)

Propagation : $H_2O_2 + OH^\circ \rightarrow H_2O + HO_2{}^\circ$ (II.10)

Terminaison : $Fe^{2+} + OH° \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$ (II.11)

II.2.2. Procédé de Peroxonation H_2O_2/O_3 :

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

Le peroxyde d'hydrogène réagit très rapidement sous sa forme ionisée (HO_2^-; $pK_a = 11,6$) sur l'ozone pour former des radicaux libres (OH^o, $HO_2{}^o$) selon la réaction suivante **(PAILLARD *et al.*, 1988) :**

$$O3 + HO_2^- \rightarrow O_2 + OH^\circ + O_2{}^{-\circ} \quad (4)$$

Une fois libérés lors de la réaction de HO_2- avec l'ozone, ces radicaux initient ensuite d'autres mécanismes radicalaires de décomposition du peroxyde d'hydrogène . Ces réactions ont été mises en œuvre de manière optimale par **PAILLARD *et al.* (1988).**

II.3. Procédés photocatalytiques en phase homogène

II.3.1. Couplage (H_2O_2/UV) :

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H_2O_2, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux OH° formés par photon absorbé (**Legrini et al, 1993 ; Venkatadri et Peters, 1993**).

Cette production efficace et rapide de radicaux OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions qui s'ensuivent sont les suivantes (**Zaviska et al, 2009)**:

Initiation : $H_2O_2 \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^\circ$ (II.12)

Propagation : $OH^{\circ} + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO^{\circ}_2$ (II.13)

$HO^{\circ}_2 + H_2O_2 \rightarrow OH^{\circ} + H_2O + O_2$ (II.14)

$OH^{\circ} + HO^{-}_2 \rightarrow HO^{\circ}_2 + OH^{-}$ (II.15)

Termination : $2HO^{\circ}_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$ (II.16)

$OH^{\circ} + HO^{\circ}_2 \rightarrow H_2O + O_2$ (II.17)

$2OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2$ (II.18)

II.3.2. Couplage (O3/UV):

L'ozone est un agent oxydant très efficace pour l'élimination des polluants organiques et le traitement des eaux potables (ozonation), il est généralement préféré à la chloration car il a un potentiel oxydant plus élevé que le chlore (son potentiel d'oxydation varie entre 2,07 eV et 2,8 eV **(Chiron et al., 2000)**. L'ozone en solution aqueuse absorbe les radiations UV avec un maximum d'adsorption à 253,7 nm **(VAN CRAEYNEST *et al.*, 2004).** Cette réaction conduit à la production de radicaux libres.

Initiation: $O_3 + H_2O \xrightarrow{h\upsilon} 2OH^{\circ} + O_2$ (II.19)

Propagation: $O_3 + OH^{\circ} \rightarrow HO_2^{\circ} + O_2$ (II.20)

$O_3 + HO_2^{\circ} \rightarrow OH^{\circ} + 2O_2$ (II.21)

Terminaison : $OH^{\circ} + HO_2^{\circ} \rightarrow H_2O + O_2$ (II.22)

$OH^{\circ} + OH^{\circ} \rightarrow H_2O_2$ (II.23)

II.3.3. Photo-Peroxonation $O_3/UV/H_2O_2$

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure efficacité de génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications.(**Hammami, 2008)**

II.3.4. Photo-Fenton (Fe^{2+}/ H_2O_2/UV)

Le procédé Fenton, décrit précédemment, utilise le fer comme catalyseur pour ainsi produire, par l'intermédiaire du peroxyde d'hydrogène, des radicaux hydroxyles. Le procédé photo-Fenton est un POA hybride qui utilise une source d'irradiation, généralement un rayonnement UV, pour augmenter le taux de radicaux libres en stimulant la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+}. Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles (*cf.*, système H_2O_2/UV) mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer.

$Fe^{3+} + H_2O \xrightarrow{h\upsilon} Fe^{2+} + H^{+} + OH^{\circ}$ (II.24)

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe3+ (réaction plus lente). Ainsi, d'après la réaction ci-dessus, l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe2+ sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation des contaminants organiques **(SUN et PIGNATELLO, 1993).**

II.4. Procédés photocatalytiques en phase hétérogène

II.4.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus catalytique qui repose sur l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement lumineux, conduisant à l'accélération de la transformation chimique en faisant intervenir des réactions entre les paires d'électrons/trous (e^-/h^+) et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur **(Herrmann J, 1999).** Les électrons réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux superoxydes, tandis que les trous réagissent avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles. Ces radicaux libres, aux propriétés oxydantes remarquables, s'attaquent aux polluants organiques et inorganiques, les décomposant en molécules plus simples et moins nocives **(Malato, 1999).**

$$C \xrightarrow{h\upsilon} C\,(e^- + h^+)$$
$$h^+ + Red_2 \rightarrow Ox_2$$
$$e^- + Ox_1 \rightarrow Red_1$$

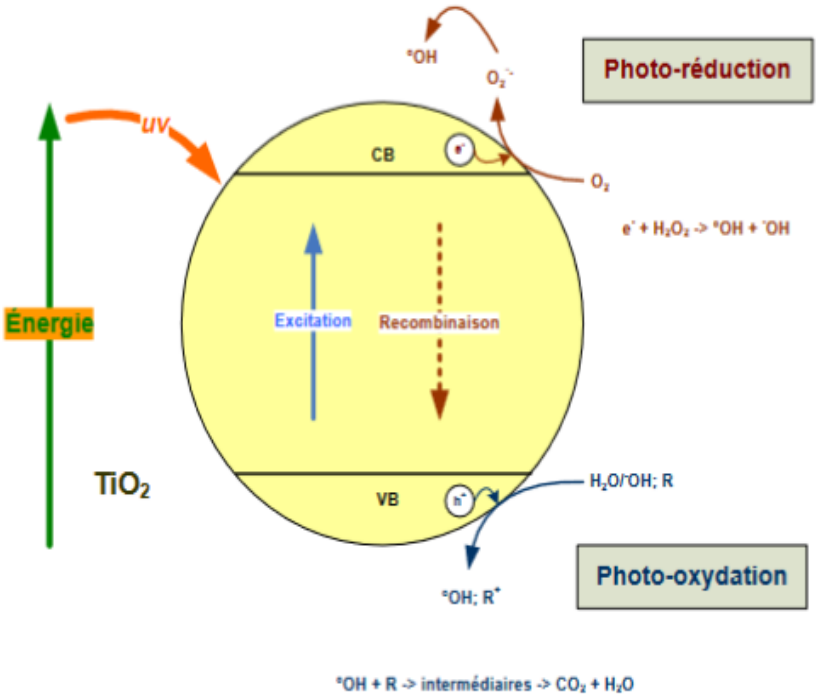


Figure II.3 Principe de la photocatalyse **(Zaviska at al, 2006)**

II.5. Procédés d'oxydation électrochimique

II.5.1. Oxydation anodique :

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'évolution d'oxygène par l'oxydation de l'eau : **(BOUAFIA, 2010)**

$$H_2O \rightarrow OH^{\circ}_{ads} + H^+ + e^- \qquad \text{(II.24)}$$

L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. L'efficacité de ce processus dépend fortement du matériau d'électrode utilisé. Des recherches récentes ont montré que les oxydes métalliques avec des surtensions d'oxygène élevées, comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb et le platine dopé, sont particulièrement efficaces pour le traitement des eaux polluées par des composés organiques. **(BOUAFIA, 2010)**

II.5.2. Electro-Fenton :

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la génération des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton

assisté par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration. **(BOUAFIA, 2010)**

II.6. Procédés d'oxydation sonochimique

II.6.1. La Sonolyse

C'est une technique nouvelle utilisant les ultrasons pour dégrader des polluants en milieu aqueux. La propagation d'ultrasons de fréquences allant de 15 à 100 MHz dans l'eau conduit à la formation des microbulles , à l'intérieur desquelles règnent des conditions extrêmes de température et de pression qui conduisent à la dissociation de l'eau et à la production d'espèces oxydantes (**HOUT, 2012).**

En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de radicaux libres (HO^o, HO_2^o et O^o) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. (**Zaviska et al, 2009)**

II.8. Développements actuels et futurs des POA

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont souvent employés pour la dégradation des polluants organiques réputés non oxydables ou difficilement oxydables par des procédés chimiques ou biologiques conventionnels. Certains procédés comme O_3/UV et TiO_2/UV sont souvent limités par des phénomènes de transfert de matière, alors que d'autres comme les procédés d'oxydation sonochimique sont très coûteux d'un point de vue de la consommation énergétique. Les radicaux hydroxyles (OH^o) générés lors des POA sont des espèces hautement actives susceptibles de réagir avec la quasi-totalité des molécules organiques. Ces espèces radicalaires réagissent avec les doubles liaisons carbone/carbone et attaquent les noyaux aromatiques, composants majeurs des composés organiques réfractaires. Il y a trois domaines majeurs pour la recherche et le développement futurs des POA : i) les POA doivent davantage s'adapter et s'intégrer dans les filières existantes de traitement des eaux et des effluents. Le couplage O_3/H_2O_2 est un exemple qui peut être avantageusement appliqué dans le cas de la modernisation des usines possédant déjà un système d'ozonation; ii) en plus des installations moins encombrantes (compactes) et faciles d'automatisation (réduction des coûts d'opération), les recherches doivent davantage être menées pour réduire les concentrations de réactifs de manière à rendre les POA plus compétitifs que les autres procédés (chimiques, physiques ou biologiques) et iii) les

traitements combinés impliquant les POA doivent être développés pour améliorer l'efficacité des traitements biologiques, physiques et chimiques vis-à-vis des polluants (organiques, inorganiques et microbiens) réfractaires et émergents. (**Zaviska et al, 2009)**

CHAPITRE III

PROCEDE PHOTO-FENTON

Chapitre III

Procédé photo-Fenton

III.1. Le procédé photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2 /UV):

Le procédé photo-Fenton est un procédé d'oxydation avancée hybride qui combine les principes de la réaction de Fenton (décrit par Fenton à la fin du 19ème siècle), qui utilise le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le fer (Fe^{2+} ou Fe^{3+}), avec l'exposition à la lumière ultraviolette ou visible pour accélérer les réactions d'oxydation **Malato et al 2002.** Lors de ce procédé, l'irradiation possède une double fonctionnalité. Celle-ci permet de décomposer par photolyse le peroxyde d'hydrogène pour former deux radicaux hydroxyles **(H_2O_2/UV)** mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer. **(Zaviska et al, 2009)**

En fait, la réaction limitant l'action catalytique du fer dans le procédé conventionnel de Fenton (sans irradiation) est la réaction de réduction de Fe^{3+} (réaction plus lente) **Eq. (4)**. Ainsi, d'après la réaction ci-dessous (**Eq. (5)**), l'irradiation permet de régénérer plus facilement Fe^{2+} sans consommer du peroxyde d'hydrogène, tout en formant un radical hydroxyle. Le couplage du procédé Fenton à une source d'irradiation permet d'augmenter considérablement la production de radicaux libres et, ainsi, augmenter le taux de dégradation. **SUN et PIGNATELLO (1993)**

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\circ \qquad \text{(III.1)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \rightarrow Fe^{2+} + H^+ + OH^\circ \qquad \text{(II.2)}$$

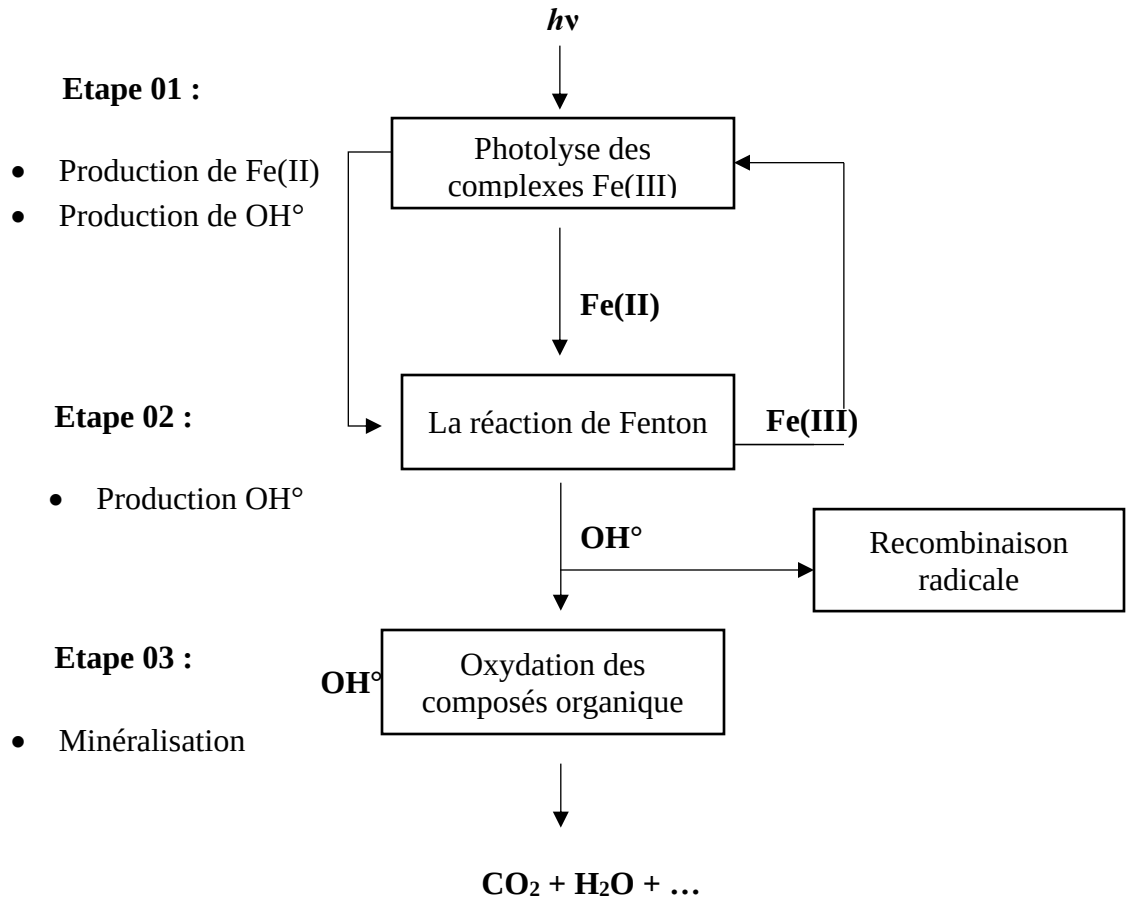


Figure III.4 Mécanisme de réaction dans le procédé photo-Fenton**(Kim et al,1998)**

III.2. Procédé Fenton conventionnelle :

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 (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires (OH^o, $HO_2{}^o$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques **(LIN et LO, 1997).** Ces ions métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée.

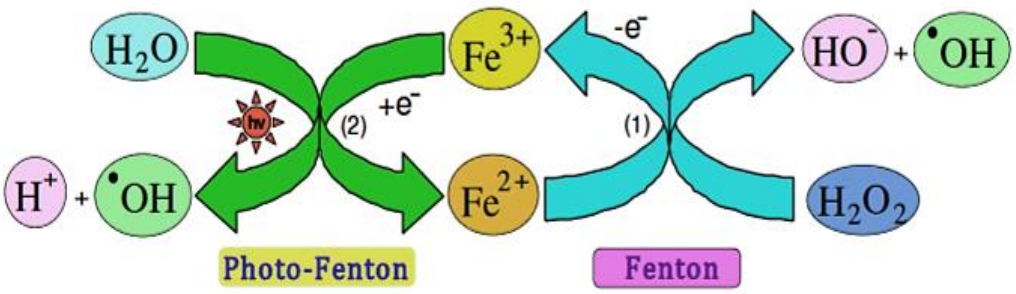


Figure III.5 Procédé photo-Fenton et Fenton conventionnel **(Agrawal et al 2023)**

III.3. Les paramètres influençant l'efficacité du procédé photo-Fenton :

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs :

III.3.1. Influence du pH :

Le pH est l'un des principaux facteurs qui limitent les performances des procédés Fenton et des procédés apparentés. Il affecte la spéciation du fer et la décomposition du peroxyde d'hydrogène **(Zhang et al., 2005**). L'efficacité de la réaction de Fenton est basée sur le pH et un pH acide favorise fortement la réaction d'oxydation. Le potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyle diminue avec l'augmentation du pH, passant de E_0 = 2,8 V à E =1,96 V. Selon Sedlak et Andren (1991), la production de radicaux hydroxyles est plus élevée dans la plage de pH 2-4 en raison de la régénération de H O_2, ou de l'augmentation des taux de réaction. Au-delà du pH 4, H O se décompose d'une manière différente sans contribuer aux réactions d'oxydation. **BENIZEM et BARA , 2016**

Qiang et al, 2003) ont suivi séparément l'effet du pH sur les cinétiques de formation du Fe3+ et de H2O2. Ils ont montré qu'un pH > 3 entraîne la précipitation de la majeure partie du Fe3+. Cette précipitation entraîne le colmatage de l'électrode de carbone, ce qui inhibe la formation de Fe2+. (**Safarzadeh-Amiri et al, 1996)** ont déterminé la spéciation du Fe3+ et de ses complexes en milieu acide pour une concentration fer totale de 1 mM. Ainsi, pour un pH < 3, l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe [FeIIIOH]2+ en solution pour un pH = 3. Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de pH. Selon la valeur du pH de la solution, les espèces suivantes prédominent :

- $[Fe(OH)_2]^+$ entre 4 < pH < 7,

- $Fe(OH)_3$ pour pH = 8,
- $[Fe(OH)_4]^-$ lorsque le pH > 8.

Également, le fer complexe le sulfate du milieu lorsque le pH est voisin de 2.

III.3.2. Température :

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. La température agissant de manière positive sur la cinétique des réactions, une température suffisante est nécessaire pour que les réactions d'oxydation aient lieu. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide p-hydro benzoïque (gamme de 11 à 41°C) (**Rivas** et al, 1880). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation. Aussi, il a pu être montré qu'une température de +4 °C inhibait la minéralisation du benzopyrène [75]. Celle-ci devient possible partiellement à +24 °C. Par contre, l'augmentation de la température (i.e. +40 °C et +68 °C) diminue le pourcentage de benzopyrène minéralisé, en accord avec le fait que les réactions de minéralisation sont exothermiques. Aussi, une température proche de l'ambiante semble-t-elle la plus appropriée, ce qui pourrait d'ailleurs justifier le fait que la plupart des études sur le système Fenton sont menées à température ambiante. La température optimale se situe généralement entre 20 et 40°C (**Vanina Flotron. 2004).**

III.3.3. Concentration du catalyseur :

Le fer ferreux agit comme catalyseur dans la formation des radicaux hydroxyle. Son dosage doit être contrôlé pour optimiser l'efficacité du procédé. Une concentration trop faible limite la production de radicaux, tandis qu'une concentration trop élevée peut piéger les radicaux. La concentration optimale dépend du polluant. (**Adjou et Ghozali, 2019 ;)**

Il a été montré dans de nombreuses études, qu'une forte concentration de catalyseur ($Fe^{2+)}$ dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction II.22) entre OH et Fe2+ . Bouafia

$$Fe^{2+} + OH^{\circ} \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$$

III.3.4. Influence du rapport des réactifs [H2O2]/[Fe2+] :

Le rapport de concentration des réactifs R = [H2O2]/[Fe2+] est un facteur important sur l'efficacité du processus de minéralisation des polluants organiques dans la réaction de Fenton. Une augmentation de la concentration en fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement. Une augmentation de la concentration en H2O2 entraîne une augmentation de

l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique **(Pimentel et al, 2008)** . Une augmentation de concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe2+ et H2O2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

III.3.5. Concentration initiale des polluants :

La charge polluante initiale dans la solution affecte directement l'efficacité du procédé. Des concentrations plus élevées de polluants peuvent nécessiter des conditions de traitement plus rigoureuses pour atteindre les objectifs de dépollution. Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. Au-delà de cette valeur la concentration des sous-produits sera relativement élevée, ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation.

III.4. Etat de l'art des travails ultérieures :

En 2008 Alam G et al ont étudié la photodégradation de trois médicaments : l'amoxicilline (AMX), le bézafibrate (BZF) et le paracétamol (PCT) dans des solutions aqueuses en utilisant le procédé photo-Fenton, sous lumière noire et irradiation solaire. Ils ont examiné l'impact de la source de fer, de la concentration initiale de H_2O_2 et de la matrice (eau distillée et effluent de station d'épuration) sur l'efficacité de la dégradation. Les résultats ont montré que (i) la dégradation des médicaments était favorisée en présence de ferrioxalate de potassium (FeOx) par rapport au nitrate de fer ($Fe(NO_3)_3$). Une augmentation de la concentration en H_2O_2 a amélioré l'oxydation de l'AMX et du BZF, mais pas celle du PCT. L'effet de la matrice a été observé sur la dégradation du BZF et du PCT. De plus, sous irradiation solaire, l'oxydation du BZF et du PCT a été plus rapide que sous lumière noire

Basavaraju M et Mahamood (2011) ont étudié l'efficacité de deux méthodes d'oxydation, le procédé d'oxydation photo Fenton et le procédé d'oxydation Fenton classique pour dégrader le paracétamol. Pour cela ils ont utilisé un catalyseur de fer extrait du sol latéritique. Ils ont optimisé les conditions expérimentales du procédé Fenton, constatant que les meilleures conditions pour une concentration initiale de paracétamol de 10 mg/L étaient un pH de 3, un dosage initial de H_2O_2 de 30 mg/L, un rapport (paracétamol)/(H_2O_2) de 1 /3 (p/p) et un rapport (H_2O_2)/(fer latéritique) de 30/0,75 (p/p). Sous ces conditions optimales, une réduction de 76 % du paracétamol et une élimination de 69 % de la DCO ont été observées en 120 minutes pour le procédé Fenton, et une réduction de 79 % du paracétamol et une élimination de 77 % de la DCO ont été observées pour le procédé UVC Fenton. De plus, l'analyse par HPLC a montré une élimination totale du paracétamol en 240 minutes pour le procédé Fenton et en 120 minutes pour le procédé photo UVC Fenton dans les conditions optimales.

(Ardhendu et al, 2014) Cette étude a étudié la dégradation de ciprofloxacine (CIP) dans une solution aqueuse par oxydation de Fenton. Les conditions optimales déterminées étaient un rapport molaire Fe2+/H2O2 de 0,125 et un pH de 3,5 avec 15 mg L−1 de CIP à 25 °C. Les taux maximaux d'élimination étaient de 74,4 % pour la CIP, 47,1 % pour la DCO et 37,9 % pour la COT. Treize fragments ont été identifiés, et la coupure du cycle pipérazine a été plus efficace en raison de la nucléophilie de l'azote. Un modèle cinétique d'ordre 2 a été proposé, avec des constantes de vitesse de 3,13 × 10^3 et 4,89 × 10^3 M−1 s−1 pour la CIP et les produits de dégradation, respectivement. La concentration initiale de $OH^{\cdot}$ était de 11,67 µM.

(João et al, 2017) ont examiné la dégradation de la ciprofloxacine et de la fluoxétine par procédé photo-Fenton dans des effluents hospitaliers anaérobies à faible concentration. Le complexe citrate de fer a amélioré la dégradation de la fluoxétine, atteignant 80 % en 20 minutes, tandis que le nitrate de fer a permis une dégradation de 36 %. Pour la ciprofloxacine, les dégradations étaient de 86 % avec le citrate de fer et de 75 % avec le nitrate de fer. La présence de carbone organique et inorganique élevé a entravé la dégradation, bien que plus de 50 % des deux produits aient été dégradés après 90 minutes.

Audino et al (2019) ont développé un modèle cinétique pour décrire la dégradation du paracétamol par les processus de Fenton et de photo-Fenton, ainsi que la consommation de peroxyde d'hydrogène dans un réacteur annulaire bien agité. Des expériences ont été menées en fixant la concentration initiale de paracétamol à 40 $mg.L^{-1}$ et en faisant varier les concentrations initiales de peroxyde d'hydrogène et d'ions ferreux Fe^{2+}. Les résultats expérimentaux ont montré une conversion maximale du carbone organique total (TOC) de 68,5 % après 75 minutes de réaction sous rayonnement UV et avec les concentrations les plus élevées des réactifs de Fenton.

(Alexandre et al, 2021) ont étudier la dégradation d'un mélange de neuf produits pharmaceutiques à des concentrations environnementales (500 µg L−1) qui été réalisée en utilisant des eaux usées hospitalières et une stratégie combinée de traitement photo-Fenton solaire (SPF) suivi d'une adsorption. La meilleure condition pour la dégradation par SPF utilisait une concentration initiale de H2O2 de 100 mg L−1 et plusieurs ajouts de Fe2+ de 5 mg L−1 à 0, 5 et 10 minutes. Une dégradation de 80 % a été obtenue pour le fluconazole, tandis que les autres produits pharmaceutiques ont atteint une élimination de 99 %. Le processus SPF a généré 38 produits de transformation (TP). La combinaison du SPF avec l'adsorption utilisant du charbon actif de noyau d'avocat (ASAC) a empêché les TP de se retrouver dans l'environnement aquatique. Le processus SPF a été arrêté après 15 minutes, moment où le plus grand nombre de TP (28 TP) a été observé. Un volume de 20 ml d'eaux usées hospitalières traité par SPF a été combiné avec 14 mg d'ASAC pendant 15 minutes. Cette combinaison a éliminé 30 des 36 composés (produits pharmaceutiques restants et TP), avec une élimination de 50 % et 60 % pour les TP FLT TP2 et FLT TP3 respectivement.

Dans cette étude, **Xiang et al en 2022** ont examiné la dégradation des produits pharmaceutiques par procédé photo-Fenton en utilisant du g-C3N4 dopé au Cu synthétisé in situ. Les résultats montrent que la modification du g-C3N4 améliore l'absorption de la lumière solaire (les bandes interdites diminuent de 2,79 eV à 2,17 eV). Trois radicaux réactifs majeurs, OH°, O_2 et $O_2^{-\cdot}$, ont été identifiés. La sulfadiméthoxine (SMT) a été complètement dégradée (> 99 %) dans une plage de pH de 4 à 8. Seize micropolluants, incluant des anti-inflammatoires, des quinolones et des macrolides, ont été éliminés rapidement en 3 minutes à faible concentration (100 µg/L) dans de l'eau simulée.

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION GENERALE

Au terme de cette étude, nous avons exploré de manière approfondie les différents aspects de la pollution causée par les produits pharmaceutiques, ainsi que les diverses méthodes de traitement disponibles pour atténuer leur impact sur l'environnement. Dans le premier chapitre, nous avons mis en évidence les dangers potentiels que représentent ces produits pour les écosystèmes aquatiques et pour la santé humaine, mettant en lumière la nécessité d'agir de manière proactive pour limiter leur dispersion dans l'environnement.

Le deuxième chapitre a examiné les différentes technologies de traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques, en mettant particulièrement l'accent sur les procédés d'oxydation avancée (POA). Nous avons constaté que ces techniques offrent des solutions prometteuses pour éliminer efficacement ces polluants de manière durable, mais qu'elles nécessitent encore des recherches approfondies pour optimiser leur efficacité et leur rentabilité à grande échelle.

Enfin, dans le troisième chapitre, nous avons étudié en détail l'application du processus de photo-Fenton pour le traitement des polluants pharmaceutiques. Nous avons démontré que cette méthode présente un fort potentiel pour éliminer ces contaminants de manière efficace, notamment grâce à sa capacité à générer des espèces réactives de l'oxygène capables de dégrader une large gamme de composés pharmaceutiques.

En conclusion, cette recherche a permis de mettre en évidence l'importance cruciale de prendre des mesures pour atténuer la pollution causée par les produits pharmaceutiques, en mettant en œuvre des stratégies de traitement innovantes et durables. Nous espérons que les résultats présentés dans ce mémoire contribueront à sensibiliser davantage à cette problématique et à orienter les efforts futurs vers le développement de solutions efficaces pour protéger notre environnement et notre santé.

Références bibliographiques

Agrawal, Shikha & Chohadia, Anil & Sherry, Poonam & Malhotra, Gunwanti & Verma, Kanchan. (2023). A Review on Wastewater Treatment Containing Organic Pollutants Using Advance Oxidation Processes. International Journal of Scientific Research in Science and Technology. 50-75. 10.32628/IJSRST2310014.

Alam, G., Trovó., Silene, Alessandra, Santos, Melo., Raquel, Fernandes, Pupo, Nogueira. (2008). Photodegradation of the pharmaceutical's amoxicillin, bezafibrate and paracetamol by the photo-fenton process-application to sewage treatment plant effluent. Journal of Photochemistry and Photobiology A-chemistry, 198(23):215-220. doi: 10.1016/J.JPHOTOCHEM.2008.03.011

Alexandre, Della-Flora., Marcelo, Luis, Wilde., Diana, Ramos, Lima., Eder, C., Lima., Carla, Sirtori. (2021). Combination of tertiary solar photo-Fenton and adsorption processes in the treatment of hospital wastewater: The removal of pharmaceuticals and their transformation products. Journal of environmental chemical engineering, 9(4):105666-. doi: 10.1016/J.JECE.2021.105666

Andreozzi, Roberto & Campanella, Luigi & Fraysse, Bodvael & Garric, Jeanne & Gonnella, A & Giudice, R & Marotta, Raffaele & Pinto, Gabriele & Pollio, Antonino. (2004). Effects of advanced oxidation processes (AOPs) on the toxicity of a mixture of pharmaceuticals. Water science and technology : a journal of the International Association on Water Pollution Research. 50. 23-8. 10.2166/wst.2004.0304.

Ardhendu, Sekhar, Giri., Animes, Kumar, Golder. (2014). Ciprofloxacin degradation from aqueous solution by Fenton oxidation: reaction kinetics and degradation mechanisms. RSC Advances, 4(13):6738-6745. doi: 10.1039/C3RA45709E

Ashton .D, M. Hilton, K.V.Thomas. Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom, Sci Total Environ, 2004, *333*, 167-184

Audino, F., Conte, L.O., Schenone, A.V. *et al.* A kinetic study for the Fenton and photo-Fenton paracetamol degradation in an annular photoreactor. *Environ Sci Pollut Res* 26, 4312–4323 (2019). https://doi.org/10.1007/s11356-018-3098-4

Basavaraju, Manu., Mahamood. (2011). Degradation of Paracetamol in Aqueous Solution by Fenton Oxidation and Photo-Fenton Oxidation Processes using Iron from Laterite Soil as Catalyst.

BERNHARD (M.), MÜLLER (J.) et KNEPPER (T.P.). – Biodegradation of persistent polar pollutants in wastewater : Comparison of an optimised lab-scale membrane bioreactor and activated sludge treatment. Water Re- search, 40, p. 3419-3428 (2006).

Blanco, J. & Malato, S. (2003). Solar Detoxification. UNESCO Publishing, ISBN 92-3-103916-4.France

Bolton, J.R. (2001). Ultraviolet applications Handbook. Bolton Photosciences Inc. Ontario,Canada.

BOUAFIA Souad. 2010. Dégradation des colorants textiles par procèdes d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de doctorat .Université Paris-Est Institut Francilien des Sciences Appliquées, Paris.

BUSER (H.-R.), MÜLLER (M.D.) et THEOBALD (N.). – Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. Environ. Sci. Technol., 32, p. 188-192 (1998)

CASTIGLIONI (S.), BAGNATI (R.), CALAMARI (D.), FANELLI (R.) et ZUCCATO (E.). – A multiresidue analytical method using solid-phase extraction and HPLC-MS-MS to measure pharmaceuticals of different therapeutic classes in urban waste waters. J. Chromatogr., 1092, p. 206-215 (2005).

Claire ALBASI, Luis Fernando DELGADO ZAMBRANO, (2014), Médicaments dans l'eau - Présence, risques et potentialités de traitement. Technique de l'ingénieur.

DAUGHTON (C.) et TERNES (T.A.). – Pharmaceuticals and personal care products in the environment : Agents of subtle change ? Environmental Health Perspectives, 107, p. 907-938 (1999)GARRIC (J.) et FERRARI (B.). – Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons-nous ? Revue des sciences de l'eau, 18/3, p. 307-330 (2005

Glaze, W.H. (1987). Drinking water treatment with ozone. Environmental Science and Technology 21, 224-230. ISSN 0013-936X.

Glaze, W.H.; Kwang, J.W. & Chapin, D.H. (1987). Chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation. Ozone Science and Engineering 9, 335-352. ISSN 0191-9512

GROS (M.), PETROVIC (M.) et BARCELO (D.).– Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples : a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386 (4), p. 941-952 (2006).

H.J.H. Fenton, LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron, 65, Journal of The Chemical Society, Transactions, 899-910.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lützhøft, H. C., & Jørgensen, S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the

environment--a review. *Chemosphere*, *36*(2), 357–393. https://doi.org/10.1016/s0045-6535(97)00354-8

Hammami Samiha. 2008.Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Sciences de l'environnement. Université de Marne la Vallée, Français.

HEBERER (T.). – Ocurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data. Toxicol. Lett. (1-2), 131, p. 5-17 (2002).

Homem, V.; Santos, L. Degradation and Removal Methods of Antibiotics from Aqueous Matrices−a Review. J. Environ. Manage. 2011, 92, 2304−2347.

HOUT Sarah. (2012). Etude de la dégradation d'un antibiotique dans un Photoréacteur a lit fixe. Mémoire de magister, Université Houari Boumediene, Alger.

Huang, C.P.; Dong, Ch. & Tang, Z. (1993). Advanced chemical oxidation: its present role and potential future in hazardous waste treatment. Waste Management 13, 361-377. ISSN 0956-053X

João, Angelo, Lima, Perini., Beatriz, Costa, e, Silva., Adriano, Luiz, Tonetti., Raquel, Fernandes, Pupo, Nogueira. (2017). Photo-fenton degradation of the pharmaceuticals ciprofloxacin and fluoxetine after anaerobic pre-treatment of hospital effluent. Environmental Science and Pollution Research, 24(7):6233-6240. doi: 10.1007/S11356-016-7416-4

JOSS (A.), KELLER (E.), ALDER (A.C.), GÖBEL (A.), MCARDELL (C.S.), TERNES (T.) et SIEGRIST (H.). – Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. Water research, 39, p. 3139-3152 (2005).

JOYEUX (M.). – Résidus médicamenteux et risques sanitaires d'origine hydrique. Environnement, Risques & Santé, vol. 5, no 4, juil.-août 2006.

KIM (S.), CHO (J.), KIM IN (S.), VANDERFORD (B.J.) et SNYDER (S.A.). – Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Research, 41, p. 1013-1021 (2007).

Legrini O., Oliveros E., Braun A.M., Photochemical processes for water treatment, Chem. Rev. 93 (1993) 671-698.

LIN S.H. et C.C. LO (1997). Fenton process for treatment of desizing wastewater. Water Res., 31, 2050-2056.

Malato, S. (1999). Solar photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water.Editorial CIEMAT, Madrid, Spain.

Manvendra, Patel., Rajesh, Kumar., Kamal, Kishor., Todd, E., Mlsna., Charles, U., Pittman., Dinesh, Mohan. (2019). Pharmaceuticals of Emerging Concern in Aquatic Systems:

Chemistry, Occurrence, Effects, and Removal Methods.. Chemical Reviews, 119(6):3510-3673. doi: 10.1021/ACS.CHEMREV.8B00299

PAILLARD H. (1994). Étude de la minéralisation de la matière organique dissoute en milieu aqueux dilué par ozonation, oxydation avancée O3/H2O2 et ozonation catalytique hétérogène. Thèse de Doctorat de l'université de Poitiers, Poitiers, France, 224 p.

PAILLARD H., R. BRUNET et M. DORÉ (1988). Conditions optimales d'application du système oxydant ozone-peroxyde d'hydrogène. Water Res., 22, 91-103.

Pépin. J.M. Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement. Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement. *Sherbrooke*, Québec, Canada. (2006).

Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., " Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode", Appl. Catal. B: Environ., (2008), V.83, 140-149.

POMATI (F.), NETTING (A.G.), CALAMARI (D.) et NEILAN (B.A.). – Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of Synechocystis sp. and Lemna minor. Aquat. Toxicol., 67, p. 387-396 (2004).

Qiang, Z, Chang, J.H., Huang, C.P., "Electrochemical regeneration of Fe2+ in Fenton oxidation processes". Water Res., (2003), V.37, 1308-1319.

Rivas, J.F., Beltran, J.F., Gimeno, O., and Frades, J., "Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent", J. Agric. Food Chem., (2001), V. 49, 1873- 1880.

Safarzadeh-Amiri A, Bolton R.J and Cater R.S. Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water.. Solar Energy. 1996,, Vol. V. 56, 439-443

TIXIER (C.), SINGER (H.P.), OELLERS (S.) et MÜLLER (S.R.). – Occurrence and Fate of Carbamazepine, Clofibric Acid, Diclofenac, Ibuprofen, Ketoprofen, and Naproxen in Surface Waters. Environ. Sci. Technol., 37, p. 1061-1068 (2003).

Venkatadri R., Peters R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis, Hazard. Waste Hazard. Mater. 10 (1993) 107-131

Xiang, Li., Xianyi, Gan. (2022). Photo-Fenton degradation of multiple pharmaceuticals at low concentrations via Cu-doped-Graphitic carbon nitride (g-C3N4) under simulated solar irradiation at a wide pH range. Journal of environmental chemical engineering, 10(5):108290-108290. doi: 10.1016/j.jece.2022.108290

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G. & Blais, J.-F. (2009). Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, *22*(4), 535–564. https://doi.org/10.7202/038330ar.