

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة

Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



Mémoire de fin d'étude

En vue de l'obtention d'un diplôme de *Master en Chimie*

Spécialité : Chimie Pharmaceutique

Thème :

**Traitement photocatalytique des substances pharmaceutique émergentes –
Etude cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation et désactivation
antibiotique de l'amoxicilline**

Devant le jury composé de :

Examinatrice 1 : ITATAHINE Asmaa

Examinatrice 2 : HARICHANE Alya

Encadreur : BOUHOUF Loubna

Co-encadreur : SAHMI Abdelaziz

Présenté par :

- BELHADJ LARBI RATIBA
- BAHRIA OM L'KHAIRE

Année Universitaire : 2019/2020

Dédicaces

Je dédie cette thèse à ?

A ma très chère mère

Affable, honorable, aimable : Tu représentes pour moi le symbole de la bonté par excellence, la source de tendresse et l'exemple du dévouement qui n'a pas cessé de m'encourager et de prier pour moi.

Ta prière et la bénédiction m'ont été d'un grand secours pour mener à bien mes études.

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Tu as fait plus qu'une mère puisse faire pour que ses enfants suivent le bon chemin dans leur vie et leurs études.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour, Puise Dieu, le tout Puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous.

Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

Ce travail est le fruit de tes sacrifices que tu as consentis pour mon éducation et ma formation.

A mon frère Djamel et sa femme Amina, et leurs petite fille;

A mon frère Kamel et sa femme Naserine;

A mon frère Hakime et s'épouse Marwa;

A mes très chères petites frères Hamza, Younas;

A mes belles sœurs Amina, Fatima et son mari et leurs enfants;

A toute ma famille, source des pour et motivation;

A ma chère binôme <<Ratiba >> et toute sa famille;

A mes amis Wiame, Salma, Asmaa, Aya, Hafida, Fatima, Ouda, Au nom de l'amitié qui nous réant; A tous ceux qui sont chère; A mes chers collègues d'étude.

✓ **BAHRIA Om L'khair**

Dédicaces

*A l'homme de ma vie, mon exemple éternel, mon soutien moral et source de joie et de bonheur, celui qui s'est toujours sacrifié pour me voir réussir, que dieu te garde dans son vaste paradis, à toi **mon père**.*

*A la lumière de mes jours, la source de mes efforts, la flamme de mon cœur, ma vie et mon bonheur ; **maman** j'adore.*

*A vous **mes frères** : Azzedine et Mounsif et **sœurs** : Asya, Hafida, Fatima et Khawla qui m'avez toujours soutenu et encouragé durant ces années d'études.*

*A Toute **ma famille**; Aucun langage ne saurait exprimer mon respect et ma considération pour votre soutien et encouragements, Je vous dédie ce travail en reconnaissance de l'amour que vous m'offrez quotidiennement et votre bonté exceptionnelle, que Dieu le tout Puissant vous garde et vous procure santé et bonheur.*

*A **mes amies** Hizia, Hanane, Ouda, Karima, Wiwi et Salma, Asmaa et Aya, Ouda T, Nessrine, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées, vous êtres pour moi des sœurs et des amies sur qui je peux compter, en témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble , je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.*

✓ **Belhadj Larbi Ratiba**

Remerciements

Tout d'abord, je remercie Dieu, le Généreux qui a enseigné à l'homme ce qu'il ne savait pas et aussi de m'avoir donné la force afin d'accomplir ce travail.

Ma profonde gratitude est exprimée à mes promoteurs Mlle BOUHOUF Loubna et Mr SAHMI Abdelaziz, qui m'ont fait l'honneur de diriger ce travail et m'ont guidé tout au long de sa réalisation, ainsi que pour la qualité de leur encadrement leur disponibilité, leur conseils et leur gentillesse.

Je voudrais également remercier l'honorable jury d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Enfin, mes remerciements s'adressent à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loins à la réalisation de ce travail.

ملخص

في السنوات الأخيرة، تم اعتبار المضادات الحيوية من الملوثات الناشئة بسبب استمرار إمدادها وثباتها في النظام البيئي المائي، حتى عند التركيزات المنخفضة. تم اكتشافها في المصفوفات البيئية حول العالم، مما يشير إلى عدم كفاءة إزالتها من المياه ومياه الصرف بواسطة طرق المعالجة التقليدية. لتجنب هذا التلوث، تمت دراسة العديد من عمليات التحلل / التخلص من المضادات الحيوية. والجدير بالذكر أن التحفيز الضوئي غير المتجانس قد برز كتقنية جديدة فعالة وقوية ونظيفة وآمنة لإزالة التلوث لمعالجة الملوثات العضوية وتحويل المواد الكيميائية الخطرة إلى أشكال مختلفة. تتأثر هذه الظاهرة بشدة بظروف التفاعل مثل درجة حرارة التفاعل، ودرجة الحموضة، وشدة الضوء وطول الموجة، وتركيز الملوثات، وكمية المحفز الضوئي، والرطوبة النسبية (RH) و معلمات أخرى.

الكلمات المفتاحية: مضاد حيوي؛ أموكسيسيلين؛ النظام البيئي المائي؛ إزالة؛ التحفيز الضوئي.

Résumé

Au cours des dernières années, les antibiotiques ont été considérés comme des polluants émergents en raison de leur apport continu et de leur persistance dans l'écosystème aquatique, même à de faibles concentrations. Ils ont été détectés dans le monde entier dans des matrices environnementales, indiquant leur élimination inefficace de l'eau et des eaux usées par des méthodes de traitement conventionnelles. Pour éviter cette contamination, plusieurs procédés de dégradation / élimination des antibiotiques ont été étudiés. Notamment, la photocatalyse hétérogène est apparue comme une nouvelle technologie de décontamination efficace, puissante, propre et sûre pour le traitement des polluants organiques et la transformation de produits chimiques dangereux sous différentes formes. Ce phénomène est fortement influencé par les conditions de réaction telles que la température de réaction, le pH, l'intensité lumineuse et la longueur d'onde, la concentration de polluants, la quantité de photocatalyseur, l'humidité relative (HR) et d'autres paramètres.

Les mots clés : Antibiotique; Amoxicilline; Ecosystème aquatique; Elimination; Photocatalyse.

Abstract

Over the past few years, antibiotics have been considered emerging pollutants due to their continuous input and persistence in the aquatic ecosystem even at low concentrations. They have been detected worldwide in environmental matrices, indicating their ineffective removal from water and wastewater using conventional treatment methods. To prevent this contamination, several processes to degrade/ remove antibiotics have been studied. Notably, heterogeneous photocatalysis has emerged as a new effective, powerful, clean, and safe decontamination technology for the treatment of organic pollutants and the transformation of hazardous chemicals into different forms. This phenomenon is strongly influenced by reaction conditions such as temperature of reaction, pH, light intensity and wavelength, pollutant concentration, photocatalyst quantity, relative humidity (RH), and other parameters.

Keywords: Antibiotic; Amoxicillin; Aquatic ecosystem; Elimination; Photocatalysis.

Table de Matière

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Introduction générale.....1

Chapitre 1: les rejets pharmaceutiques

I.1. Introduction3

I.2. Généralités sur les produits pharmaceutiques3

I.2.1. Définition les produits pharmaceutiques.....3

I.2.2. Les différentes classes thérapeutique.....3

I.2.3. Consommation mondiale et algérienne des produits pharmaceutiques.....5

I.2.3.1. La consommation mondiale.....5

I.2.3.2. La Consommation algérienne.....5

I.3. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....6

I.3.1. Présence dans l'environnement.....6

I.3.2. Origine dans l'environnement.....7

I.3.3. Devenir des composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration.....8

I.4. Risque et impact sur l'environnement.....10

I.4.1. Les risques pour l'environnement.....10

I.4.1.1. Les risques pour l'environnement selon les classes thérapeutiques...11

I.4.2. Les risques pour l'homme.....	11
I.4.3. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres.....	12
I.5. Le produit pharmaceutique étudié.....	13
I.5.1. Généralités sur les antibiotiques.....	13
I.5.2. Amoxicilline.....	14
I.6. Conclusion.....	16

Chapitre2 : les procédés de traitement

II.1. Introduction	17
II.2. Procédés classiques.....	17
II.2.1. Procédés biologiques.....	17
II.2.2. Procédés physico-chimiques.....	17
II.2.2.1. Coagulation et floculation.....	17
II.2.2.2. Electrocoagulation	19
II.2.2.3. Osmose Inverse.....	20
II.2.2.4. Adsorption.....	22
II.2.3. L'incinération.....	24
II.2.4. Comparaison ces procédés	24
II.3. Procédés d'oxydation Avancée (POAs)	25
II.3.1. Procédés d'oxydation en phase homogène.....	26
II.3.1.1. Photolyse directe.....	26

II.3.1.2. Photolyse de l’ozone.....	27
II.3.1.3. Procédés Fenton.....	27
II.3.2. Procédés d’oxydation en phase hétérogène.....	28
II.3.2.1. Photocatalyse hétérogène	28
II.3.2.1.1. Principe de la photocatalyse hétérogène.....	28
II.3.2.1.2. Mécanisme réactionnel photocatalytique.....	29
II.3.2.1.3. Paramètres d’influence de la réaction photocatalyse.....	31
II.4. Conclusion.....	33

Chapitre 3 : les Travaux Antérieurs

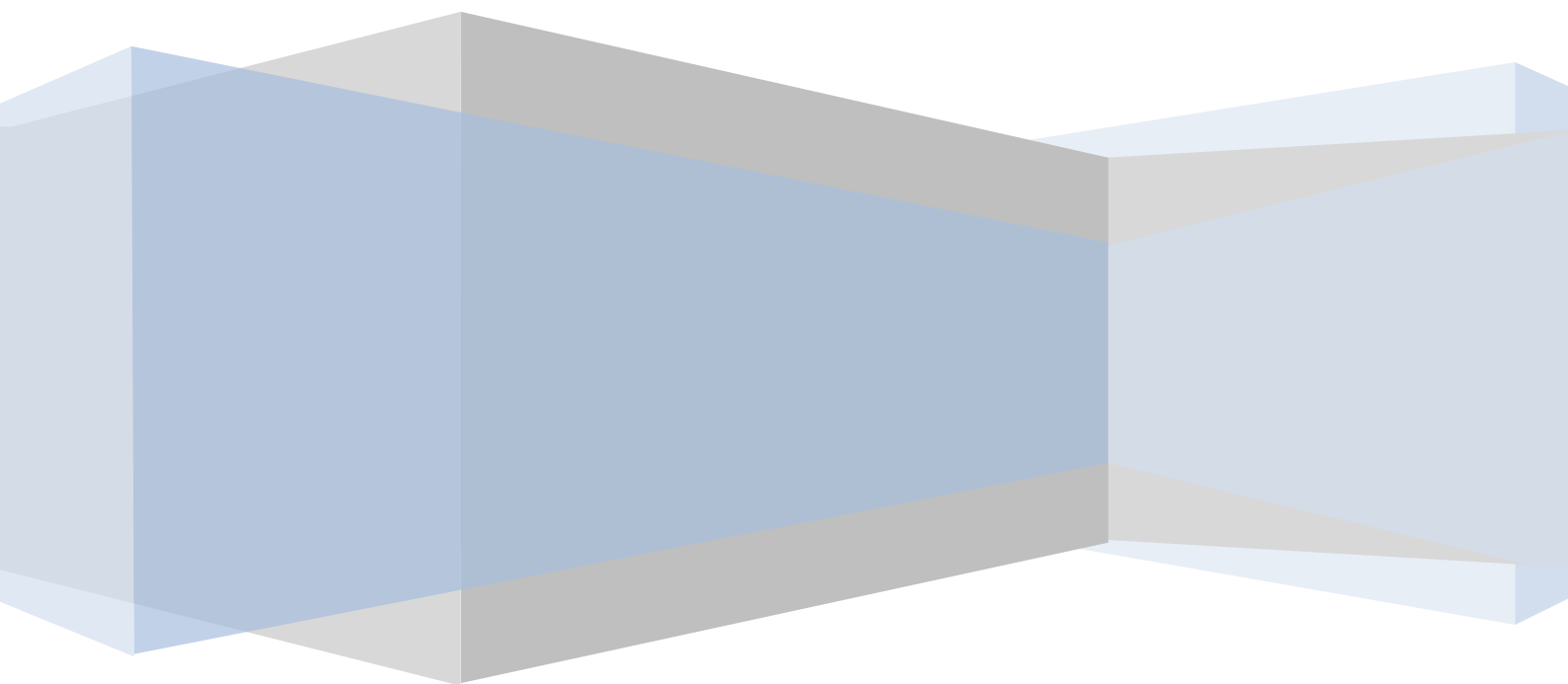
III.1. Etude des travaux antérieurs sur l’élimination de l’amoxicilline.....	34
III.1. Conclusion.....	43
Conclusion générale.....	44
Références bibliographies.....	46

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des Abréviations

INTRODUCTION GENERALE



Introduction générale

L'industrialisation au cours du siècle dernier a provoqué l'apparition de plusieurs polluants dans l'environnement, notamment des produits pharmaceutiques comme les hormones, les dérivés hormonaux, les composants phénoliques, les antibiotiques, les cosmétiques, etc., qui peuvent provoquer une contamination des êtres vivants [1]. Ainsi, leur présence dans l'environnement a été signalée comme un risque émergent pour l'environnement biotique [2]. Parmi ces produits pharmaceutiques, certains antibiotiques peuvent être cancérigènes et mutagènes, ils sont responsables de la pollution de la faune aquatique et présentent un risque pour la santé humaine, même à faible concentration [3,4]. La majorité de ces antibiotiques n'est pas éliminée par les procédés de traitement de l'eau, devenant un problème sérieux pour les agences environnementales des pays industrialisés [5].

L'amoxicilline (AMX) est l'un des antibiotiques prescrits et appartient à une pénicilline semi-synthétique due à la présence d'un anneau bêta-lactame, largement utilisée et issue de l'industrie pharmaceutique, de l'excrétion d'effluents humains et mobiliers, et des industries de fabrication de médicaments [6]. Les bêta-lactamines représentent 65% du marché mondial total des antibiotiques [7]. Au cours des dernières décennies, plusieurs études ont été réalisées pour la surveillance d'AMX qui a signalé la présence de concentrations d'AMX remarquables dans les ressources en eau. L'augmentation des concentrations d'AMX dans les milieux aquatiques, même à leurs faibles concentrations, a conduit à une augmentation de la résistance bactérienne aux antibiotiques [8].

Plusieurs procédés physiques, chimiques et biologiques ont été développés pour éliminer ou détruire ces polluants, tels que les procédés classiques, la coagulation et la floculation, l'adsorption, le traitement biologique, la séparation membranaire...etc. Cependant, de nombreux types de polluants toxiques graves tels que les antibiotiques sont résistants aux traitements classiques et le taux de dégradation est très faible. Ainsi que, les procédés d'adsorption suffisent de transférer la forme du polluant de l'eau à l'état solide sans le détruire.

La recherche dans le domaine de traitement des eaux s'est fortement développée ces dernières décennies grâce aux procédés d'oxydation avancée (POA) qui ont été utilisés non seulement pour réduire la pollution pharmaceutique dans les eaux, mais aussi pour dégrader complètement (minéraliser) les polluants en produits bénins tels que H₂O et CO₂ [9]. Le mécanisme principal des processus d'oxydation avancés est basé sur la production de radicaux

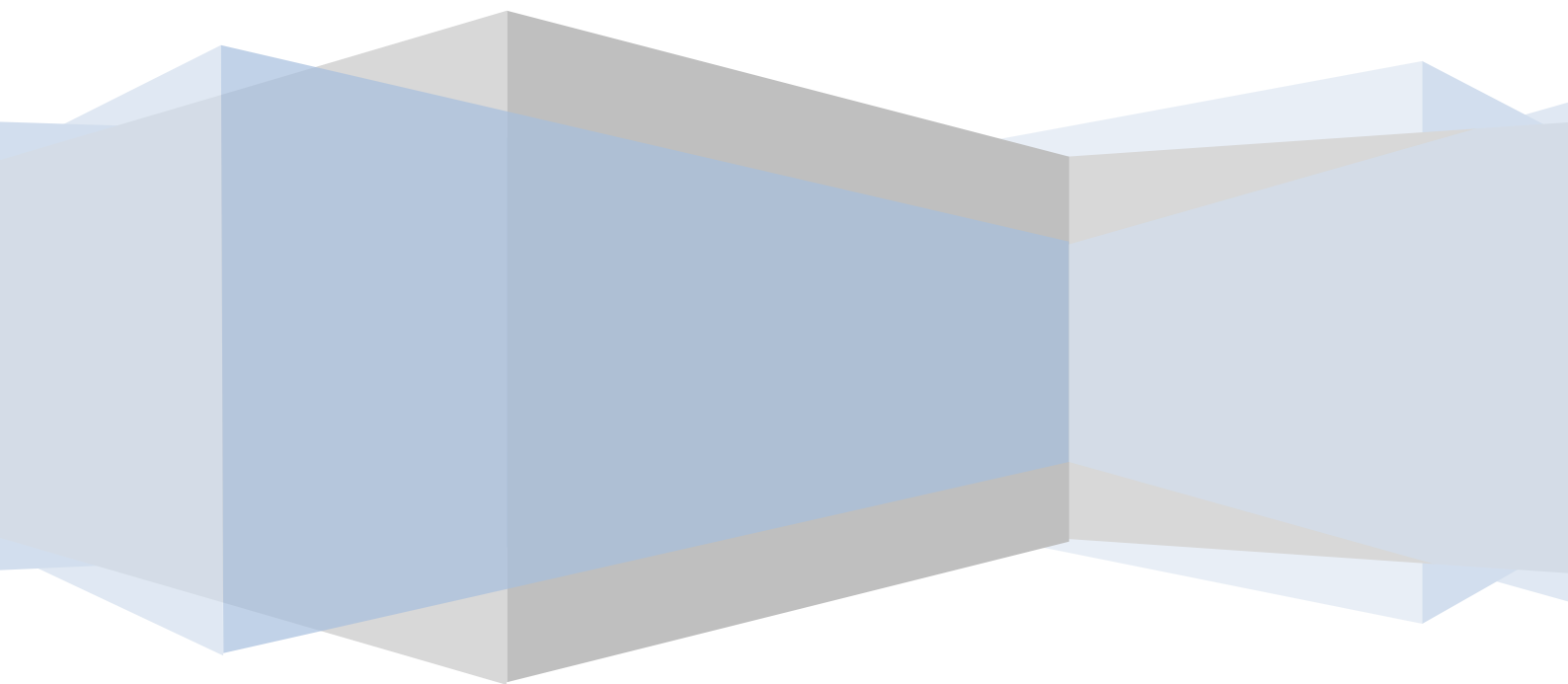
tels que les radicaux hydroxyles ($^{\circ}\text{OH}$) [10,11]. Les procédés d'oxydation avancés les plus courants sont la photocatalyse, l'électrolyse, l'ozonation, les réactions de Fenton, les ultrasons et l'oxydation catalytique à l'air humide. Le processus de photocatalyse, une méthode efficace et économique pour décomposer les polluants organiques, a pu minéraliser complètement les polluants organiques pour former des produits inoffensifs en utilisant uniquement l'oxygène atmosphérique comme composé chimique dans des conditions ambiantes [12,13]. C'est donc aussi une méthode non toxique, non énergivore et respectueuse de l'environnement pour éliminer les polluants dangereux. La technique de photocatalyse est basée sur la réaction entre les polluants organiques et les puissants agents oxydants et réducteurs (h^+ et e^-) générés par les UV ou la lumière visible à la surface des photocatalyseurs [14].

Ce manuscrit débute par une étude bibliographique sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques et plus particulièrement l'amoxicilline, suivie par un deuxième chapitre qui représente quelques techniques d'élimination de composés organiques présents dans les eaux; les procédés d'oxydation avancée en général et la photocatalyse en particulier.

La dernière partie de ce mémoire est consacrée à l'étude des travaux antérieurs sur l'élimination d'un antibiotique amoxicilline. Et enfin, nous avons terminé le manuscrit par une conclusion générale.

Chapitre I

Les Rejets Pharmaceutiques



I.1. Introduction

Chaque année, plusieurs milliers de tonnes de composés pharmaceutiques à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent. Ces molécules, dont l'Amoxicilline : médicament antibiotique, se retrouvent dans les eaux de surface, ainsi à la surface du sol, et par la suite dans les eaux potables.

I.2. Généralités sur les produits pharmaceutiques

I.2.1. Définition

Les produits pharmaceutiques est une toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales. Elles sont issues soit de la synthèse chimique ou biochimique soit de l'extraction à partir des plantes [15]. Ces substances appartiennent à une variété de groupes thérapeutiques : les antibiotiques, les analgésiques, les hypolipémiants, les bêtabloquants, les produits de contraste à usage radiologique et les œstrogènes synthétiques. Elles sont classées selon [16] :

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Les médicaments existent sous plusieurs formes (comprimé, ampoule, suppositoire, pommade ou sirop). Ils peuvent être administrés par plusieurs voies (orale, injection, voie rectale ou cutanée). Certains médicaments nécessitent une prescription médicale pour être délivrés, notamment en raison de leurs effets secondaires, de leur toxicité ou de leurs propriétés additives [17].

I.2.2. Les différentes classes thérapeutiques

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont [18] : le mode d'action, l'origine, la nature chimique, la modalité d'action et le spectre d'action.

CHAPITRE 1 : LES REJETS PHARMACEUTIQUES

Pour la classification, selon la catégorie thérapeutique, on distingue généralement : les antibiotiques (des antimicrobiens ayant une activité bactéricide), les analgésiques (qui traitent la douleur), les antidépresseurs (agissant contre la dépression), les stéroïdes (des hormones) etc.. [17]. Dans le Tableau I.1, on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe.

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments [19,20].

Groupe	Sous-groupe	Exemples
Antibiotique	Pénicilline	Amoxicilline
		Ampicilline
		Oxacilline
	Céphalosporine	Cefalexine
		Cefexime
		Cefaclor
	Quinolone	Ciprofloxacine
		Norfloxacine
		ofloxacin
	Sulfonamide	Sulfamétazine
sulfaméthizole		
Cardio-Vasculaire	β-bloquants	Atenolol
		Bisoprolol
		Carazolo
	Inhibiteur classique	Amlodipine
Nifédipine		
Système nerveux	Antiépileptiques	Carbamazépine
	Analgésiques	Cordéine Tramadol
Système gastro-intestinale	Antiacide	Omeprazol
		Ranitidine
Urologie-Néphrologie	Antispasmodique	Phloroglucinol
		Diurétique
Gynécologie-Obstétrique	Estrogène	Estradiol
	Endométriose	Chlormadinone

Pneumologie	Bronchodilatateur	Salbutamole
		Terbutaline
	Antitussif	Oxomémazine
		Prométhazine

I.2.3. Consommation mondiale et algérienne des produits pharmaceutiques

I.2.3.1. La consommation mondiale

Les pays industrialisés sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques, l'Amérique du Nord, le Japon et l'Europe qui constituent 15% de la population mondiale représentent environ 80% du marché [20].

Le projet KNAPPE fournit une estimation de la consommation globale des médicaments humains dans le monde et l'évalue à 100 000 tonnes/an, soit environ 15 g par personne et par an. Au-delà de ces chiffres très généraux, il faut distinguer la part importante de médicaments consommés dans les pays industrialisés où il est plus que raisonnable d'estimer une consommation comprise entre 50 et 150 g par personne /an [21].

Au niveau mondial, le marché du médicament humain est en croissance régulière. En terme de chiffre d'affaire, le marché mondial en 2014 a atteint 981,1 milliards de dollars américain (US\$) pour les médicaments humains et 23,9 (US\$) pour les médicaments vétérinaires [20].

Les produits délivrés sous prescription médicale représentent environ 10 % de la quantité totale, les 90 % restants étant constitués par les médicaments en vente libre, avec une part importante d'analgésiques tels que l'ibuprofène et le paracétamol. Les analgésiques, les anti-inflammatoires, les antibiotiques, les antidiabétiques, les antiépileptiques, les bêtabloquants et les diurétiques font partie des classes thérapeutiques les plus largement utilisées [20,21].

I.2.3.2. La consommation algérienne

En Algérie, la consommation du médicament occupe une place de plus en plus importante dans les soins de santé, ainsi que les dépenses consacrées à leur achat connaissent une croissance rapide. De 1990 à 2013, la consommation de médicaments a connu une tendance haussière, elle représente 375 millions de Dollars en 1990, ce montant a été multiplié par 7,73 en 23 ans, pour atteindre 2900 millions de Dollars en 2013. Cette augmentation est expliquée, entre autre par extension de l'offre publique et privée de soins ; la généralisation de la couverture sociale, ainsi qu'à l'automédication [22].

CHAPITRE 1 : LES REJETS PHARMACEUTIQUES

La consommation pharmaceutique par habitant a progressé de 393,33% entre 1990 et 2013 en passant de 15 à 74 dollar USD. Cette hausse est due principalement à la médicalisation croissante des problèmes de santé ainsi qu'à la transition sanitaire [22].

I.3. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

I.3.1. Présence dans l'environnement

Ces dernières années, une attention scientifique a été particulièrement consacrée à la présence de composés pharmaceutiques dans l'environnement. Ce qui a abouti à un nombre croissant de publications 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 [23,24], l'eau potable [25] et l'eau de mer. Carbamazépine (2 ng.L^{-1}), propylphénazone ($0,6 \text{ ng.L}^{-1}$) et l'acide clofibrique ($7,8 \text{ ng.L}^{-1}$) ont été mesurés en mer du Nord [26,27].

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au micro grammes par litre dans diverses matrices environnementales [24,27], incluant une grande variété de composés: régulateurs de lipides, hormones, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptique... et. Le Tableau I.2 rassemble quelques données de littérature de la présence des produits pharmaceutiques dans les eaux superficielles.

Tableau I.2 : Présence des médicaments dans les eaux superficielles [28].

Groupe thérapeutique	Médicaments	Concentration ($\mu\text{g/L}$)	Références
Antibiotiques	Sulfaméthoxazole	0,05 – 0,239	[29]
	Triméthoprime	0,013 – 0,3	[30]
	Erythromycine	0,1 – 1,7	[31]
Anti inflammatoires	Ibuprofène	0,08 – 0,22	[32]
	Kétoprofène	0,01 – 0,07	
	Diclofénac	0,002 – 0,069	[33]
Analgésiques	Paracétamol	0,11	[31]
	Codéine	0,2 – 1,0	[30]
Antidépresseur	Fluoxétine	0,012	[30]
Bêta bloquants	Propranolol	0,01 – 0,215	[29]
Antixiolytique	Diazépam	0,06	[34]

I.3.2. Origine dans l'environnement

D'après le rapport de l'Académie Nationale Française de Pharmacie (2008), les principales sources des produits pharmaceutiques dans l'environnement peuvent être distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréments humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement, et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique [35]. On retrouve, parmi les sources diffuses:

- ❖ le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés [36],
- ❖ l'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive, des médicaments consommés par les hommes et les animaux [36, 37], et parmi, les sources ponctuelles:
 - le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines [36],
 - l'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc...),
 - la dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture [37],
 - la dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture [38].

Les médicaments une fois consommés par les patients (homme et animaux) sont rejetés dans l'environnement. Leur devenir et leur action présentent des caractéristiques qui leur confèrent un caractère un peu particulier au sein de l'ensemble des xénobiotiques qui peuplent les différents milieux [39].

Les effluents hospitaliers sont des sources importantes de substances pharmaceutiques dans les eaux usées. Ils sont plus concentrés que les effluents urbains et plus nocifs dans les cours d'eau. En effet, la concentration en antibiotiques dans les effluents hospitaliers est de 4 à 100 fois plus élevée que dans les effluents municipaux [40]. Il a été trouvé que les produits pharmaceutiques provenant des hôpitaux de Pays-Bas représentaient en moyenne 20% de la quantité totale présente dans l'environnement [41]. En termes de volume, les effluents hospitaliers sont beaucoup moins importants.

Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage. Les produits pharmaceutiques excrétés par les bêtes dans les champs d'élevage gagnent le sol par la matière fécale et les urines puis s'introduisent dans les eaux de surfaces et souterraines via le ruissellement et l'infiltration de l'eau [28].

I.3.3. Devenir des composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration

Les stations d'épuration sont destinées à traiter les eaux usées produites par les activités domestiques et industrielles. Plusieurs équipes de recherche ont étudié l'élimination des produits pharmaceutiques au cours du traitement des eaux usées pour évaluer l'efficacité de réduction de ces substances. Les résidus de produits pharmaceutiques, présents dans les réseaux d'eaux usées domestique, sont traités dans les stations d'épuration ou ils sont partiellement éliminés. En plus des composés pharmaceutiques, on peut retrouver des produits de dégradation issus des processus de transformation métabolique. Ces métabolites sont généralement plus hydrosolubles et plus polaires, donc plus facilement excrétables par l'organisme. La conjugaison est un processus de biotransformation qui consiste à associer le composé parent à des entités fortement hydrosolubles et ainsi en faciliter l'excrétion. Ces métabolites conjugués peuvent être hydrolysés lors de l'étape de traitement biologique pour donner à nouveau naissance au composé actif [42,43].

Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques et de leurs métabolites dans les stations d'épuration est fonction des caractéristiques de traitement (procédés, temps de rétention dans la station, nature des influents) et des propriétés physico-chimiques des molécules [42,44].

Les molécules sont éliminées selon leurs propriétés:

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO₂, H₂O et en sels inorganiques,
- Les composés comme le bézafibrate s'adsorbent dans les boues,
- Les composés comme l'Ibuprofène et le phénobarbital se retrouvent dans les effluents et les eaux de surface.

La Figure I.1 résumé, ces principales voies de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques.

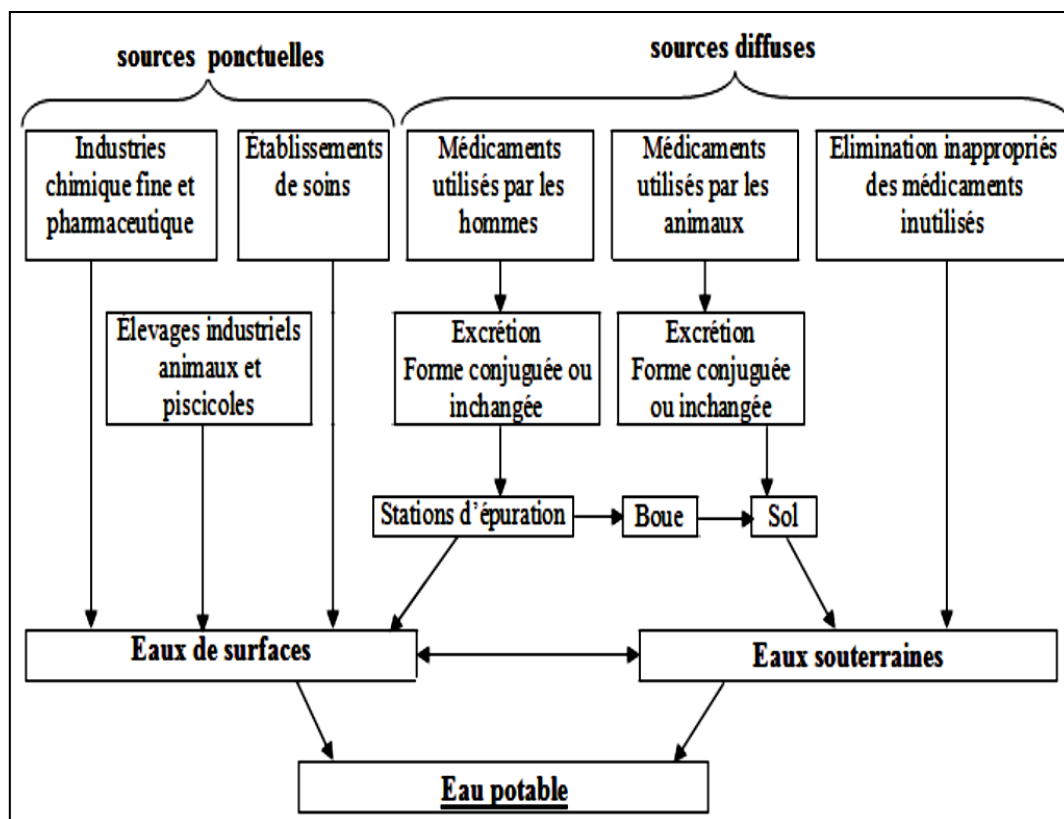


Figure I.1: Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques [38].

La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement met en évidence que les composés pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les STEP et dans l'environnement [45]. Effectivement, des études montrent que plusieurs d'entre eux provoquent la contamination des eaux réceptrices [46]. Ainsi, plusieurs études récentes ont conclu à la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans des eaux de surface, à des concentrations allant jusqu'à plusieurs $\mu\text{g/L}$ [47-50]. Les composés les plus fréquemment détectés dans les STEP sont les antibiotiques, antiépileptiques, produits de contraste, bêta-bloquants et tranquillisants. Le tableau I.3 présente les concentrations à l'entrée et à la sortie dans différentes stations d'épuration ainsi que les rendements maximale d'élimination.

CHAPITRE 1 : LES REJETS PHARMACEUTIQUES

Tableau I.3: Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration.

Composés	Entrée	Sortie	Elimination maximale (%)	Références
Aspirine	3,2	0,6	81	[51]
Naproxène	44,7	12,5	40 - 100	[52]
	0,95	0,27	71	[53]
Diclofénac	3,0	2,5	17	[54]
	2,8	1,9	23	[53]
Ibuprofène	3	/	96	[55]
	38,7	4	> 90	[52]
Paracétamol	6,9	0	100	[56]
Carbamazépine	0,7	0,7	< 10	[52]
	2,26	2,1	7	[51]
Ciprofloxacine	0,427	0,071	83	[57]

Il faut remarquer que les concentrations détectées dans les effluents, voire dans les milieux naturels, dépendent non seulement des caractéristiques et des performances de traitement des STEP, mais également des habitudes de consommation variables selon le pays.

I.4. Risque et impact sur l'environnement

I.4.1. Les risques pour l'environnement

Les produits pharmaceutiques qui ne peuvent être dégradés et atténués naturellement, vont s'accumuler dans l'environnement et conduire à des effets potentiels sur des organismes non visés ou même l'homme. Certains organismes tels que les poissons, les algues, les moules sont particulièrement affectés par les quantités élevées de produits pharmaceutiques et ainsi causer des perturbations écologiques [58].

L'évaluation quantitative des risques peut être réalisée par une démarche, commune à l'écotoxicologie et à la toxicologie, non spécifique des médicaments et conventionnellement structurée en quatre étapes complémentaires depuis sa formalisation en 1983 par la National Academy of Science des Etats-Unis [59] :

- ❖ L'identification des dangers qui consiste à répertorier les substances présentes dans l'environnement et leurs dangers associés;
- ❖ L'étude de la relation dose-réponse permettant de préciser le lien entre la dose de la substance et l'occurrence d'un effet néfaste dans la population étudiée;

- ❖ L'estimation de l'exposition des populations qui conduit à déterminer la dose de polluant qui arrive au contact ou qui pénètre dans un organisme.

I.4.1.1. Les risques pour l'environnement selon les classes thérapeutiques

- **Les Anti –inflammatoires** : les AINS comme le Diclofénac, L'ibuprofène, le Naproxénetoprofène ou le kétoprofène sont considéré comme très toxiques pour les bactéries et toxiques pour les invertébrés et les algues [60].
- **Les antibiotiques** : les ATB sont essentiels à la préservation de la santé humaine d'un côté, et l'augmentation de la croissance des animaux de l'autre. Cependant ces dernières années, ils deviennent menaçants quant à leur implication dans les perturbations de l'environnement. La présence d'antibiotiques dans l'environnement, peut donc, influencer les biomasses bactériennes des différents milieux que ce soit dans les eaux, les sols, les stations de traitement des eaux, ou les réseaux de distribution d'eau potable [61]. De là, des effets toxiques peuvent être observés dans les écosystèmes aquatiques et/ou terrestres [62], tels que les effets néfastes sur les bactéries nitrifiantes [62,63].
- **Les hormones** : Considères comme perturbateurs endocriniens, les Hormones Stéroïdes peuvent agir à des concentrations très faible, de l'ordre du ng/L, et induire des troubles de la reproduction chez diverses espèces de poissons et autres organismes aquatiques. Les Hormones présentés dans les eaux de surface proches des rejets de stations d'épuration urbains sont responsables de la féminisation de certaine espèces de poissons. A de très faibles concentrations, les hormones ont des effets toxiques sur le développement, la différenciation sexuelle, la production de vitellogénine et la reproduction de diverses espèces de poissons [64].

I.4.2. Les risques pour l'homme

Les principes actifs de médicaments appartiennent aux substances les mieux analysées de la toxicologie humaine. Dans le cadre de l'autorisation de médicaments, un principe actif ne sera pas seulement analysé sur son efficacité thérapeutique, mais aussi sur un grand nombre d'effets secondaires non souhaités. D'après l'avis unanime des experts, aujourd'hui, tout danger aigu est exclu pour la santé de voir apparaître de tels effets secondaires par la consommation d'eau potable polluée [65].

Parmi les classes les plus dangereuses, les dérivés hormonaux où les œstrogènes sont la clé de la vie reproductive de la femme depuis la puberté jusqu'à la ménopause. Selon Mc Lachlan et al., (2006) [66], les estrogènes provoquent l'apparition de la fibrose utérine et de l'endométriose. Christensen (1998) [67] a estimé par calcul, que de la dose journalière d'exposition humaine à la 17 β -estradiol au Danemark s'est avérée être de l'ordre de $1,37 \cdot 10^{-7}$ mg/kg de poids corporel / jour soit 44 ng par jour pour une personne de 70 kg.

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes sur l'être humain de façon directe et indirecte que ce soit dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés. Les bêta-lactamines tels que la pénicilline G entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Les tétracyclines peuvent causer l'apparition de taches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium [68]. Le danger principal lié aux antibiotiques est la résistance des bactéries pathogènes comme le montrent les travaux de Piddock (1996 et 1998) [69,70] sur la résistance aux quinolones.

I.4.3. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

La présence de molécules médicamenteuses dans l'environnement renvoie assez directement à la question des risques écologiques et/ou sanitaires encourus. Cette question est au centre de la majorité des publications actuelles, qu'il s'agisse de mieux comprendre les dangers, les déterminants de l'exposition, ou les relations dose-réponse; chacun concourant finalement à l'évaluation de ces risques [71]. L'évaluation quantitative des risques peut être réalisée par une démarche, commune à l'écotoxicologie et à la toxicologie, non spécifique des médicaments et conventionnellement structurée en quatre étapes complémentaires depuis sa formalisation en 1983 par la National Academy of Science des Etats-Unis [71,72] :

- ❖ L'identification des dangers qui consiste à répertorier les substances présentes dans l'environnement et leurs dangers associés;
- ❖ L'étude de la relation dose-réponse permettant de préciser le lien entre la dose de la substance et l'occurrence d'un effet néfaste dans la population étudiée;
- ❖ L'estimation de l'exposition des populations qui conduit à déterminer la dose de polluant qui arrive au contact ou qui pénètre dans un organisme.

Les produits pharmaceutiques, à la fois dans leur forme d'origine et sous forme de métabolites, sont généralement rejetés dans l'environnement à l'état de traces (de ng/L à μ g/L)

par les égouts classiques et les usines de traitement [73,74] et à partir des applications humaines et vétérinaires [75,76].

En outre, la présence d'antibiotique peut provoquer des perturbations dans le processus de traitement de l'eau, qui sont basés sur les activités bactériennes [77]. Les antibiotiques sont des contaminants dangereux pour l'environnement aquatique en raison de leurs effets néfastes sur la vie aquatique et les humains [78,79]. Un problème qui peut être créé par la présence d'antibiotique à des faibles concentrations dans le milieu est le développement de bactéries résistantes aux antibiotiques, ainsi l'utilisation croissante des antibiotiques tant en médecine humaine que vétérinaire a conduit à la sélection des souches de bactéries résistantes aux antibiotiques de plus en plus nombreuses. Les eaux superficielles seraient un milieu favorisant à la diffusion des bactéries et l'échange de leurs gènes de résistance aux antibiotiques entre différentes espèces (homme, animal) [78,80-81]. Ainsi leurs présence dans l'environnement pourraient changer l'écologie microbienne, augmenter la prolifération des pathogènes résistants aux antibiotiques, provoquer des effets toxiques sur les espèces aquatiques, des effets négatifs sur la santé humaine [82-84]. Certaines de ces substances peuvent être adsorbées dans les boues de STEP (Station de Traitement des Eaux Usées) [85], si ces boues sont épandues sur des sols agricoles, les substances indésirables peuvent également être entraînées par ruissellement vers les eaux de surface. En ce qui concerne les produits vétérinaires administrés à l'animal, ils sont rejetés dans l'environnement directement par les excréments des animaux ou indirectement par les effluents d'élevage [85,86].

I.5. Le produit pharmaceutique étudié

I.5.1. Généralités sur les antibiotiques

Les antibiotiques sont des substances chimiques, produites par des micro-organismes ou obtenues par synthèse chimique. Ils sont capables d'inhiber spécifique croissance de micro-organismes ou de les détruire [87]. Ils sont des substances anti bactériennes d'activité sélective et non toxique pour l'hôte. Ils ont un site d'actions bien définies et un mécanisme précis permettant leur utilisation dans le traitement de la majorité des infections [88].

Les antibiotiques peuvent être regroupés selon différents critères, tels que le mécanisme d'action ou la structure chimique [89]. Ils présentent un groupe divers de produits chimiques qui peut être divisé en plusieurs classes telles que les bêta-lactamines (Tableau I-4).

Tableau I.4 : Les principales classes d'antibiotiques [68,89].

Classe	Exemple
Bêta-lactamines	Amoxicilline
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Triméthoprim	Triméthoprim
Quinolones	Ciprofloxacine
Phénicol	Chloramphénicol
Macrolides	Tylosine
Tétracyclines	Doxycycline
Glycopeptide	Vancomycine



Figure I.2 : Les antibiotiques

I.5.2. Amoxicilline

La structure de l'amoxicilline comprend un cycle β -lactame et un cycle thiazolidine, commun à l'ensemble des pénicillines sa formule chimique brute est : $C_{16}H_{19}N_3O_5S, 3H_2O$. Il s'agit de l'acide (2S,5R,6R) 6 [[(2R) 2Amino 2(4 hydroxyphenyl) acetyl]amino] 3,3 diméthyl-7-oxo-4-thia-1-azabicyclo [3.2.0] heptane 2 carboxylique. Elle possède trois groupements ionisables : le groupement acide carboxylique COOH sur le cycle thiazolidine, le groupement hydroxyle OH du cycle para-hydroxyphényle et le groupement amine primaire sur la chaîne latérale du cycle β -lactame.

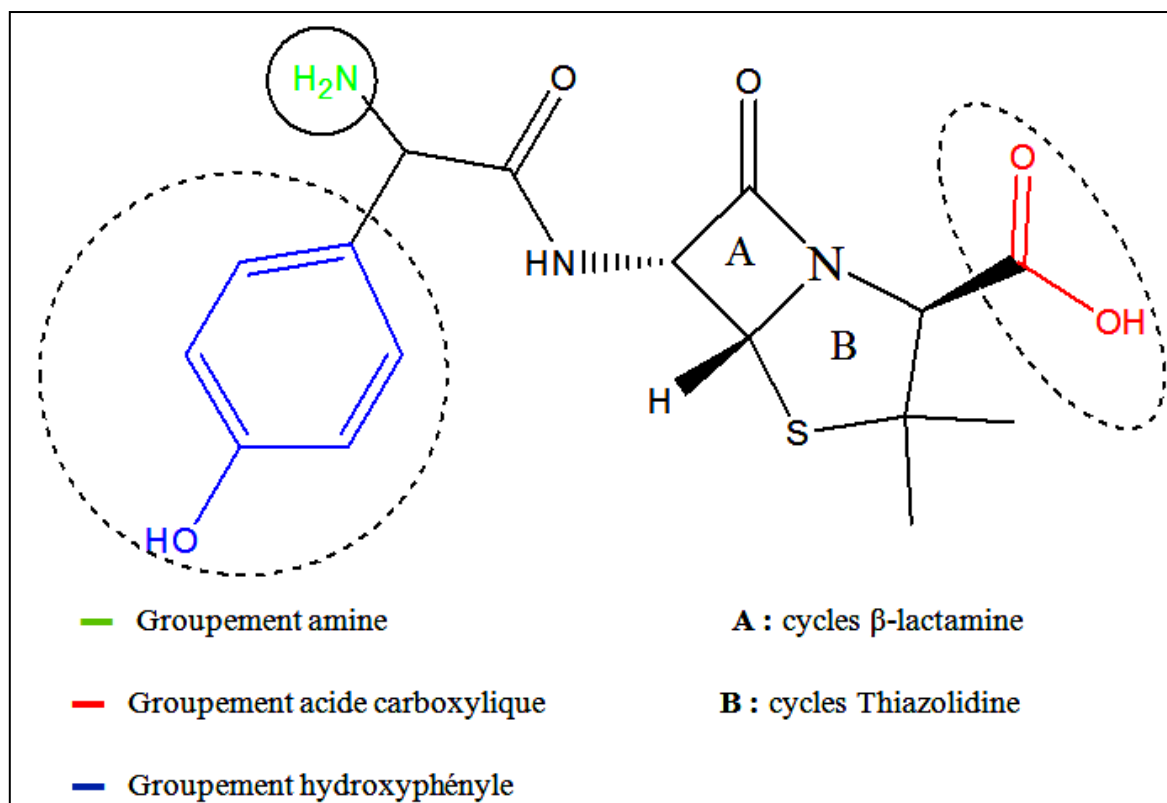


Figure I.3 : Structure semi-développée de l'amoxicilline.

L'amoxicilline est un antibiotique qui appartient à la famille des pénicillines. Ce médicaments s'est avéré efficace contre une large gamme d'infections causées par des bactéries à Gram positif et Gram négatif où il est utilisé pour le traitement et la prévention des infections respiratoires, gastro-intestinales, urinaires et bactériennes cutanées [28,90].

Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de l'Amoxicilline [73].

IUPAC Nome	α -amino-hydroxybenzylpenicillin
Synonymes	Amox; AMC; Amoxicilline trihydratée; Amoxicilline anhydre; Damoxicilline;p-hydroxyampinicine
Propriétés chimiques	
Formule brute	$C_{10}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire	365,40 g/mol
pKa	2,8

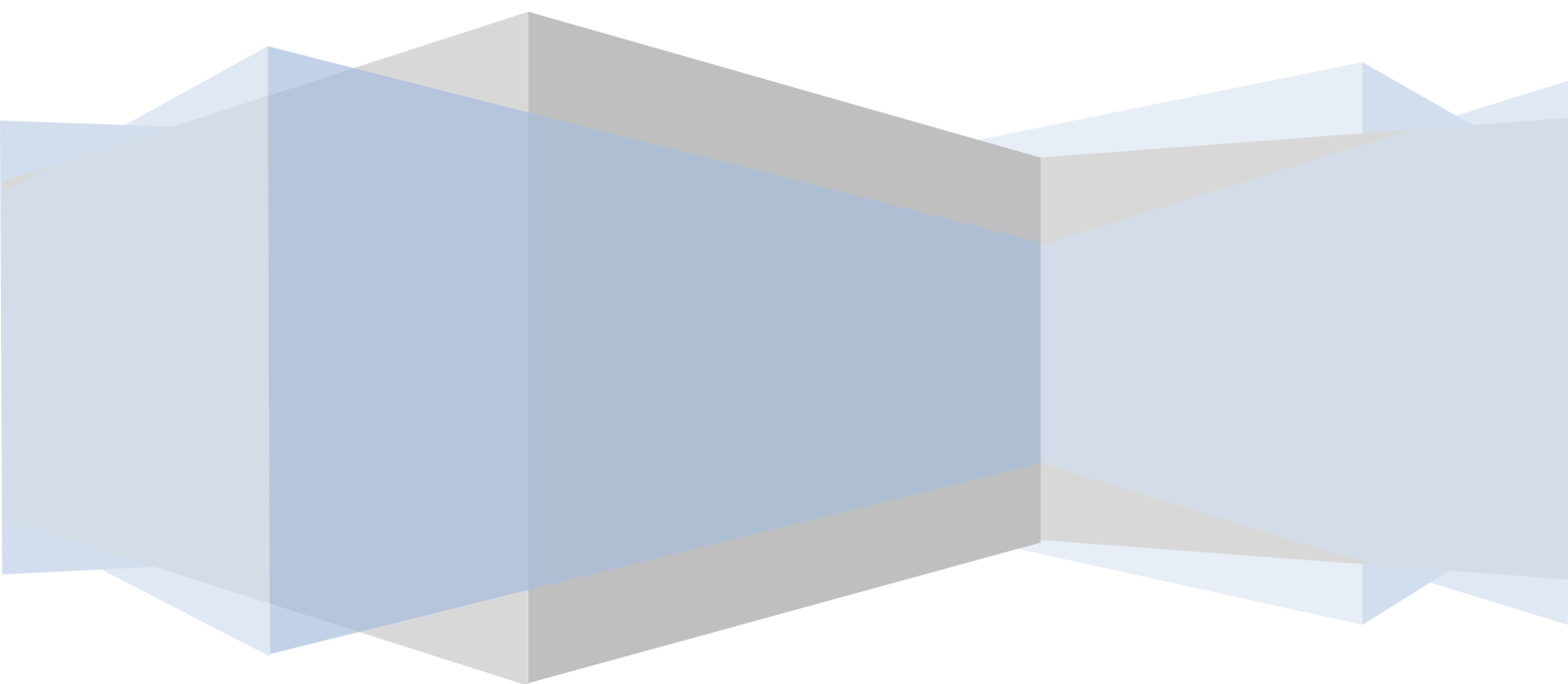
Propriétés physiques	
Point de fusion	194 °C
Point d'ébullition	743,2 °C à 760 mmHg
Point d'éclair	403,3 °C
Caractères	Poudre cristalline solide ou liquide blanche à cassé odeur de type pénicilline
Solubilité	3430 mg/L eau à 25 °C Peu soluble dans l'eau, très peu soluble dans l'éthanol à 96 %, pratiquement insoluble dans les huiles grasses.

I. 6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les médicaments (produits pharmaceutiques) plus précisément les antibiotiques, leurs présences dans l'écosystème aquatique et surtout leurs impacts environnementaux. Ces données mettent en évidence la nécessité de traiter ces contaminants.

Chapitre II

Les Procédés de Traitement



II.1. Introduction

La plupart des stations d'épuration ne sont pas conçues pour le traitement des eaux usées contenant des antibiotiques. Cependant, des solutions pratiques et économiques doivent être réalisées afin de réduire la quantité journalière de ces composés organiques versés dans la nature. Pour cela, la dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. Le traitement doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de polluants ou atteindre des concentrations très réduites dans les effluents liquides. Le choix de telle technique de traitement dépend de la concentration des polluants dans l'effluent et du coût du procédé.

II.2. Procédés classiques

II.2.1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [91-93]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

II.2.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les techniques d'adsorption, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

II.2.2.1. Coagulation et floculation

La coagulation/floculation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes, afin de diminuer, par exemple, les teneurs en DCO, DBO₅ et COT, ou encore la turbidité de l'eau. Il implique le plus souvent l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al(III) ou Fe(III)),

qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage de ces micro-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation (généralement de type anionique), en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocs formés [94].

La coagulation et la floculation sont des processus souvent indissociables. En effet, la coagulation, en diminuant les forces de répulsion entre les particules, favorise les collisions et la formation d'agrégats ; et la floculation, en permettant la croissance des agrégats accélère la séparation des phases (Figure II.1) [95].

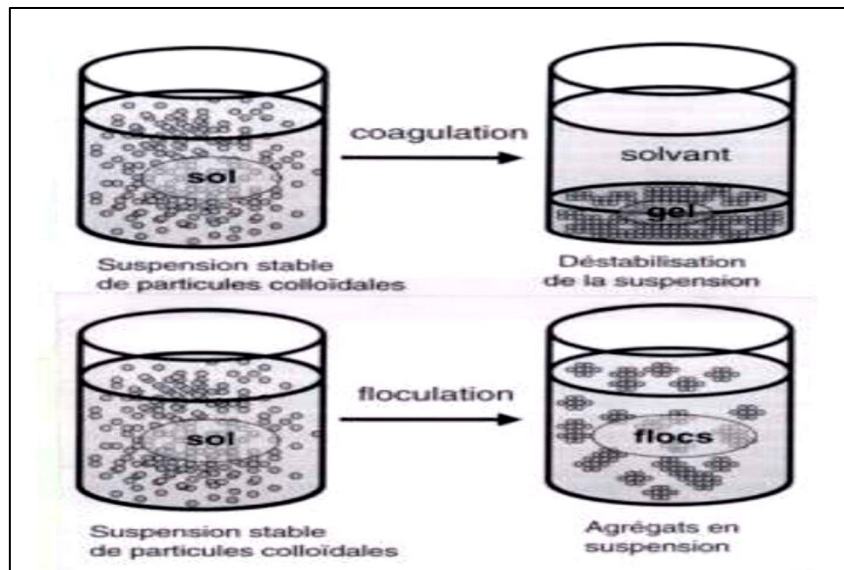


Figure II.1 : Phénomène de coagulation-floculation chimique [95].

La coagulation consiste dans la déstabilisation des particules en suspension par la neutralisation de leurs charges négatives. On utilise, pour ce faire, des réactifs chimiques nommés coagulants. Le type de coagulant et la dose ont une influence sur [96] :

- La bonne ou la mauvaise qualité de l'eau clarifiée,
- Le bon ou le mauvais fonctionnement de la floculation et de la filtration,
- Le coût d'exploitation.

Ce procédé présente certains inconvénients comme [97] :

- ❖ Puisqu'il y a plusieurs réactions en compétition dans ce type de système chimique et plusieurs degrés d'alcalinité en plus des autres facteurs influençant, il est particulièrement difficile d'établir les bons dosages. Beaucoup d'essais à l'échelle laboratoire sont donc nécessaires pour trouver un traitement optimal. Une surdose de coagulant chimique peut diminuer l'efficacité du système;

- ❖ Les coagulants utilisés sont souvent corrosifs, des normes de sécurité doivent être respectées afin que les travailleurs manipulent ces substances avec précaution;
- ❖ La présence d'aluminium résiduel peut entraîner des problèmes importants pour la santé comme l'Alzheimer et autres pathologies de ce genre. Il est donc toxique pour les écosystèmes. Le fer aussi est toxique pour la faune. Cette toxicité génère plusieurs inquiétudes au niveau du grand public;
- ❖ En eau froide, le processus est peu efficace;
- ❖ Pour les pays en voie de développement, les coagulants chimiques peuvent être trop coûteux.

II.2.2.2. Electrocoagulation

L'électrocoagulation est une technique physico-chimique qui entraîne la dissolution du métal à l'anode accompagnée de la formation simultanée d'ions hydroxyles et d'hydrogène à la cathode [98]. Elle est considérée comme une technique alternative à la coagulation chimique pour de nombreux traitements des eaux usées [99].

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [100]. Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube. Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium [101].

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée. Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} [102,103], tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+} [104-106].

La figure II.2 suivante présente le principe du procédé avec des électrodes d'aluminium.

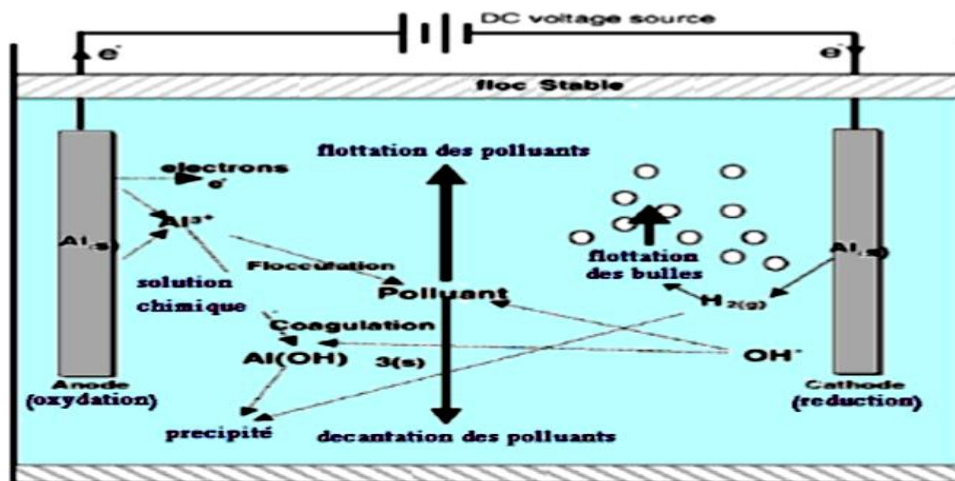


Figure II.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [100].

Les inconvénients majeurs de l'électrocoagulation concernent principalement la conductivité, qui est souvent faible dans l'eau polluée, et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité. D'autre part, ce procédé nécessite une maintenance des installations, le nettoyage et le changement des électrodes impliquant une perte de temps due à l'arrêt du procédé au cours de ses opérations [100].

II.2.2.3. Osmose inverse

L'osmose est basée sur le principe fondamental de l'équilibre. Lorsque deux liquides contenant différentes concentrations de solides dissous sont mis en contact, ceux-ci se mélangent jusqu'à uniformisation des concentrations. Lorsque ces deux liquides sont séparés par une membrane semi-perméable (laquelle laisse passer les liquides tandis que les solides dissous restent dans leur compartiment), le liquide contenant la plus faible concentration de solides dissous va traverser la membrane pour aller dans le liquide contenant la plus forte concentration de solides dissous. Après un temps donné, le niveau de l'eau sera plus élevé d'un côté de la membrane. La différence de hauteur est appelée pression osmotique [107].

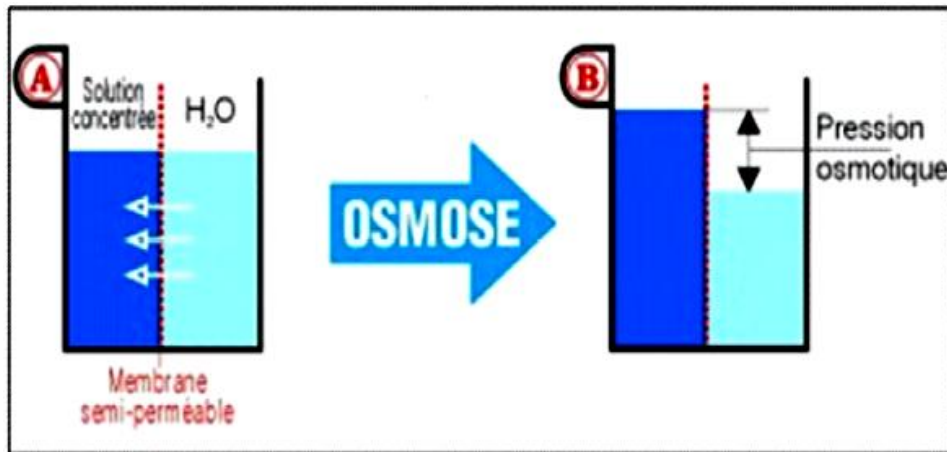


Figure II.3 : Phénomène de l'osmose [108].

L'osmose inverse consiste à faire passer l'eau au travers des membranes semi-perméables, sous l'effet de la pression différentielle de la solution concentrée vers la solution diluée. Ce procédé inverse est obtenu par l'application d'une pression supérieure à la pression osmotique sur la solution que l'on souhaite concentrer. Le taux d'élimination est exprimé en pourcentage de la salinité totale, la réduction de salinité de l'eau saumâtre est supérieure à 92% contre plus de 98,5% pour l'eau de mer [109].

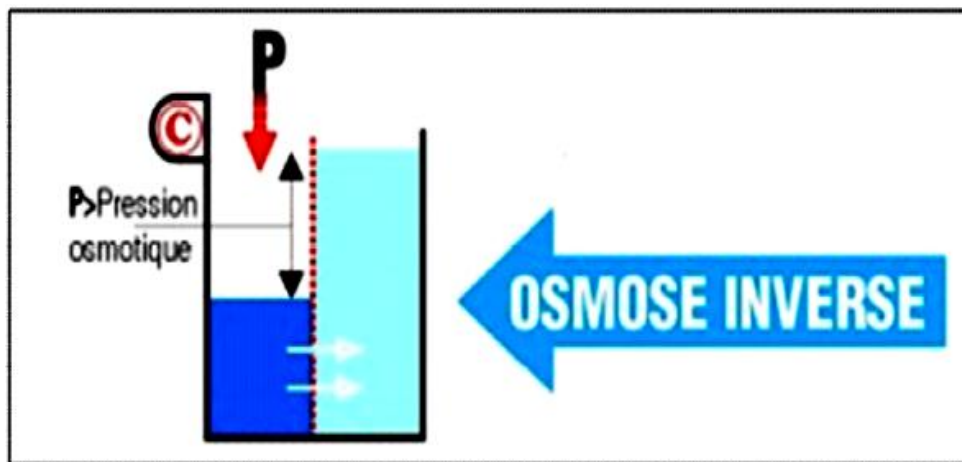


Figure II.4 : Procédé de l'osmose inverse [108].

L'écoulement s'effectue en continu tangentiellement à la membrane. Une partie de la solution à traiter (débit Q_0) se divise au niveau de la membrane en deux parties de concentrations différentes:

- ✓ Une partie qui passe à travers la membrane ou perméat (débit Q_p);
- ✓ Une partie qui ne passe pas à travers la membrane, appelée concentrât ou retentât (débit Q_c), et qui contient les molécules ou particules retenues par la membrane [110].

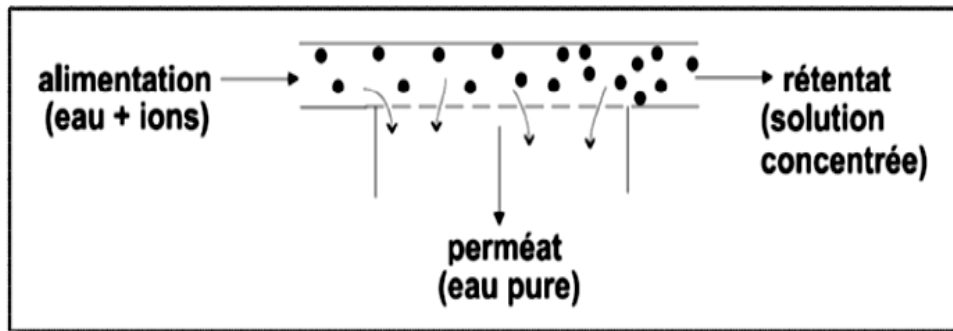


Figure II.5 : Séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane [110].

Malgré les avantages de l'osmose inverse, il y a aussi inconvénients comme [108,111-112] :

- Sensibilité à la variation de la qualité d'eau brute et surtout aux pollutions ;
- Nécessité d'un personnel qualifié ;
- Exploitation relativement difficile surtout au niveau du prétraitement ;
- Un coût de maintenance élevé dû aux frais de renouvellement des membranes d'une durée de vie ne dépassant pas 7 ans à présent.
- La perte de cinq litres d'eau pour un litre d'eau osmosée car la membrane doit être continuellement nettoyée.
- Comme l'eau est déminéralisée, elle est agressive et corrosive pour les tuyauteries.
- l'eau perd tous ses minéraux y compris les minéraux bénéfiques comme certains alcalins, notamment le calcium et le magnésium. Il est donc préférable de reminéraliser l'eau avant de la boire.
- La faible rétention des petites molécules qui passent à travers la membrane et la possibilité de dépôt de substances dissoutes ou en suspension à la surface externe de la membrane.
- Limitation de l'osmose inverse est la forte consommation d'énergie.

II.2.2.4. Adsorption

L'adsorption est le phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction intermoléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées, liquides ou solides. Une molécule attirée inégalement par les autres molécules de deux phases trouvera une position énergétiquement favorable à la surface de la phase qui l'attire le plus ; celle-ci sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituant l'adsorbat. Si les conditions

CHAPITRE 2 : LES PROCÉDES DE TRAITEMENT

énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de pénétrer au sein de la phase adsorbant, il y a absorption [113]. L'adsorption peut être nature physique ou chimique, les principale différences entre ces deux types sont résumées dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Principales différences entre les adsorptions physique et chimique [114].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Type de liaison	Physique	Chimique
Chaleur d'adsorption	≤ 40 KJ/mole	≥ 100 KJ/mol
Température	Favorisée par une diminution de température	Favorisée par un accroissement de température
Désorption	Facile	Difficile
Spécificité	Non spécifique	Spécifique

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant [115]. L'adsorption est un processus exothermique qui correspond à des interactions adsorbat-surface solide [116]. De façon générale, le phénomène d'adsorption se décompose en plusieurs étapes (Figure II.6) [117] :

1. Le transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant.
2. Le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant.
3. La diffusion des solutés à l'intérieur des pores.
4. La réaction (physique ou chimique) des solutés à la surface interne de l'adsorbant. Ces quatre étapes peuvent être comparées à un ensemble de phénomènes successifs limitant le transfert de masse de l'adsorbat du milieu de la solution jusqu'aux sites d'adsorption de l'adsorbant.

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent être utilisés pour éliminer plusieurs polluants, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de polluants (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), et capable d'adsorber la plupart des polluants. Cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait que déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide.

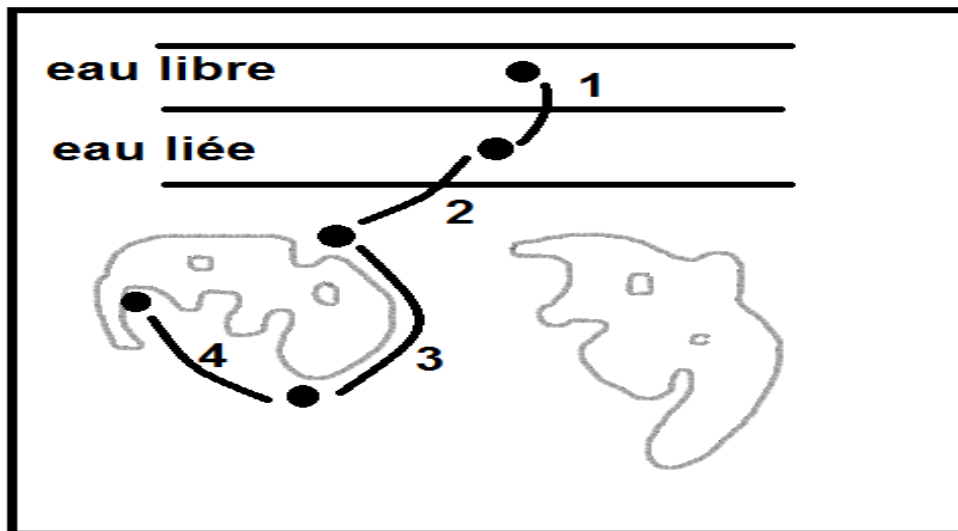


Figure II.6 : étape de transfert d'un soluté lors de son adsorption.

Les principaux inconvénients de ce procédé sont [118] :

- L'investissement et coûts de fonctionnement élevés;
- Lent et limité en volume;
- Régénération des adsorbants onéreuse voire impossible;
- Sélectif;
- Formation de boues.

II.2.3. L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération.

II.2.4. Comparaison ces procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau II.2 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

CHAPITRE 2 : LES PROCÉDES DE TRAITEMENT

Tableau II.2 : Comparaison des différents procédés classiques de dépollution [20].

Procédé	Biologique	Physico-chimique	Incinération
Avantages	Approprié pour les polluants insolubles.	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO.	- Efficacité de traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
Inconvénients	- Grandes quantités de boues biologiques générées. - Besoins énergétiques importants. - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important.	- Formation de boues pré et post traitements nécessaires. - Ajouts des produits chimiques nécessaires. - Produits d'oxydation inconnus.	- Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue. Transport jusqu'à l'usine d'incinération.

II.3. Procédés d'Oxydation Avancée (POAs)

Les effets des polluants sur la santé humaine et leur impact écologique ont conduit au développement de nouvelles techniques telles que les Procédés d'Oxydation Avancées. Les procédés d'oxydation Avancée (POAs) indiquent un ensemble des techniques basées sur l'utilisation de différentes oxydations; qui conduit à une minéralisation complète (transformation en CO_2) de la plupart des produits chimiques organiques [119]. Ils peuvent être classés comme homogènes ou hétérogènes (Figure II.7). Ces techniques sont basées sur la formation d'un oxydant dont le radical hydroxyle (HO°). Cet hydroxyle est produit au moyen d'un agent oxydant tel que le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), l'ozone (O_3), le rayonnement ultraviolet, les ultrasons, ..., etc.

Des études suggèrent que les POAs génèrent de radicaux libres HO_2° et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\circ-}$, qui participent également à la dégradation des polluants organiques sauf que leur potentiel d'oxydation est faible par rapport aux radicaux hydroxyles $^\circ\text{OH}$ [120].

Les radicaux hydroxyles, qui sont des oxydants puissants, sont aussi des espèces extrêmement réactives et de ce fait sont susceptibles d'être utilisés dans le traitement des eaux polluées. Ils répondent à un ensemble de critères d'exigence pour le traitement des eaux polluées [121], tels que :

- ❖ ne pas induire de pollution secondaire,
- ❖ ne pas être toxiques pour le milieu aquatique,
- ❖ ne pas être corrosifs pour les équipements,
- ❖ être le plus rentable possible,
- ❖ être relativement simples à générer et à manipuler.

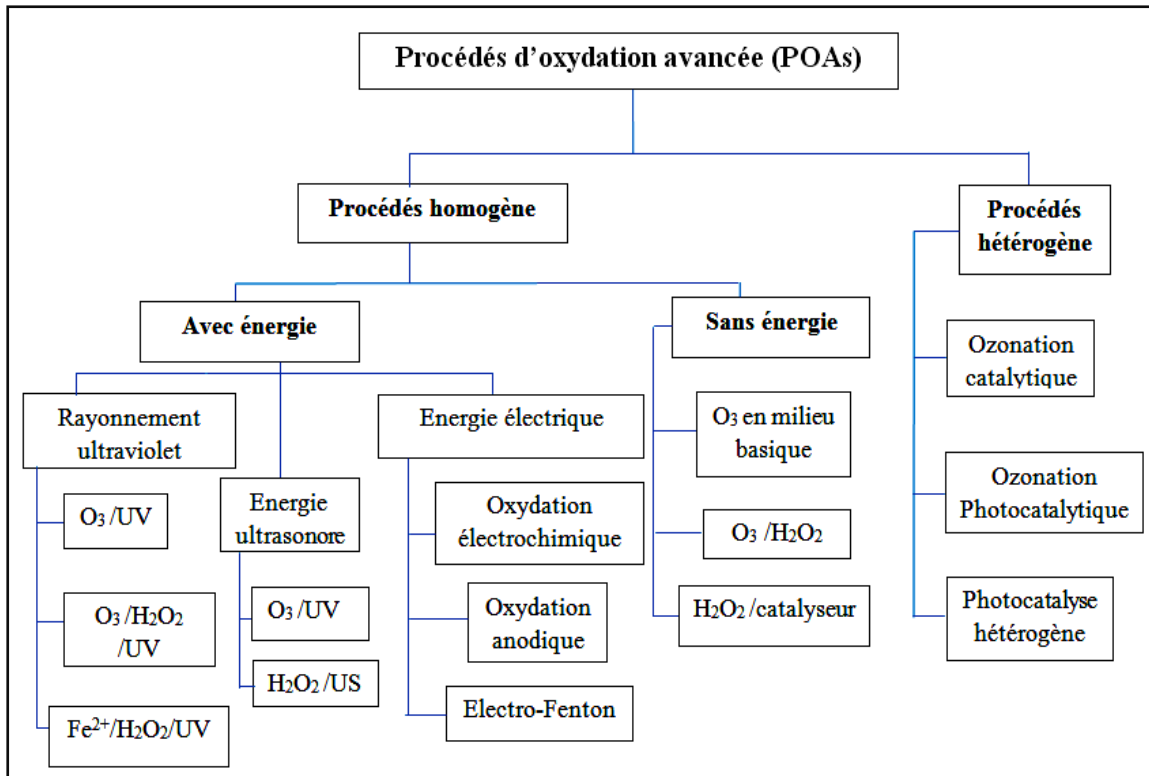
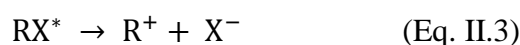


Figure II.7 : Classification des procédés d'oxydation avancée [119].

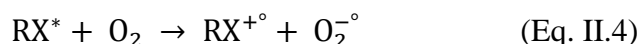
II.3.1. Procédés d'oxydation en phase homogène

II.3.1.1. Photolyse directe

La photolyse employant un rayonnement UV avec des longueurs d'onde en dessous de 300 nm, produit des espèces oxydantes puissantes qui peuvent dégrader les contaminants dans l'eau [122]. Les molécules électroniquement excitées peuvent aussi subir un certain nombre de processus photochimiques primaires de désactivation: réarrangement, isomérisation et ionisation. La photolyse sous vide de l'eau pure sans dioxygène a été largement utilisée pour la dégradation des colorants en phase aqueuse [123]. Les réactions qui ont lieu au cours de ce procédé sont les suivantes [28] :



Les composés photo-excités peuvent réagir avec le dioxygène dissous dans l'eau pour se transformer en sous-produits.

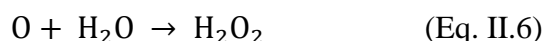
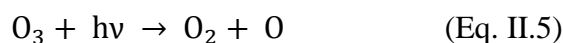


Ce procédé peut présenter quelques inconvénients [124] :

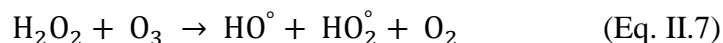
- ✓ Une faible efficacité.
- ✓ Son application limitée aux composés absorbant dans la région 200-300 nm.
- ✓ Un seul composé cible peut être traité avec des résultats assez bons.

II.3.1.2. Photolyse de l'ozone

La combinaison de l'UV avec l'ozone (UV/O₃) a comme conséquence la dégradation de la matière organique en raison de la production directe et indirecte des radicaux HO[°]. Lors de la photolyse ($\lambda < 300$ nm), O₃ est décomposé en O₂ et en atome d'oxygène selon l'équation (Eq. II.5), l'atome d'oxygène est très réactif et réagit donc rapidement avec pratiquement tous les substrats organiques par insertion dans la liaison C-H ou O-H [125].



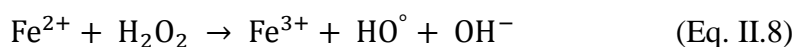
Les radicaux hydroxyles sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



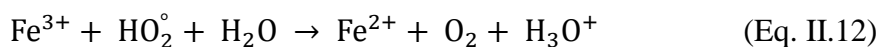
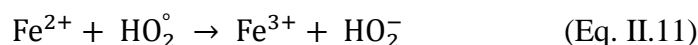
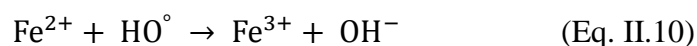
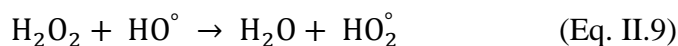
L'emploi de l'ozone pour la dégradation de certains médicaments a été étudié, ainsi l'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30 % après plusieurs heures de traitement [126]. Dans le cas d'amoxicilline, la minéralisation est faible malgré une longue durée de traitement [127].

II.3.1.3. Procédé Fenton

La réaction de Fenton est basée sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par l'ion ferreux en solution aqueuse pour produire un radical hydroxyle, ce dernier constitue l'espèce oxydante prédominante. Elle a été mise en évidence en 1894 et son mécanisme a été proposé, par la suite, par Haber et Weiss (1934) [128].



De nombreuses réactions parasites accompagnent cette réaction selon les conditions opératoires.



La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques suivant la réaction :



II.3.2. Procédés d'oxydation en phase hétérogène

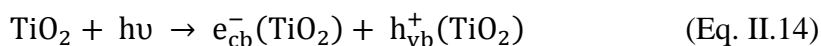
II.3.2.1. Photocatalyse hétérogène

La photocatalyse hétérogène est un processus basé sur l'absorption directe ou indirecte de l'énergie de rayonnement visible ou ultraviolet par un solide, normalement un semi-conducteur à large bande [124]. Elle permet à minéralisation de polluants organiques en CO_2 , H_2O et acides minéraux correspondants contrairement aux techniques traditionnelles comme l'utilisation du charbon actif qui ne permettent que le changement du polluant d'une phase à une autre [129]. La photocatalyse est présentée pour le moment comme la technique "verte" par excellence. Cette technique d'oxydation peut être réalisée dans plusieurs milieux soit dans l'air, dans une phase aqueuse ou dans des phases organiques liquides pures. La photocatalyse peut être utilisée pour oxyder une gamme importante de polluants ou pour désinfecter les eaux contaminées par des micro-organismes [130].

II.3.2.1.1. Principe de la 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 photo-réaction en faisant intervenir des réactions entre les paires électron/trou et les produits organiques adsorbés à la surface du semi-conducteur [131].

Les principes de base de la photocatalyse peuvent être résumés comme suit : La photocatalyse sur un oxyde semi-conducteur tel que le TiO_2 est initiée par l'absorption d'un photon d'une énergie égale ou supérieure à la bande interdite du semi-conducteur (environ 3.2 eV pour anatase), ce qui produit des paires électron-trou (e^-/h^+), selon l'équation (Eq. II.14) [129] :



Où **cb** est la bande de conduction et **vb** est la bande de valence.

L'électron et le trou peuvent se recombiner, libérant l'énergie de la lumière absorbée sous forme de chaleur, sans effet chimique, comme peuvent être piégés ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur), le trou de la bande de valence est fortement oxydant et un électron de la bande de conduction est fortement réducteur [132].

Un mécanisme simplifié de la photo-activation d'un catalyseur à base de semi-conducteur est présenté sur la Figure II.8.

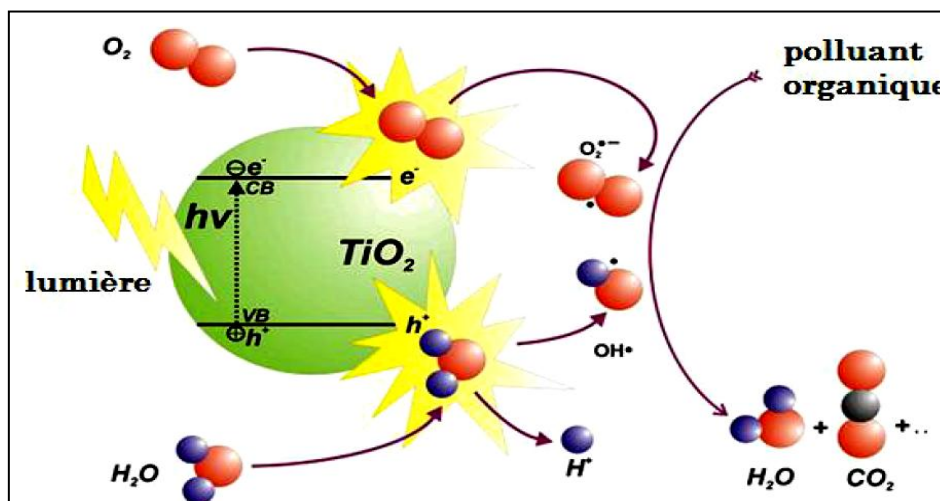
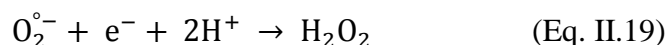
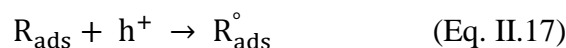
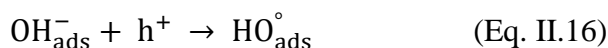


Figure II.8 : Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence.

Les trous h⁺ réagissent avec les donneurs d'électrons tels que H₂O, les anions OH⁻ et les produits organiques **R** adsorbés à la surface du semi-conducteur en formant HO[•] et R[•] [Eq. II.15-II.17]. Les e⁻ réagissent avec des accepteurs d'e⁻ tels que le O₂ pour former des radicaux superoxydes O₂^{•-} et par la suite H₂O₂ [Eq. II.18-II.20] [133].



II.3.2.1.2. Mécanisme réactionnel photocatalytique

Le processus de photocatalyse hétérogène est très complexe. Jean-Marie Herrmann a proposé cinq étapes de processus classique de la photocatalyse hétérogène [130] :

- 1) Transfert de réactif de la phase fluide vers la surface du catalyseur.
- 2) Adsorption de réactif sur la surface.
- 3) Réactions en phase adsorbée.
- 4) Désorption des produits intermédiaires et/ou finals.
- 5) Transfert de ces produits de la région de surface dans la phase fluide.

Les étapes de la dégradation photocatalytique d'un polluant organique peuvent donc être représentées de manière globale par la Figure II.9.

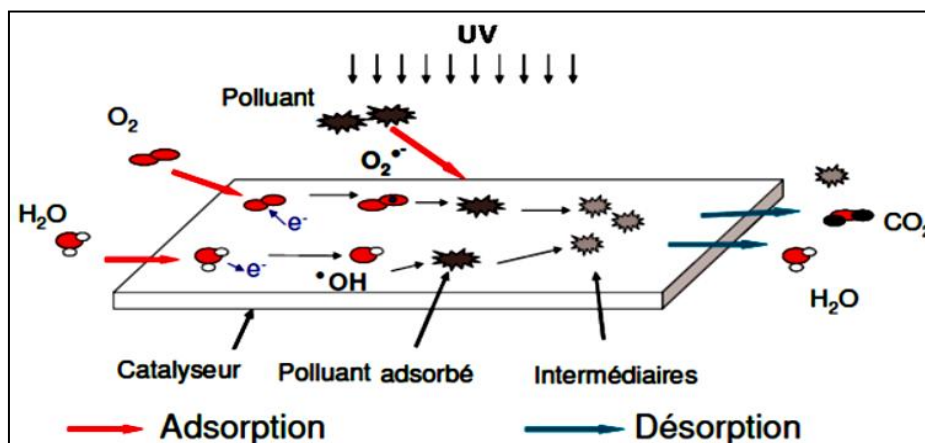
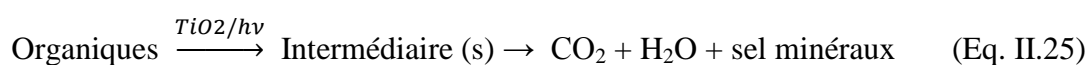
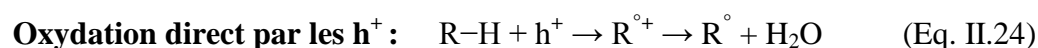
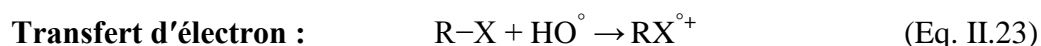
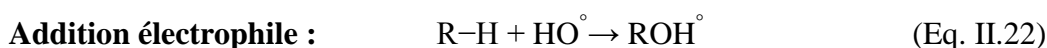
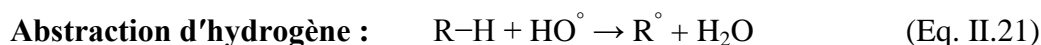


Figure II.9 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.

La dégradation des molécules organiques peut se faire soit par la réaction avec les radicaux générés sous trois manières différentes (réactions II.2-II.23), soit par une réaction directe de la molécule adsorbée avec les trous positifs (réaction II.24). L'efficacité de ce processus vis-à-vis de la dégradation des composés organiques est fortement liée à la nature de la molécule à dégrader. Comme le radical HO° 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. Quoiqu'il en soit, chaque molécule finira par être oxydée et, globalement, le procédé d'oxydation dans l'eau par la photocatalyse hétérogène peut s'écrire comme l'illustre dans la réaction (Eq. II.25) [131].



II.3.2.1.3. Paramètres d'influence de la réaction photocatalyse

L'efficacité du traitement photocatalytique dépend plusieurs facteurs que régissent la cinétique de la photocatalyse, tels que les paramètres opératoires et paramètres structuraux du photocatalyseur. Dans cette section, nous présentons brièvement les principaux effets de chaque paramètre sur les réactions photocatalytiques.

➤ Paramètres opératoires

1 - Masse du photocatalyseur

La vitesse initiale d'une réaction photocatalytique est trouvée directement proportionnelle à la masse du catalyseur. Ceci indique que la photocatalyse est un vrai processus de catalyse hétérogène. Néanmoins, au-delà d'une certaine valeur, la vitesse de la réaction devient constante et indépendante de la masse du photocatalyseur. Cette valeur limite est tributaire de la géométrie et les conditions de travail du photo-réacteur. Elle correspond à la quantité maximale du semi-conducteur pour laquelle toutes les particules autrement dit toute la surface exposée, sont totalement illuminées. Pour des quantités plus importantes de catalyseur, un effet d'écrantage des particules entre elles survient, ce qui masque une bonne partie de la surface photosensible. La masse optimale du catalyseur devrait être choisie de sorte à : i) éviter l'excès de catalyseur et ii) assurer une absorption totale des photons [134].

2 - Concentration du polluant

Généralement les vitesses de dégradation augmentent avec la concentration en polluant jusqu'à une valeur limite. En effet, plus la concentration initiale du polluant est élevée, plus celle des sous-produits le sera ce qui conduit à une diminution de la vitesse de dégradation. Il y a alors une adsorption compétitive entre tous ces composés, ce qui peut limiter l'efficacité du procédé en cas de saturation du catalyseur [135].

3 - pH de la solution

L'effet du pH peut être principalement expliqué par la modification de la double couche électrique à l'interface solide-solution, qui par conséquence affecte les processus adsorption- désorption et les paires photos générées ($h^+ - e^-$) à la surface de la particule du semi-conducteur. Le pH de la solution a donc une grande importance dans les phénomènes de la photo dégradation [136].

4 - Influence du flux lumineux

Plusieurs auteurs [137,138] ont montré que la dégradation photocatalytique est proportionnelle au flux lumineux, ce qui confirme le caractère photo-induit de l'activation du processus catalytique. En effet, pour un flux lumineux inférieur à 20 mW/cm^2 , la vitesse de

réaction est proportionnelle au flux lumineux (ordre 1) ($v = kI$), puis varie en fonction de $I^{0.5}$ ($v = kI^{0.5}$), indiquant qu'une valeur trop élevée du flux lumineux entraîne une augmentation du taux de recombinaison des paires électron-trou. Aux intensités élevées, la vitesse de réaction est constante ($v = kI^{0.0}$).

5 - Accepteurs d'électrons

La concentration en oxygène dans un réacteur photocatalytique affecte directement la vitesse de réaction. De plus, l'oxygène est nécessaire pour la minéralisation des polluants, car il diminue la recombinaison trou/électron, et forme les espèces $O_2^{\circ-}$ très réactives. L'injection de l'oxygène dans le réacteur n'est pas toujours nécessaire. En effet, l'eau peut s'oxygéner par agitation. L'ajout d'accepteur d'électron permet de réduire le phénomène de recombinaison électron/trou. Le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) est un oxydant inorganique le plus étudié pour son effet positif sur la cinétique de photodégradation. En effet, c'est un meilleur accepteur d'électrons par rapport à l'oxygène. L'énergie minimale requise à la réduction de l'oxygène pour réduire des radicaux hydroxyles est de 3.0 eV tandis que pour le H_2O_2 elle est de 2.2 eV. De plus, en fonction de la longueur d'onde de la radiation incidente, l'eau oxygénée peut produire des radicaux hydroxyles HO° pour la dégradation photocatalytique. Cependant, il a été montré que l'effet de H_2O_2 sur la cinétique de dégradation, n'est pas toujours positif et cela dépend de sa concentration et du système étudié [139].

➤ Influence de la surface spécifique et de la taille des particules

La taille des particules qui est inversement proportionnelle à sa surface spécifique possède une importance primordiale dans le rendement photocatalytique. La diminution de la taille des particules est suggérée diminuer la probabilité de recombinaison des paires électrons trous (e^-/h^+) [133].

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 utilisé 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 [140].

L'anatase est considéré comme la forme la plus photoactive, tandis que le rutile est considéré comme ayant une faible activité photocatalytique. La plus grande activité de l'anatase par rapport à celle du rutile pourrait s'expliquer par l'aptitude la plus élevée de l'anatase (i) à photo-adsorber l'oxygène sous forme $O_2^{\circ-}$ et O^- ; (ii) de la photo-desorption de l'oxygène et (iii) d'avoir une faible vitesse de recombinaison des paires (e^-/h^+) [141].

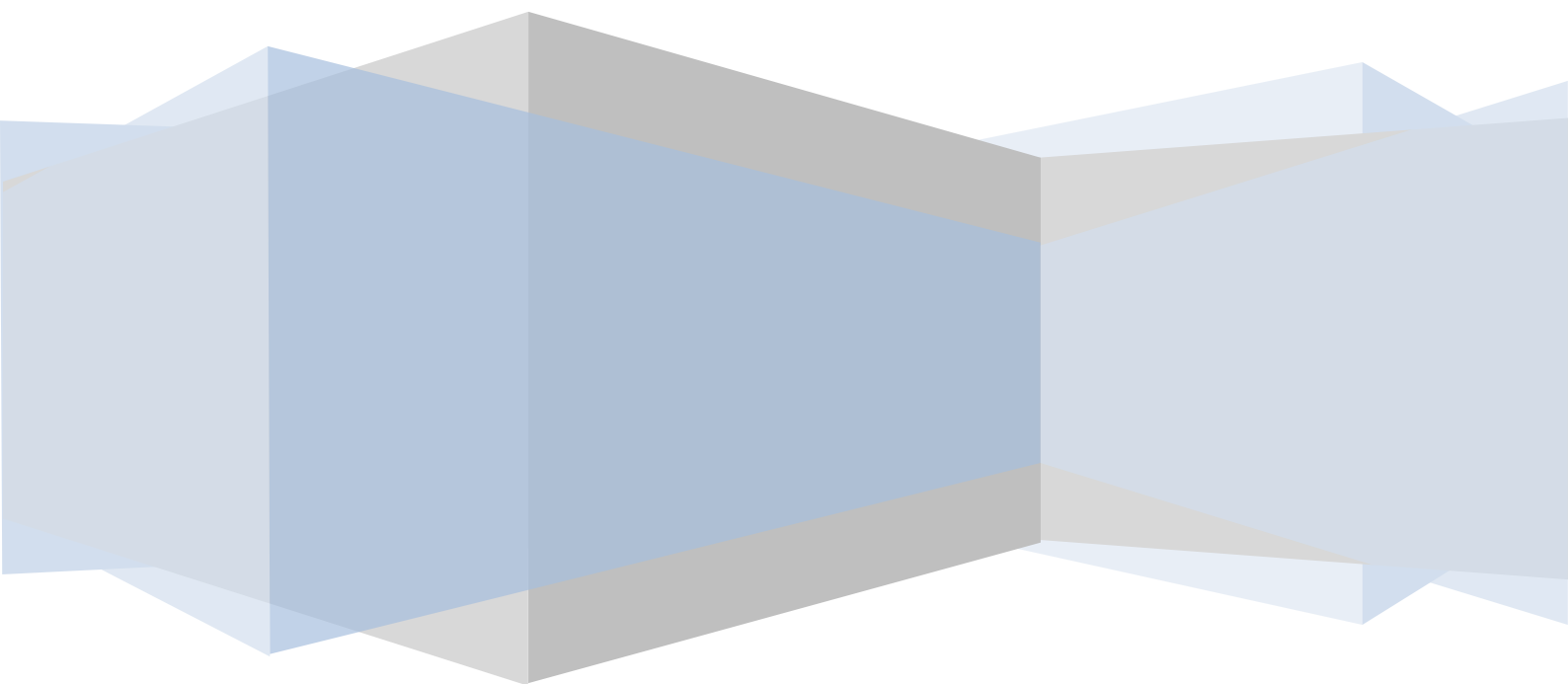
II.4. Conclusion

Les rejets de l'industrie pharmaceutique posent un grand problème pour l'environnement car ces rejets sont très toxiques et ont des charges polluantes très élevées. Il est nécessaire de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants médicamenteux. Une technique de traitement adaptée aux médicaments doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérogènes.

Tout de même, le choix d'un procédé à un autre devient très difficile puisque les avantages et inconvénients de ces procédés diffèrent d'un procédé à l'autre. Comparés aux procédés classiques de dépollution qui se caractérisent par un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide des adsorbants, les procédés modernes sont nettement meilleurs puisqu'ils oxydent le polluant : on évite de ce fait le transfert de pollution. Toutefois, parmi les procédés modernes, les POAs ont l'avantage de produire des oxydants plus intéressants et non sélectif comme le radical HO° . A cet effet, la photocatalyse semble être une technique prometteuse pour l'élimination des polluants émergents.

Chapitre III

Les Travaux Antérieurs



III.1. Etude des travaux antérieurs sur l'élimination de l'amoxicilline

Depuis son introduction sur le marché mondial, son utilisation massive et sa faible biodégradabilité ont fait de l'amoxicilline un polluant médical majeur. La prévention est donc essentielle. Plusieurs études sur l'élimination de l'AMX ont été réalisées, le taux d'élimination dépend du procédé de traitement.

Les travaux effectués par Belaissa et al., (2016) [142] ont porté sur l'application d'un nouveau procédé photocatalytique, en vue le traitement d'une eau contaminée par l'amoxicilline (AMX), sous la lumière de soleil. Ils ont utilisé dans leurs travaux la hétéro jonction (*p*-CuO/*n*-ZnO), qui a été préparé par voie chimique. La concentration initiale d'AMX, la nature du photo-catalyseur, la dose de catalyseur et le pH initial de la solution ont été optimisés afin d'évaluer l'étendue de la minéralisation. Les auteurs montrés que le rendement de dégradation atteint dans l'hétéro système était d'environ 70% tandis que plus de 90% d'AMX était dégradé sur l'hétéro- jonction sous la lumière du soleil après 4h à pH = 11; la concentration finale d'AMX a été déterminés par chromatographe liquide haute performance (HPLC) à équiper d'un détecteur à barrette de photodiodes. L'analyse des NO₃⁻ et SO₄²⁻ libérés par la réaction de dégradation a été quantifiée par chromatographie ionique et le carbone organique total (COT) a indiqué un haut degré de minéralisation de l'AMX. L'analyse cinétique a suggérer que la dégradation AMX obéit à un premier ordre avec une constante de vitesse de $9,95 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Yang et al., (2017) [143] ont utilisé dans leurs travaux un nouveau composite MIL-68(In)-NH₂/oxyde de graphène (GrO) a été préparé comme photocatalyseur entraîné par la lumière visible pour la dégradation de l'amoxicilline (AMX). Le composite MIL-68(In)-NH₂/GrO a présenté une activité photocatalytique beaucoup plus élevée que le MIL-68(In)-NH₂ pur. A cause de la modification par GrO, qui a non seulement agi comme des transporteurs d'électrons pour supprimer la recombinaison photogénérée des porteurs, mais également joué comme un sensibilisateur pour améliorer l'absorption de la lumière visible. Ces auteurs sont trouvés que 94 % de dégradation de l'amoxicilline qui a été obtenu après 2 heures d'irradiation avec 80 % de COT (Carbone Organique Total) à pH = 5. De plus, le MIL-68(In)-NH₂/GrO possédait une bonne réutilisabilité et stabilité.

Dans une autre recherche de Silva et al., (2020) [144] qui sont intéressés à la cinétique de dégradation du l'amoxicilline en utilisant un photocatalyseur PCNS (Nitrure de Carbone Polymères) sans métal actifs dans la région UV-Visible pour une série de réactions en raison

de sa valeur de bande interdite. Les défauts structurels des PCNs ont été contrôlés en utilisant différents précurseurs dans leurs synthèses à savoir la mélamine (CN-M) et la thiourée (CN-T) ainsi qu'un mélange 1:1 d'entre eux (CN-1M:1T). Ces chercheurs ont montré que le matériau CN-T a une meilleure efficacité (élimination de 100% de l'AMX en 48 heures), ce qui est directement lié au plus grand nombre de défauts présents dans sa structure avec une amélioration conséquente de l'efficacité de séparation des paires électron-trou. Cependant, le matériau CN-T a montré une excellente stabilité avec une diminution de seulement 13% de son activité photocatalytique après le troisième cycle.

La dégradation de trois composés antibiotiques : l'amoxicilline, l'ampicilline et la cloxacilline en solution aqueuse par procédé photocatalytique UV/ZnO a été étudiée par Elmalla et Chaudhuri, (2010) [145]. L'effet des conditions opératoires (concentration en oxyde de Zinc, pH et temps d'irradiation) a été examiné. Ces résultats montrent que Le pH a un effet important sur la dégradation de l'amoxicilline, de l'ampicilline et de la cloxacilline. Par ailleurs, les conditions opératoires optimales pour une dégradation complète des antibiotiques dans une solution aqueuse contenant respectivement 104, 105 et 103 mg/L d'amoxicilline, ampicilline et cloxacilline étaient: oxyde de zinc 0,5 g/L, temps d'irradiation 180 min et pH 11. Cependant, une dégradation complète de l'amoxicilline s'est produite et l'élimination de la DCO et du COD était de 23,9 et 9,7%, respectivement.

Les réactions photocatalytiques suivaient approximativement une cinétique de pseudo-premier ordre avec des constantes de vitesse (K) 0,018, 0,015 et 0,029 m^{-1} pour l'amoxicilline, l'ampicilline et la cloxacilline, respectivement. Il a été également constaté que la photocatalyse UV/ZnO est considéré comme plus approprié pour la dégradation de l'amoxicilline, de l'ampicilline et de la cloxacilline en solution aqueuse.

Dimitrohopoulou et al., (2012) [146] ont étudié la décomposition photocatalytique UV-A/TiO₂ de l'amoxicilline dans des suspensions aqueuses. Des expériences ont été réalisées à des concentrations d'antibiotique comprises entre 2,5 et 30 mg/L, huit catalyseurs TiO₂ disponibles dans le commerce à des charges comprises entre 100 et 750 mg/L, des conditions acides ou quasi-neutre (pH = 5 ou 7,5) et deux matrices différentes (eau ultra pure et secondaire effluent traité) à un flux de photons de 8×10^{-4} E/L.min.

Parmi les différents catalyseurs testés, le Degussa P25 était très actif, c'est-à-dire qu'une dégradation complète de l'AMX et une minéralisation de 93% pouvaient être obtenues après 25 et 90 min de réaction, respectivement à 10 mg/L d'AMX et 250 mg/L d'oxyde de titane. La minéralisation était plus lente que la dégradation en raison de la formation de sous-produits de transformation stable. En outre les taux de dégradation initiaux pour la gamme de

concentrations étudiées peuvent être approchés par un modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood, tandis que l'ordre de réactions par rapport à AMX passe du premier au zéro lorsque la concentration initiale augmente de 2,5 à 5 mg/L vers des valeurs plus élevées. L'augmentation du pH de la solution de 5 à 7,5 n'a eu aucun effet sur la dégradation, elle a retardé la minéralisation.

La dégradation de l'effluent traité a été partiellement entravée par rapport à l'eau pure en raison de la présence inhérente de constituants organiques et inorganiques qui entrent en compétition pour les radicaux hydroxyles.

Ansari et al., (2020) [147] utilise la technique du plasma à décharge à barrière diélectrique (DBD) pour la décontamination aqueuse de l'antibiotique. Dans cette étude utilise un catalyseur composite ZnO/ α -Fe₂O₃ qui a été synthétisé par une méthode coprécipitation assistée à basse température et a été appliqué en combinaison avec le réacteur DBD pour la dégradation de l'amoxicilline (AMX) en eau. Les effets d'interaction entre le temps de contact, la concentration initiale d'AMX, la charge de catalyseur composite et le pH de la solution sur la dégradation d'AMX ont été évalués par la méthode de surface de réponse (RSM). De plus, l'évaluation des performances, l'optimisation, le modèle cinétique, le rendement énergétique, la voie de dégradation et la toxicité du processus de catalyse plasma ont été étudiés.

Les résultats indiquent que le taux de dégradation de l'AMX a atteint 99,3 % pendant 18 min à la tension de crête de 15 kV, et une charge de ZnO/ α -Fe₂O₃ de 0,4 g.L⁻¹, une concentration initiale d'AMX de 16 mg.L⁻¹ et un pH de 4,5 avec une constante de vitesse de 0,198 min⁻¹, rendement énergétique de 3 g.kW⁻¹.h⁻¹, sans aucune toxicité des effluents. Le test de réutilisation a montré que le système DBD-ZnO/ α -Fe₂O₃ présente un potentiel important et respectueux de l'environnement pour la dégradation de l'AMX aqueux.

Les travaux de Wang et al., (2019) [148] ont porté sur l'utilisation de la photocatalyse et la biodégradation intimement couplées (ICPB) pour traiter les eaux usées contenant des antibiotiques. Ils ont fabriqué un support ICPB en enduisant du TiO₂ dopé à l'Ag sur le squelette externe des supports d'éponge et en permettant au biofilm de se développer dans les macropores internes.

Cette étude a révélé que le taux d'élimination de l'amoxicilline contenu avec ICPB était supérieur de 40 % par rapport à la photocatalyse et de 65 % par rapport à la biodégradation, sur la base de la simulation cinétique de premier ordre. La minéralisation de l'amoxicilline était minime pour la photocatalyse ou la biodégradation seule, elle était d'environ 35% avec

l'ICPB. La photocatalyse seule de l'amoxicilline ($C_{16}H_{19}N_3O_5S$) conduit à une accumulation de $C_{14}H_{21}N_3O_2S$; la biodégradation seule a entraîné une accumulation de $C_{14}H_{21}N_3O_3$, $C_{16}H_{18}N_2O_4S$ et $C_{15}H_{21}N_3O_3$; mais ils étaient négligeables après ICPB. En conséquence, l'ICPB a réduit les effets de la toxicité mesurés par la croissance de *Staphylococcus aureas*, la mobilité de *Daphnia magna* et la tératogénicité des embryons de poisson zèbre. L'ICPB a permis une élimination et une minéralisation plus importantes de l'amoxicilline et a atténué la biotoxicité des produits de traitement.

En 2020, les hétérostructures à médiation en points de carbone (points C) $Sn_2Ta_2O_7/SnO_2$ à structure spongieuse ont été synthétisé par Le et al., [149] en utilisant le procédé hydrothermale. La suppression d'amoxicilline sous solaire simulé la lumière par effet de synergie d'absorption et de photocatalyse était enquêté.

Ils trouvent que l'efficacité d'élimination photocatalytique de l'amoxicilline (AMX, 20 mg.L^{-1}) sur les points C/ $Sn_2Ta_2O_7/SnO_2$ a été estimée à 88,3 % en 120 minutes d'irradiation. Pendant ce temps, l'analyse HPLC-MS/MS et le calcul de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT) ont été examinés pour clarifier la voie de photo-dégradation d'AMX. Le résultat sur le mécanisme a proposé qu'avec la modification des points C, les photocatalyseurs améliorent l'utilisation de l'énergie solaire en récoltant la lumière solaire à longue longueur d'onde en raison de leur photoluminescence unique convertie à la hausse. Egalement la séparation et le transfert des électrons photo-générés et les trous sont efficacement favorisés par une hétérojonction de type Z médiée par des points C. De plus, point C/ $Sn_2Ta_2O_7/SnO_2$ présente une excellente capacité de pré-adsorption envers AMX, qui pourrait provenir de la plus grande surface spécifique, de nombreux sites d'adsorption et une forte interaction électrostatique entre AMX et la surface du photocatalyseur.

Ce travail offre une approche prometteuse pour la conception de photocatalyseurs à haut rendement pour remédier aux antibiotiques toxiques en milieu aqueux.

La photodégradation de l'Amoxicilline (AMX) en solution aqueuse a été étudiée en phase hétérogène avec de la Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) dans différentes conditions expérimentales par Benacherine et al., (2017) [150]. Le comportement du système AMX-Goethite en absence d'irradiation a montré que l'AMX disparaît lorsque la solution vieillit et ce phénomène est moins favorisé lorsque le milieu devient plus acide. Lors de l'irradiation à 365 nm, une modification significative a été notée sur les spectres UV-Vis où un point isosbestique a été détecté à 247 nm. De plus, la bande à 230 nm est marquée par une décroissance plus importante pendant longtemps. Une investigation cinétique a été menée pour illustrer que la photodégradation AMX suivait une cinétique de pseudo-premier ordre avec des constantes de

vitesse $k = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ h}^{-1}$. La minéralisation AMX atteint 42% après 90 h d'irradiation. Certains paramètres affectant le processus mécaniste de la réaction ont été examinés. La photodégradation d'AMX dans le mélange AMX-Goethite sous lumière solaire a été significativement accélérée par rapport à une irradiation artificielle à 365 nm.

L'élimination photocatalytique de l'amoxicilline (AMX) sur un composite TiO_2/Ge sous irradiation ultraviolette-A a été étudiée par Chun et al., (2015) [151]. Ils ont été confirmé que l'optimisation de la composition du composite TiO_2/Ge à base de la méthode de surface de réponse (RSM) était une méthode efficace. Une efficacité d'élimination AMX de 93,01% a été obtenue jusqu'aux 240 minutes d'irradiation UV-A. Le test de toxicité aiguë de *D. magna* a également été utilisé pour examiner plus en détail les effets des produits intermédiaires par la dégradation photocatalytique d'AMX, et il a été observé que le système TiO_2/Ge ne générât aucun sous-produit pendant la réaction. Par conséquent, lors de l'examen des résultats de la présente étude, le composite TiO_2/Ge optimal doit être considéré comme un matériau approprié dans le processus d'élimination AMX.

Les travaux de Chen et al., (2019) [152] ont porté sur la dégradation photocatalytique de l'amoxicilline par un nouveau photocatalyseur composite de nanotubes de titane de potassium modifié par points quantiques de carbone ($\text{CQDs}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$) et avoir l'effet de la longueur d'onde lumineuse. Ces derniers ont été synthétisés par traitement hydrothermal combiné à une calcination. Diffraction par des rayons X (DRX) et microscopie électronique à transmission (MET) ont indiqué la formation de titanate de potassium nanotubes et dépôt réussi de CQD sur $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$. La performance photocatalytique du composite $\text{CQDs}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a été évaluée par dégradation de l'amoxicilline (AMX) sous l'irradiation de la lumière visible et des lumières avec les longueurs d'onde de 365, 385, 420, 450, 485, 520, 595 et 630 nm.

Les résultats ont montré que l'activité photocatalytique du matériau hybride $\text{CQDs}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ était grandement améliorée par rapport au $\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ pur calciné à 300 °C. De plus, les $\text{CQD}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ présentaient un large spectre de capacité photocatalytique et il était intéressant que l'activité photocatalytique diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde d'irradiation. Les tests d'extinction des espèces réactives de l'oxygène ont suggéré que le trou (h^+) et le radical hydroxyle ($^{\circ}\text{OH}$) jouaient les rôles principaux dans la dégradation photocatalytique de l'AMX. Le matériau hybride $\text{CQDs}/\text{K}_2\text{Ti}_6\text{O}_{13}$ a également montré une bonne capacité photocatalytique sous irradiation à la lumière visible.

L'étude menée par Verma et Haritash (2020) [153] a eu pour objectif d'étudier la dégradation de l'amoxicilline (AMX) en utilisant la photocatalyse TiO_2 et la sono-photocatalyse en solution aqueuse sous UV-A (365 nm) et l'exposition au soleil. La

photocatalyse, ainsi que la sono-photocatalyse, ont également été couplées avec H_2O_2 pour évaluer l'amélioration de la dégradation de l'AMX. Les résultats ont montré que les conditions optimales pour une dégradation maximale (80 %) de l'AMX étaient AMX : 30 mg/L, dosage TiO_2 : 450 mg/L, concentration H_2O_2 : 150 mg/L et pH : 7,0 sous irradiation UV ($672 W/m^2$). Une amélioration significative de la cinétique de vitesse de dégradation a été observée lorsque la photocatalyse a été complétée avec H_2O_2 et sonication (40 KHz) dans des conditions optimisées, mais l'élimination maximale est restée presque inchangée. La méthode s'est avérée efficace pour la dégradation d'AMX dans de véritables eaux usées pharmaceutiques avec un temps de réaction réduit pour un traitement de niveau ciblé. Il a été conclu que la photocatalyse est une méthode potentielle de dégradation d'AMX dans les conditions optimisées définies, et elle peut être adoptée en silo car la photocatalyse couplée à la sonication devient une énergie prohibitive pour la dégradation d'AMX.

Li et al., (2019) [154] ont étudié la combinaison de photocatalyse et de technologie de séparation membranaire pour appliquer à la dégradation des composés organiques antibiotiques réfractaires dans des solutions aqueuses. Dans cette étude, un couplage de réacteur photocatalytique à membrane céramique submergée (SCMPR) avec un photocatalyseur de TiO_2 en suspension a été conçu et développé pour éliminer les antibiotiques dans l'assainissement de l'eau de l'environnement. Le SCMPR avait une capacité d'élimination et une stabilité élevées pour la dégradation de l'amoxicilline (AMX) sur une large gamme de pH de 6,5 à 9,0. Le système d'aération du SCMPR a augmenté le contact entre le catalyseur et la lumière UV pour améliorer l'efficacité photocatalytique, et le TiO_2 en suspension a été séparé efficacement en utilisant la technologie de séparation par membrane céramique. Les membranes céramiques du SCMPR ont montré une bonne résistance à la corrosion et à l'oxydation bien qu'elles soient entourées par les radicaux hydroxyles fortement oxydants générés par le processus photocatalytique. En conséquence, les SCMPR sont des dispositifs de traitement des eaux usées prometteurs pour une application pratique. Deux voies possibles de photodégradation AMX dans le SCMPR ont été analysées au moyen d'un système LC/MS, la plupart des intermédiaires étant finalement minéralisés en CO_2 , en eau et en ions inorganiques par des radicaux hydroxyles.

La dégradation des antibiotiques amoxicilline, ampicilline et cloxacilline en solution aqueuse par photocatalyse au TiO_2 sous irradiation UV-A (365 nm) a été étudiée par Elmolla et Chaudhuri (2010) [155]. L'amélioration de la photocatalyse par addition de H_2O_2 a également été évaluée. Les résultats ont montré qu'aucune dégradation significative ne s'est produite par une irradiation UV-A de 300 minutes en soi. Le pH avait un effet important sur

CHAPITRE 3 : LES TRAVAUX ANTERIEURS

la dégradation des antibiotiques et la dégradation la plus élevée était obtenue à pH 11. Les réactions photocatalytiques suivaient approximativement une cinétique de pseudo-premier ordre et les constantes de vitesse (k) étaient respectivement de 0,007, 0,003 et 0,029 min⁻¹ pour l'amoxicilline, l'ampicilline et la cloxacilline.

L'ajout de H₂O₂ à pH 5 et TiO₂ 1,0 g/L a entraîné une dégradation complète de l'amoxicilline, de l'ampicilline et de la cloxacilline en 30 minutes. L'élimination du carbone organique dissous (COD) et la formation de nitrate (NO₃⁻), d'ammoniac (NH₃) et de sulfate (SO₄²⁻) pendant la dégradation ont indiqué une minéralisation du carbone organique, de l'azote et du soufre. La photocatalyse UV/H₂O₂/TiO₂ est efficace pour la dégradation de l'amoxicilline, de l'ampicilline et de la cloxacilline en solution aqueuse.

Les travaux de Jung et al., (2012) [156] ont porté sur l'étude de la dégradation de l'antibiotique β-lactame amoxicilline (AMX) traité avec des processus photolytiques directs UV-C et UV/H₂O₂. De plus, l'activité antibactérienne de la solution traitée par oxydation avancée UV/H₂O₂ a été comparée à une solution AMX traitée à l'ozone. Où des essais biologiques d'inhibition de la croissance microbienne seront également effectués pour déterminer la perte d'activité antibactérienne dans les solutions traitées.

Les résultats obtenus montrent que le taux de dégradation de l'amoxicilline dans les deux processus correspondait à une cinétique de pseudo-premier ordre, et les taux augmentaient jusqu'à six fois avec l'augmentation de l'addition de H₂O₂ par rapport à la photolyse directe. Cependant, une faible minéralisation a été obtenue dans les deux processus, montrant un maximum de 50% d'élimination du COT avec UV/H₂O₂ après un temps de réaction de 80 min avec l'ajout de 10 mM H₂O₂.

De plus, une augmentation de l'activité antibactérienne dans les échantillons traités aux UV/H₂O₂ a été observée par rapport à l'échantillon non traité dans une comparaison basée sur le temps. Cependant, le processus UV/H₂O₂ a efficacement éliminé toute activité antibactérienne de l'amoxicilline et de ses photoproduits intermédiaires à 20 min de temps de contact avec une dose de 10 mM de H₂O₂ après l'élimination complète de l'AMX, même si le processus d'oxydation avancé UV/H₂O₂ a conduit à des photoproduits bioactifs.

Kanakaraju et al., (2015) [157] ont testé également d'imprégner le TiO₂ avec la zéolithe naturelle en vue d'éliminer l'amoxicilline sous une irradiation ultra-violette. L'influence des paramètres opératoires ont été étudiée à savoir la dose du catalyseur (0,5 - 4 g/L), la concentration initiale des AMX (5 - 50 mg/L), une meilleure dégradation de 95 % a été obtenue pour une concentration de 40 mg/L, une dose de 2 g/L après 4 heures d'irradiation.

CHAPITRE 3 : LES TRAVAUX ANTERIEURS

Mais, en termes de DCO, ce nouveau matériau a donné juste 36 % de réduction par rapport à la valeur initiale.

Le tableau suivant résume les travaux récents effectués sur cette molécule.

Tableau III.1 : Travaux récents sur la dégradation de l'amoxicilline par photocatalyse.

Méthode	Conditions opératoires	Résultats	Référence
CN-T / Visible	[AMX] = 50 mg/L [Catalyseur] = 3 g/L pH \approx 6 Lampe LED blanche : 150 W	Elimination de 100 % de l'amoxicilline en 48 h.	[144]
DBD / ZnO / α -Fe ₂ O ₃	[AMX] = 16 mg/L [Catalyseur] = 0,4 g/L pH = 4,5 Tension de crête = 15 kV	Dégradation de l'amoxicilline a atteint 99,3 % pendant 18 min.	[147]
Points C / Sn ₂ Ta ₂ O ₇ / SnO ₂	[AMX] = 20 mg/L [Catalyseur] = 0,5 g/L Lumière solaire	Elimination photocatalytique de 88,3 % de l'AMX en 120 min.	[149]
H ₂ O ₂ / TiO ₂ / US	[AMX] = 30 mg/L [Catalyseur] = 0,45 g/L [H ₂ O ₂] = 150 mg/L pH = 7 Lampe UV : 36 W Sonication : 40 KHz	Dégradation de 80 % à 270 min.	[153]
CQDs / K ₂ Ti ₆ O ₃	[AMX] = 1 mg/L [Catalyseur] = 0,2 g/L pH = 6	Après 90 min d'irradiation lumineuse à 365 nm et 385 nm, 100 % de l'élimination d'AMX a été observée.	[152]
TiO ₂ / membrane céramique submergée / UV	[AMX] = 50 mg/L [Catalyseur] = 0,4 g/L pH = 6,5 Lampe UV : 300 W	Dégradation de 83,3 % en 180 minutes.	[154]
FeOOH / UV	[AMX] = 36,5 mg/L [Catalyseur] = 1 g/L pH = 6,3 Lampe : 365 nm	76 % de l'amoxicilline était dégradée pendant 90 heures.	[150]
Oxyde de graphène / UV	[AMX] = 200 mg/L [Catalyseur] = 0,6 g/L pH = 5 Lampe Xe : 300 W	94 % de dégradation a été obtenu après 2 h d'irradiation avec l'élimination de 80 % de la TOC.	[143]

CHAPITRE 3 : LES TRAVAUX ANTERIEURS

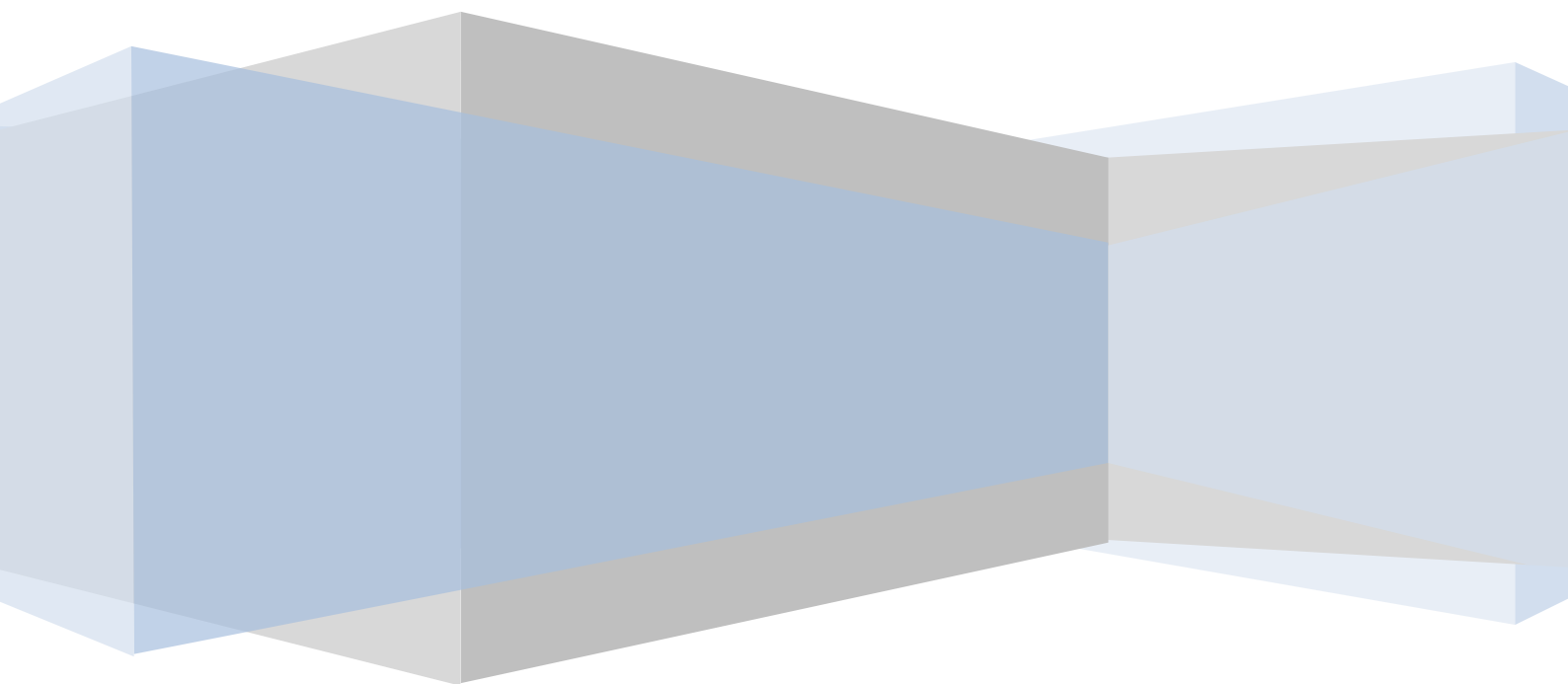
ZnO-CuO / solaire	[AMX] = 50 mg/L [ZnO-CuO] = 0,5 g/L pH = 11	92 % de dégradation a été obtenu après 4 heures d'irradiation solaire.	[142]
TiO ₂ /Ge / UV-A	[AMX] = 10 mg/L [Catalyseur] = 1 g/L pH : neutre Lampe UV : 6 W	Elimination de 93,01 % de l'AMX en 240 minutes.	[151]
TiO ₂ / Zeolite	[AMX] = 30 mg/L [TiO ₂ -zeolite] = 2 g/L pH = 4 Lampe : Hg moyenne pression (200-600 nm), 47 W (avec un filtre qui coupe sous 290 nm)	88 % de dégradation et 25 % d'élimination de la DCO ont été obtenus après 4 heures d'irradiation.	[157]
TiO ₂ / UV	[AMX] = 10 mg/L [Catalyseur] = 0,5-1 g/L pH = 5 et 7,5 Lampe UV : 365 nm	Dégradation totale de l'AMX après 25 min et 60 min dans l'eau ultra pure et l'effluent de STEP respectivement. Une minéralisation obtenue en 25 min de l'ordre de 93 %. L'augmentation de pH de 5 à 7,5 n'a aucun effet sur la dégradation cependant la minéralisation est ralentie.	[146]
TiO ₂ / UV supporté sur charbon actif	[AMX] = 150 mg/L [TiO ₂] = 1,5 g/L pH : 3 – 9 Lampe : 248-579 nm	Une dégradation de 87 % a été obtenue après 150 min.	[158]
ZnO /UV	[AMX] = 104 mg/L [ZnO] = 0,5 g/L pH = 11 Lampe UV : 6 W	Dégradation 100 % de l'AMX à 180 minutes.	[145]
TiO ₂ / H ₂ O ₂ / UV	[AMX] = 104 mg/L [TiO ₂] = 1 g/L [H ₂ O ₂] = 100 mg/L pH = 5 Lampe UV : 6 W	Une dégradation complète de l'AMX a été obtenue en 20 min.	[155]

III.2. Conclusion

D'après les résultats des études antérieures sur la dégradation de l'amoxicilline, on peut conclure que :

- ✓ La dégradation de l'AMX est fortement liée à pH de la solution et la concentration initiale de l'amoxicilline.
- ✓ Le taux d'élimination dépend la quantité et la composition du catalyseur qui est justifié par la variation de l'énergie du gap d'un catalyseur.
- ✓ Les composites sont meilleurs catalyseurs pour la dégradation de l'amoxicilline.
- ✓ Le processus de photocatalyse est une méthode efficace et économique pour décomposer les antibiotiques aux températures et pressions ambiantes sans générer d'intermédiaires nocifs en raison de son rendement élevé, sa simplicité, sa bonne reproductibilité, son inoffensif et son respect de l'environnement.

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Ces dernières années, la présence et le devenir des antibiotiques dans les matrices environnementales ont fait l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique. Ces composés sont persistants et résistants à la biodégradation, s'accumulant dans l'environnement. Même à des faibles niveaux de concentration, dans lesquels ils sont détectés, ils peuvent produire des effets nocifs sur les écosystèmes aquatiques ou terrestres. Pour ces raisons, plusieurs processus de dégradation / élimination ont été étudiés pour résoudre les problèmes de contamination environnementale. La plupart des traitements conventionnels appliqués dans les stations d'épuration des eaux usées (comme la coagulation, la floculation, la sédimentation et la filtration) n'ont pas réussi à éliminer ces composés, nécessitant le développement de nouvelles méthodologies efficaces. En raison de la nature récalcitrante des effluents contenant des résidus d'antibiotiques, l'application des procédés d'oxydation avancée (AOP) apparaît comme une alternative. Dans cette étude, nous avons intéressé par le procédé de photocatalyse.

La photocatalyse, un processus d'oxydation avancé (AOP) prometteur, est souvent utilisée dans la dégradation des polluants organiques en raison de leur efficacité élevée, de leur simplicité, de leur bonne reproductibilité et de leur manipulation facile. Le processus de photocatalyse, une méthode efficace et économique pour décomposer les polluants organiques, a pu minéraliser complètement les polluants organiques pour former des produits inoffensifs en utilisant uniquement l'oxygène atmosphérique comme composé chimique dans des conditions ambiantes. La technique de photocatalyse est basée sur la réaction entre les polluants organiques (antibiotiques) et les puissants agents oxydants et réducteurs (h^+ et e^-) générés par les UV ou la lumière visible à la surface des photocatalyseurs.

Au cours de ce travail, nous avons démontré que l'élimination de substance pharmaceutique (Amoxicilline) par photocatalyse est possible. Quels que soient les paramètres étudiés par les autres auteurs (intensité de courant, nature du catalyseur, le pH initial, la concentration initiale de l'AMX), l'abattement de la DCO et du COT, au cours du temps, ont des allures similaires et augmentent régulièrement avec le temps.

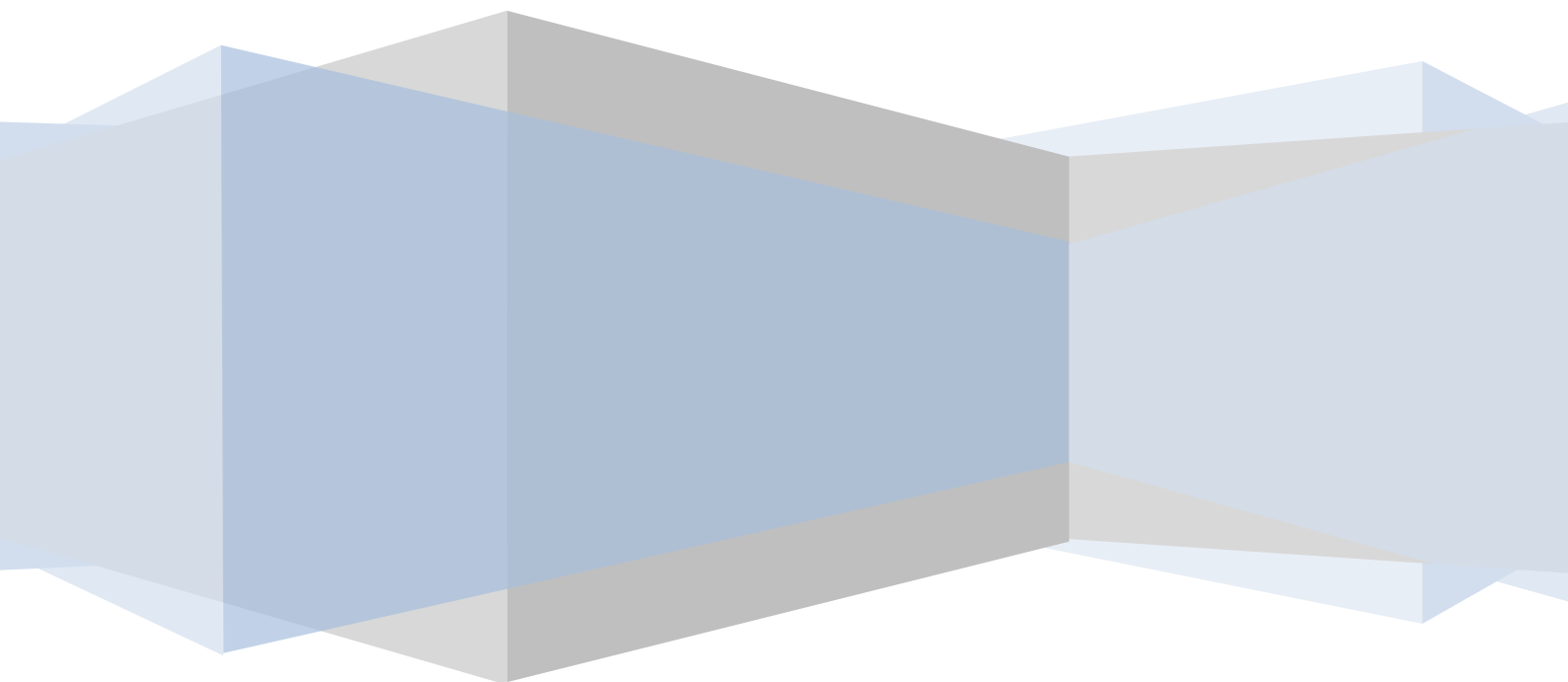
L'objectif de ce travail était synthétisé d'un nouveau matériau dans l'utilisation comme catalyseur avec une énergie de gap plus puissant pour l'élimination des antibiotiques, parmi lesquels l'amoxicilline. Plusieurs essais d'élimination seront réalisés en prenant en

CONCLUSION GENERALE

compte l'influence de quelques paramètres opératoires (le temps de contact, la concentration initiale des antibiotiques en solution, la masse du catalyseur, la taille des particules, la vitesse d'agitation, la force ionique, le pH et la température) sur la capacité d'élimination.

REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES



Références bibliographiques

- [1]. **B.S.M. Al Balushi., F. Al Marzouqi., B. Al Wahaibi., A.T. Kuvarega., S.M.Z. Al Kindy., Y. Kim., R. Selvaraj (2018)**; Hydrothermal synthesis of CdS sub-microspheres for photocatalytic degradation of pharmaceuticals. *Appl. Surf. Sci.* 457, 559–565.
- [2]. **S. Castiglioni., R. Bagnati., R. Fanelli., F. Pomati., D. Calamari., E. Zuccato (2006)**; Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. *Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy. Environ. Sci. Technol.* 40, 357–363.
- [3]. **M.R. Servos., D.T. Bennie., B.K. Burnison., A. Jurkovic., R. McInnis., T. Neheli., A. Schnell., P. Seto., S.A. Smyth., T.A. Ternes (2005)**; Distribution of estrogens, 17 β -estradiol and estrone, in Canadian municipal wastewater treatment plants. *Sci. Total Environ.* 336, 155–170.
- [4]. **D. Kanakaraju., B.D. Glass., M. Oelgemoller (2018)**; Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *J. Environ. Manage.* 219, 189–207.
- [5]. **S.A. Snyder., P. Westerhoff., Y. Yoon., D.L. Sedlak (2003)**; Pharmaceuticals, personal care products, and endocrine disruptors in water: implications for the water industry. *Environ. Eng. Sci.* 20, 449–469.
- [6]. **S. Su., W. Guo., C. Yi., Y. Leng., Z. Ma (2012)**; Degradation of amoxicillin in aqueous solution using sulphate radicals under ultrasound irradiation. *Ultrason. Sonochem.* 19, 469–474.
- [7]. **D.A. Demirezen., I.S. Yıldız., D.D. Yılmaz (2019)**; Amoxicillin degradation using green synthesized iron oxide nanoparticles: Kinetics and mechanism analysis. *Env. Nanotech. Monitor. Manag.* 11, 100219.
- [8]. **M. Sheydaei., S. Aber., A. Khataee (2014)**; Degradation of amoxicillin in aqueous solution using nanolepidocrocite chips/H₂O₂/UV: Optimization and kinetics studies. *J. Ind. Eng. Chem.* 20, 1772-1778.
- [9]. **H. Khan., M.G. Rigamonti., G.S. Patience., D.C. Boffito (2018)**; Spray dried TiO₂/WO₃ heterostructure for photocatalytic applications with residual activity in the dark, *Appl. Catal. B- Environ.* 226, 311–323.
- [10]. **D. Schieppati., F. Galli., M.L. Peyot., V. Yargeau., C.L. Bianchi., D.C. Boffito (2019)**; An ultrasound-assisted photocatalytic treatment to remove an herbicidal pollutant from wastewaters. *Ultrason. Sonochem.* 54, 302–310.

- [11]. **H. Khan., M.G. Rigamonti., D.C. Boffito (2019)**; Enhanced photocatalytic activity of Pt-TiO₂/ WO₃ hybrid material with energy storage ability. *Appl. Catal. B* 252, 77–85.
- [12]. **A. Sudhaik., P. Raizada., P. Shandilya., D.Y. Jeong., J.H. Lim., P. Singh (2018)**; Review on fabrication of graphitic carbon nitride based efficient nanocomposites for photodegradation of aqueous phase organic pollutants. *J. Ind. Eng. Chem.* 67, 28–51.
- [13]. **S. Sharma., V. Dutta., P. Singh., P. Raizada., A. Rahmani-Sani., A. Hosseini-Bandegharai., V.K. Thakur (2019)**; Carbon quantum dot supported semiconductor photocatalysts for efficient degradation of organic pollutants in water: a review. *J. Clean. Prod.* 228, 755–769.
- [14]. **V. Hasija., P. Raizada., A. Sudhaik., K. Sharma., A. Kumar., P. Singh., S.B. Jonnalagadda., V.K. Thakur (2019)**; Recent advances in noble metal free doped graphitic carbon nitride based nanohybrids for photocatalysis of organic contaminants in water: a review. *Appl. Mater. Today* 15, 494–524.
- [15]. **Y. Muna Shueai Abdullah (2006)**; Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones. Thèses de Doctorat, Université Mohammed V Faculté des Sciences.
- [16]. **B. Roig (2008)**; K NAPPE: presentation and synthesis. Bruxelles, Commission Européenne, 45 p. [Diffusé le 15-16/10/2008].
- [17]. **J. Dangoumau (2006)**; Pharmacologie générale, département de pharmacologie. Université Victor Segalen-Bordeaux 2, Edition 2006.
- [18]. **Q. Vivens (2002)**; Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg.
- [19]. **D. Yala., A.S. Merad., D. Mohamedi., M.N. Ouar Korich (2001)**; Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb*, n°91.
- [20]. **A. Dirany (2010)**; Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement, Thèse de doctorat, Université Paris-est.
- [21]. **V. Dulio., A. Morin., PF. Staub (2009)**; Les substances émergentes dans l'environnement-Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. DRC-09-95687-06381C.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [22]. **F. ZIANI., B. BRAHAMIA (2016)**; La consommation de médicaments en Algérie entre croissance, financement et maîtrise. Les cahiers du MECAS, n° 13/Décembre.
- [23]. **T. Heberer (2002)**; Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol. Lett.*, vol 131, n° 1, 5–17.
- [24]. **M. Gros., M. Petrović., D. Barceló (2006)**; Multi-residue analytical methods using LCtandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Anal. Bioanal. Chem.*, vol 386, n° 4, 941–952.
- [25]. **K. Reddersen., T. Heberer., U. Dünnbier (2002)**; Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water. *Chemosphere*, vol 49, n° 6, 539–544.
- [26]. **H.-R. Buser., M. D. Müller., N. Theobald (1998)**; Occurrence of the pharmaceutical drug clofibrac acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea. *Environ. Sci. Technol.*, vol 32, n° 1, 188–192.
- [27]. **S.D. Kim., J. Cho., I.S. Kim., B.J. Vanderford., S.A. Snyder (2007)**; Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. *Water Res.*, vol 41, n° 5, 1013–1021.
- [28]. **M.M. Benacherine (2017)**; Comportement d'un oxyhydroxyde de Fe(III) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumières naturelle et simulée. Thèse de Doctorat de Université Frères Mentouri Constantine.
- [29]. **D. Ashton., M. Hilton., K.V. Thomas (2004)**; Investigating the environmental transport of human pharmaceuticals to streams in the United Kingdom. *Sci. Total Environ*, 333: 167-184.
- [30]. **D.W. Kolpin., E.T. Furlong., M.T. Meyer., E.M. Thurman., S.D. Zaugg., B.L. Barber., H.T. Buxton (2002)**; Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36: 1202-1211.
- [31]. **D.W. Kolpin., M. Skopec., M.T. Meyer., E.T. Furlong., S.D. Zaugg (2004)**; Urban contribution of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants to streams during differing flow conditions. *Sci. Total Environ.* 328: 119-130.
- [32]. **D. Bendz., N.A. Paxéus., T.R. Ginn., F.J. Loge (2005)**; Occurrence and fate of pharmaceutically active compounds in the environment, a case study: Höje River in Sweden. *J. Hazard. Mater.* 122: 195-204.
- [33]. **S. Weigel (2003)**; Occurrence, distribution and fate of pharmaceuticals and further polar contaminants in the marine environment. Thèse de doctorat, Université de Hamburg.
-

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [34]. **G.R. Boyd., H. Reemtsma., D.A. Grimm., S. Mitra (2003)**; Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in surface and treated waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311: 135-149.
- [35]. **Académie nationale de Pharmacie (2008)**; Médicaments et environnement.
- [36]. **E. Zuccato., D. Calamari., M. Natangelo., R. Fanelli (2000)**; Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355, 1789-1790.
- [37]. **B. Halling-Sørensen., S. Nors Nielsen., P.F. Lanzky., F. Ingerslev., H.C. Holten Lützhøft., S.E. Jørgensen (1998)**; Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment--a review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
- [38]. **M. Soufan (2011)**; Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de Doctorat de l'Université de POITIERS.
- [39]. **M. Bouvier., D. François., G. Rémi (2010)**; Médicament et environnement : la régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. Conseil Général de l'Environnement et du Développement Durable. Rapport n° : 007058-01.
- [40]. **S. Zabczynski (2008)**; Report of new strategies for minimise PPs discharge. Bruxelles, Commission Européenne, 52 p.
- [41]. **E. Kampa., R. VIDAURRE., C. Laaser (2008)**; State-of-art review of policy instruments to limit the discharge of pharmaceutical products into European Waters. Bruxelles, Commission Européenne, 46 p.
- [42]. **A. Joss., E. Keller., A.C. Alder., A. Göbel., C.S. McARDell., T. Ternes., H. Siegrist (2005)**; Removal of pharmaceuticals and fragrances in biological wastewater treatment. *Water Research*; 39(14), p. 3139-3152.
- [43]. **C. Zweiner., S. Seeger., T. Glauner., F.H. Frimmel (2002)**; Metabolites from the biodegradation of pharmaceutical residues of ibuprofen in biofilm reactors and batch experiment. *Anal Bioanal. Chem.* 372, p.569-575.
- [44]. **J.T. Yu., E.J. Bouwer., M. Coelhan (2006)**; Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agricultural Water Management*, 86, p.72-80.
- [45]. **K. Kümmerer (2001)**; Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources – a review. *Chemosphere*, 45(6–7), p. 957-969.
- [46]. **N. Xu., Y.F. Xu., S. Xu., J. Li., H.C. Tao (2012)**; Removal of estrogens in municipal wastewater treatment plants: A Chinese perspective. *Environmental Pollution*, 165, p. 215-224.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [47]. **J.Q. Jiang., Z. Zhou., S. Patibandla., X. Shu (2013)**; Pharmaceutical removal from wastewater by ferrate(VI) and preliminary effluent toxicity assessments by the zebrafish embryo model. *Microchemical Journal*, 110, p. 239-245.
- [48]. **S. Miralles-Cuevas., F. Audino., I. Oller., R. Sánchez-Moreno., J.A. Sánchez Pérez., S. Malato (2014)**; Pharmaceuticals removal from natural water by nanofiltration combined with advanced tertiary treatments (solar photo-Fenton, photo-Fenton-like Fe(III)–EDDS complex and ozonation). *Separation and Purification Technology*. 122, p. 515-522.
- [49]. **D. Zhang., R. Gersberg., W. Jern Ng., S.K. Tan (2014)**; Removal of pharmaceuticals and personal care products in aquatic plant-based systems: A review. *Environmental Pollution*. 184, p. 620-639.
- [50]. **B.L. Prasanna., V.L. Padmini., K. Navle., H.S. Dometti., S. Moodu (2015)**; Analysis of drugs in aquatic environment. *Journal of Chemical and Pharmaceutical Research*. 4(7), p. 71-79.
- [51]. **T.A. Ternes (1998)**; Occurrence of drugs I german sewage treatment plants and river. *Water Res.* 32: 3245-3260.
- [52]. **C.D. Metcalfe., B.G. Koenig., D.T. Bennie., M. Servos., T.A. Ternes., R. Hirsch (2003)**; Occurrence of neutral and acidic drugs in the effluents of Canadian sewage treatment plants. *Environ. Toxicol. Chem.* 22: 2872-2880.
- [53]. **J.B. Quintana., S. Weiss., T. Reemtesma (2005)**; Pathways and the metabolites of microbial degradation of selected acidic pharmaceutical and their occurrence in municipal wastewater treated by a membrane bioreactor. *Water Res.* 39: 2654-2664.
- [54]. **T. Heberer (2002)**; Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of the recent research data. *Toxicol. Lett.* 131: 5-17.
- [55]. **H.R. Buser., M.D. Müller (1998)**; Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide Mecoprop in various Swiss lakes and the North Sea. *Environ. Sci. Technol.* 32: 188-192.
- [56]. **P.H. Roberts., K.V. Thomas (2005)**; The occurrence of selected pharmaceuticals in waste-water effluent and surface waters of the lower Tyne catchment. *Sci. Total Environ.* 356: 143-153.
- [57]. **E.M. Golet., A.C. Alder., W. Giger (2002)**; Environmental exposure and risk assessment of fluoroquinolone antibacterial agents in wastewater and river water of the Glatt Valley watershed, Switzerland. *Environ. Sci. Technol.* 36, 3645–3651.

- [58]. **G. Li., J. Zhai., Q. He., Y. Zhi., H. Xiao., J. Rong (2014)**; Phytoremediation of levonorgestrel in aquatic environment by hydrophytes, *Journal of environmental sciences*, (26):1869-1873.
- [59]. Risk Assessment in the Federal Government, in Washington. D.C., National Research Council 1983. p. 191.
- [60]. **M.D. Hernando., M. Mezcu., A.R. Fernandez-Alba., D. Barcelo (2006)**; Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69 (2), 334-342.
- [61]. **J.M. Haguenoer (2010)**; Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique?. *Santé publique*, 22 (3), 325-342.
- [62]. **B. Halling-Sorensen., S.N. Nielsen., P.F. Lanzky., F. Ingerslev., H.C.H. Lutzhoft., S.E. Jorgensen (1998)**; Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – à review -. *Chemosphere*, (36), 357-394.
- [63]. **M.J. Gomez., M.J. Martinez Bueno., S. Lacorte., A.R. Fernandez –Alba., A. Aguera (2007)**; Pilot survey monitoring pharmaceuticals and related compounds in a sewage treatment plant located on the Mediterranean coast. *Chemosphere*, (66), 993-1002.
- [64]. **C. Desbrow., E.J. Routledge., G.C. Brighty., J.P. Sumpter., M. Waldock (1998)**; Identification of estrogenic chemicals in STW effluent: 1. Chemical fractionation and in vitro biological screening. *Environ Sci Technol*, (32),1549-58.
- [65]. **F. Keil (2008)**; Stratégies à la Gestion des Résidus de Médicaments dans l’Eau Potable. Institut de Recherche Sociale-Ecologique. (ISOE) GmbH, Projet de recherche start.
- [66]. **J.A. Lachlan., E. Simpson., M. Martin (2006)**; Endocrine disrupters and female reproductive health. *Best Practice Res Clin Endocrinol Metabol*, 20, 63-75.
- [67]. **F.M. Christensen (1998)**; Pharmaceuticals in the environment. A human risk?. *Regul Toxicol Pharmacol*, 28, 212-221.
- [68]. **K. Kümmerer (2009)**; Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I. *Chemosphere*, 75, 417-434.
- [69]. **L.J.V. Piddock (1996)**; Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy *J. Antimicrobiol Chemother*, 38, 1-3.
- [70]. **L.J.V. Piddock (1998)**; Fluoroquinolone resistance: Overuse of fluoroquinolones in human and veterinary medicine can breed resistance, *Brit Med J*, 317, 1029.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [71]. **Y. Mameri (2018)**; Comportements thermique et photochimique du paracétamol et de l'aspirine par la goethite en solution aqueuse en phase hétérogène. Thèse de Doctorat de l'Université des Frères Mentouri Constantine.
- [72]. Risk Assessment in the Federal Government, in Washington. D.C., National Research Council (1983). p. 191.
- [73]. **A.G. Trovo., F.P.N. Raquel., A. Ana., R.F.A. Amadeo., S. Carla., M. Sixto (2009)**; Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water Research*, 43, 3922-3931.
- [74]. **S. Teixeira., C. Delerue-Matos., L. Santos (2012)**; Removal of sulfamethoxazole from solution by raw and chemically treated walnut shells. *Environ Sci Pollut Res.* 19, 3096-3106.
- [75]. **F. Baquero., M. Jose-Luis., C. Rafael (2008)**; Antibiotics and antibiotic resistance in water environments. *Current Opinion in Biotechnology.* 19, 260-265.
- [76]. **J-P. Besse (2010)**; Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. Thèse de doctorat, Université de Metz – UFR SCI.F.A.
- [77]. **T. Polubesova., Z. Dikla., G. Ludmila., N. Shlomo (2006)**; Water remediation by micelle-clay system: Case study for tetracycline and sulfonamide antibiotics. *Water Research.* 40, 2369-2374.
- [78]. **E.S. Elmolla., M. Chaudhuri (2009)**; Degradation of the antibiotics amoxicillin, ampicillin and cloxacillin in aqueous solution by the photo-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials.* 172, 1476-1481.
- [79]. **S. Dehghani., J.J. Ahmad., F. Mahdi., G. Mitra (2013)**; Sulfonamide antibiotic reduction in aquatic environment by application of fenton oxidation process. *Iranian Journal of Environmental Health Science & Engineering.* 10 (29), 1-5.
- [80]. **J.M. Haguenoer (2010)**; Les résidus de médicaments présentent ils un risque pour la santé publique. *Santé publique.* 22 (3), 325-342.
- [81]. **T. González., R.D. Joaquín., P. Patricia., S.M. Jesús., M.C.C. Eduardo (2011)**; Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination.* 280, 197-202.
- [82]. **M. Hijosa-Valseroa., F. Guido., P.S. Michael., S.C. Ricardo., M.V. Javier., T. Thomas., B. Eloy (2011)**; Removal of antibiotics from urban wastewater by constructed wetland optimization. *Chemosphere.* 83, 713-719.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [83]. **A. Ginebreda., M. Isabel., L.A. Miren., B. Rikke., L.D. Julio., B. Damià (2010);** Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers : Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Liobregat River (NE Spain). *Environment International*. 36, 153-162.
- [84]. **D. Avisar., L. Yaal., R. Daniel (2009);** Sulfamethoxazole contamination of a deep phreatic aquifer. *Science of the Total Environment*. 407, 4278-4282.
- [85]. **J. Eurin., O. Donatienne., T. Karen., C. Marc (2004);** Contamination des eaux superficielles par les substances pharmaceutiques : Diffusion d'antibiotiques par la médecine humaine et les activités d'élevage. Laboratoire Hydrologie et Environnement EPHE/UMR Sisyphe 4, place Jussieu 75252 Paris cedex 5.
- [86]. **Z. Manaa (2015);** Elimination des composés pharmaceutiques par photo-Fenton hétérogène (goethite et argile synthétique) – Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution. Thèse de Magister de l'Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [87]. **A. Marzo., L. Dal Bo (1998);** Chromatography as an analytical tool for selected antibiotic classes: a reappraisal addressed to pharmacokinetic applications. *J. Chromatogr. A*. 812, 17–34.
- [88]. **A. Ayad (2016);** Etude des mécanismes de résistance aux antibiotiques chez *Escherichia coli* au niveau des hôpitaux de l'Ouest algérien. Thèse de doctorat. Université Tlemcen.
- [89]. **V. Homem., L. Santos (2011);** Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review. *J. Environ. Manage*, 92, 2304–2347.
- [90]. **Pharmacopée européenne (2013).**
- [91]. **F. Ingerslev., L. Toräng., M.L. Loke., B. Halling-Sørensen., N. Nyholm (2001);** Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 44, 865-872.
- [92]. **P. Drillia., S.N. Dokianakis., M.S. Foutoulakis., M. Karnaros., K. Stamatelatou., Lyberatos G (2005);** On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 259-265.
- [93]. **H. Gauthier., V. Yargeau., D.G. Gooper (2010);** Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. *Science of the Total Environment*, 408, 1701-1706.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [94]. **G. Crini., P.M. Badot (2007)**; Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses universitaires de Franche-Comté, <http://books.google.tn/books?id=stqpsN7Ld7oC>.
- [95]. **Y. MOTTOT (2000)**; Coagulants et floculants. Taxte de la 2792 conférences de l'université de tous les savoirs, 5 octobre 2000.
- [96]. **C. Lind (1995)**; A coagulation road map. Public Works, 36-38.
- [97]. **C. Lafleur., J. Fortier., L. Kharoune., M. Kharoune (2008)**; Evaluation d'un procédé de coagulation- floculation an chitosane pour l'enlèvement du phosphore dans les effluents piscicoles. Université du Québec, Ecole de technologie supérieure.
- [98]. **A.M.M.A. Daouda., M.P. Aïna., D. Agoungbome (2016)**; Elimination de la matière organique par le procédé d'électrocoagulation : comparaison à la coagulation chimique. Déchets Sciences et Techniques, 72.
- [99]. **N. GOUSMI (2019)**; Etude de l'applicabilité de différents procédés électrochimique et d'oxydation avancée pour le traitement du rejet de la Raffinerie d'Alger. Thèse de Doctorat, Université des sciences et de la Technologie.
- [100]. **M. Bennajah (2007)**; Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflotation en réacteur airlift. Thèse de Doctorat, l'institut national Polytechnique de Toulouse.
- [101]. **M. Kobya., O.T. Can., M. Bayramoglu (2003)**; Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. J. Hazard . Mater, 100,163-178.
- [102]. **M. Khemis., J.P. Leclerc., G. Tanguy., G. Valentin., F. Lopicque (2006)**; Treatment of industrial liquid wastes by electrocoagulation : experimental investigation and an overall interpretation model. Chem. Eng. Sci, 61, 3602-3609.
- [103]. **A.H. Essadki., M. Bennajah., B. Gourich., Ch. Vial., M. Azzi., H. Delmas (2007)**; Electrocoagulation /electroflotation in an extemal-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater : a case study. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 47(8), 1211-1223.
- [104]. **A. Hector., M. Castillas., L. David., A. Jewel, A.G .Gomes., P. Morkovsky., J.R. Parga., E. Peterson (2007)**; Electrocoagulation mechanism for COD removal. Sep. Purif. Technol, 204-211.
- [105]. **G. Mouedhem., M. Feki., M. De Petris Wery., H.F. Ayedi (2008)**; Behaviour of aluminium electrodes in electrocoagulation process. J. Hazard . Mater, 150, 124-135.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [106]. **S. Irdemez., Y. S. Yildiz., V. Tosunoglu (2006)**; Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes. *Sep. Purif. Technol.*, 52, 394-401.
- [107]. Le dessalement de l'eau de mer aboulo.com
- [108]. **F.Z. Benaissa (2013)**; Etude sur le procédé d'osmose inverse pour le dessalement des eaux faiblement saumâtres. Mémoire de Master, Université de Aboubakr Belkaïd- Tlemcen.
- [109]. **M. Alain (2001)**; Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres. 1^{ème} édition 11, rue Lavoisier, Paris. France.
- [110]. **C. Tansakul (2009)**; Procédés hybrides à membranes pour le prétraitement d'eau de mer avant dessalement par osmose inverse. Thèse de DOCTORAT, Université de TOULOUSE France.
- [111]. **P. Danis**; dessalement de l'eau de mer » Ingénieur ENSIA Ancien Chef de projet chez Degremont. Doc J2700.
- [112]. **K.H. Choo., C.H. Lee (1996)**; Membrane fouling mechanism in the membrane-coupled anaerobic bioreactor. *Water Res.*, 30, 771–1780.
- [113]. **K. Batouche (2010)**; Intercalation de liquide ioniques dans les argiles. Thèse de Magister, Université de Constantine.
- [114]. **M. Khelifa (2019)**; Adsorption d'un produit pharmaceutique par une argile de type 1: 1 modifiée chimiquement. Mémoire de Master, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem.
- [115]. **N.J. Krou (2010)**; Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de DOCTORAT, Université de Toulouse.
- [116]. **S. Saaidia (2018)**; Dégradation d'un colorant cationique par photocatalyse, électro – oxydation et leur couplage. Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar- Annaba.
- [117]. **M. Amourache-Benazzouz (2019)**; Etude de l'élimination du bleu de méthylène et de composés organiques toxiques à partir de solutions aqueuses par un biosorbant non conventionnel, *Claviceps purpurea* hébergé par *Elytrigia repens* L: Implications sur la dépollution de l'eau et cas d'études. Thèse de Doctorat, Université 8 Mai 1945 Guelma.
- [118]. **I.S. Djakaou (2013)**; Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermiques : comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD. Thèse de Doctorat, Université de Pierre et Marie Curie France.

- [119]. **J.M. Poyatos., M.M. Munio., M.C. Almecija., J.C. Tarres., E. Hontoria., F. Osoria (2010)**; Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment. State of the Art, 205, 187-204.
- [120]. **M.A. Quiroz., E.R. Bandala., C.A. Martinez-Huitle (2011)**; Advanced Oxidation Processes (AOPs) For Removal of Pesticides From Aqueous Media. Pestic. Formut. Eff, 34, 685-730.
- [121]. **N. Bouanimba (2014)**; Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO₂. Thèse de Doctorat, Université des Frères Mentouri Constantine.
- [122]. **H. Huang., D.Y.C. Leunga., P.C.W. Kwongc., J. Xionga., L. Zhang (2013)**; Enhanced photocatalytic degradation of methylene blue under vacuum ultraviolet irradiation. Catal Today 201, 189–194.
- [123]. **K. Azrague., E. Bonnefille., V. Pradines., V. Pimienta., E. Oliveros., M.T. Maurette., F.B. Marquie (2005)**; Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. Photochem. Photobiol. Sci, 4, 406-408.
- [124]. **M. Litter (2005)**; Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment. The Handbook Environmental Chemistry. Part M. 2, 325-366.
- [125]. **R. Hernandez., M. Zappi., J. Colucci., R. Jones (2002)**; Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. J. Hazard. Mat, 92, 33-50.
- [126]. **R. Andreozzi., R. Marotta., N.A. Praéxus (2003)**; Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. Chemosphere, 50, 1319-1330.
- [127]. **R. Andreozzi., M. Canterino., R. Marotta., N. Paxeus (2005)**; Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. Journal of Hazardous Materials, 122, 243-250.
- [128]. **F. Haber., J. Weiss (1934)**; The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iron Salts. Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci, 147 (861), 332–351.
- [129]. **M.I Litter (1999)**; Heterogeneous photocatalysis: Transition metal ions in photocatalytic systems. Appl. Catal., B: Environ, 23, 89-114.
- [130]. **J.M. Herrmann (1999)**; Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. Catal. Today, 53(1), 115-129.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [131]. **R. Djellabi (2015)**; Contribution de la photocatalyse à l'élimination des polluants industriels. Thèse de Doctorat, Université de Badji Mokhtar-Annaba.
- [132]. **A.O. Ibadon., P. Fitzpatrick (2013)**; Review Heterogeneous Photocatalysis : Recent Advances and Applications. *Catalysts*, 3, 189-218.
- [133]. **S. Helali (2012)**; Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de Lumière naturelle ou artificielle (UV-A /UV-B). Thèse de Doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I.
- [134]. **J.M. Herrmann (2005)**; Heterogeneous photocatalysis: State of the art and present applications. *Top. Catal*, 34, 49-65.
- [135]. **H. Iboukhoulef (2014)**; Traitement des margines des huileries d'olive par les procédé oxydation avancé basés sur le system fenton-like (H_2O_2/Cu). Thèses de Doctorat, Université Mouloud Mammeri, Tizi-Ouzou.
- [136]. **H. Messrouk (2011)**; Contribution à l'évaluation et au traitement des eaux usées dans la région de Ouargla : Ces des composée phénoliques. Mémoire de Magister, Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [137]. **D.S. Bhatkhnade., S.P. Kamble., S.B. Sawant., V.G. Pangarkar (2004)**; Photocatalytic and photochemical degradation of nitrobenzene using artificial ultraviolet light. *Chem. Eng. J*, 102, 283-290.
- [138]. **I.J. Ochuma., R.P. Fishwick., J. Wood., J.M. Winterbottom (2007)**; Optimization of degradation conditions of 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene in water and reaction kinetics analysis using a cocurrent down flow contactor photocatalytic reactor. *Appl. Catal. B*, 73, 259-268.
- [139]. **D.F. Ollis., E. Pelizzetti., N. Serpone (1991)**; Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environ. Sci. technol.*, 25, 1522-1529.
- [140]. **W. Azzouza., M.I. Benayad (2016)**; Etude de l'élimination des polluants organiques dans les effluents industriels par les procédés photocatalytiques en présence de (UV/ZnO). Mémoire de Master, Université Abderrahmane Mira, Bejaia.
- [141]. **T.E. Agustina., H.M. Ang., V.K. Vareek (2005)**; A review of synergistic effect of photocatalysis and ozonation on wastewater treatment, *Journal of Photochemistry and Photobiology C : Photochemistry Reviews*, 6, 264-273.
- [142]. **Y. Belaissa., D. Nibou., A.A. Assadi., B. Bellal., M. Trari (2016)**; A new hetero-junction *p*-CuO/ *n*-ZnO for the removal of amoxicillin by photocatalysis under solar irradiation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 68, 254–265.

- [143]. **C. Yang., X. You., J. Cheng., H. Zheng., Y. Chen (2017)**; A novel visible-light-driven In-based MOF/graphene oxide composite photocatalyst with enhanced photocatalytic activity toward the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 200, 673–680.
- [144]. **I.F. Silva., I.F. Teixeira., R.D.F. Rios., G.M. do Nascimento., I. Binattid., H.F.V. Victória., K. Krambrock., L.A. Cury., A.P.C. Teixeira., H.O. Stumpf (2020)**; Amoxicillin photodegradation under visible light catalyzed by metal-free carbon nitride: An investigation of the influence of the structural defects. *Journal of Hazardous Materials*, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123713>.
- [145]. **E.S. Elmolla., M. Chaudhuri (2010)**; Degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution by the UV/ZnO photocatalytic process. *Journal of Hazardous Materials*, 173, 445–449.
- [146]. **D. Dimitrakopoulou., I. Rethemiotaki., Z. Frontistis., N.P. Xekoukoulotakis., D. Venieri., D. Mantzavinos (2012)**; Degradation, mineralization and antibiotic inactivation of amoxicillin by UV-A/TiO₂ photocatalysis. *Journal of Environmental Management*, 98, 168-174.
- [147]. **M. Ansari., A.H. Mahvi., M.H. Salmani., M. Sharifian., H. Fallahzadeh., M.H. Ehrampoush (2020)**; Dielectric barrier discharge plasma combined with nano catalyst for aqueous amoxicillin removal: Performance modeling, kinetics and optimization study, energy yield, degradation pathway, and toxicity. *Separation and Purification Technology*, 251, 117270.
- [148]. **Y. Wang., C. Chen., D. Zhou., H. Xiong., Y. Zhou., S. Dong., B.E. Rittmann (2019)**; Eliminating partial-transformation products and mitigating residual toxicity of amoxicillin through intimately coupled photocatalysis and biodegradation. *Chemosphere*, 237, 124491.
- [149]. **S. Le., W. Yang., G. Chen., A. Yan., X. Wang (2020)**; Extensive solar light harvesting by integrating UPCL C-dots with Sn₂Ta₂O₇/SnO₂: Highly efficient photocatalytic degradation toward amoxicillin. *Environmental Pollution*, 263, 114550.
- [150]. **M.E. Benacherine., N. Debbache., I. Ghoul., Y. Mameri (2017)**; Heterogeneous photoinduced degradation of amoxicillin by Goethite under artificial and natural irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 335, 70–77.
- [151]. **S.Y. Chun., W.J. Chung., S.S. Kim., J.T. Kim., S.W. Chang (2015)**; Optimization of the TiO₂/Ge composition by the response surface method of photocatalytic degradation under

ultraviolet-A irradiation and the toxicity reduction of amoxicillin. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 27, 291–296.

[152]. **Q. Chen., L. Chen., J. Qi., Y. Tong., Y. Lv., C. Xu., J. Ni., W. Liu (2019);** Photocatalytic degradation of amoxicillin by carbon quantum dots modified $K_2Ti_6O_{13}$ nanotubes: Effect of light wavelength. *Chinese Chemical Letters*, 30, 1214–1218.

[153]. **M. Verma., A.K. Haritash (2020);** Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics. *Environmental Technology & Innovation*, 20, 101072.

[154]. **Q. Li., R. Jia., J. Shao., Y. He (2019);** Photocatalytic degradation of amoxicillin via TiO_2 nanoparticle coupling with a novel submerged porous ceramic membrane reactor. *Journal of Cleaner Production*, 209, 755-761.

[155]. **E.S. Elmolla., M. Chaudhuri (2010);** Photocatalytic degradation of amoxicillin, ampicillin and cloxacillin antibiotics in aqueous solution using UV/ TiO_2 and UV/ H_2O_2/TiO_2 photocatalysis. *Desalination*, 252, 46–52.

[156]. **Y.J. Jung., W.G. Kim., Y. Yoon., J.W. Kang., Y.M. Hong., H.W. Kim (2012);** Removal of amoxicillin by UV and UV/ H_2O_2 processes. *Science of the Total Environment*, 420, 160–167.

[157]. **D. Kanakaraju., J. Kockler., C.A. Motti., B.D. Glass., M. Oelgemöller (2015);** Titanium dioxide/zeolite integrated photocatalytic adsorbents for the degradation of amoxicillin. *Applied Catalysis B: Environmental*, 166-167, 45-55.

[158]. **S. Basha., C. Barr., D. Keane., K. Nolan., A. Morrissey., M. Oelgemöller., J.M. Tobin (2011);** On the adsorption/photodegradation of amoxicillin in aqueous solutions by an integrated photocatalytic adsorbent (IPCA): experimental studies and kinetics analysis. *Photochemical & Photobiological Sciences*, 10, 1014–1022.

Liste des Tableaux

CHAPITRE 1 : Les rejets pharmaceutiques

Tableau I.1 : Quelques classes thérapeutiques des médicaments.....	4
Tableau I.2 : Présence des médicaments dans les eaux superficielles.....	6
Tableau I.3: Concentrations en médicaments (en µg/l) en entrée et sortie dans différentes stations d'épuration.....	10
Tableau I.4 : Les principales classes d'antibiotiques.....	14
Tableau I.5 : Propriétés physico-chimiques de l'Amoxicilline.....	15

CHAPITRE 2 : Les procédés de traitement

Tableau II.1 : Principales différences entre les adsorptions physique et chimique.....	23
Tableau II.2 : Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....	25

CHAPITRE 3 : Les travaux antérieurs

Tableau III.1 : Travaux récents sur la dégradation de l'amoxicilline par photocatalyse.....	41
----------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------

Liste des Figures

CHAPITRE 1 : Les rejets pharmaceutiques

Figure I.1 : Sources de la micropollution aqueuse par les produits pharmaceutiques.....	9
Figure I.2 : Les antibiotiques.....	14
Figure I.3 : Structure semi-développée de l'amoxicilline.....	15

CHAPITRE 2 : Les procédés de traitement

Figure II.1 : Phénomène de coagulation-floculation chimique.....	18
Figure II.2 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	20
Figure II.3 : Phénomène de l'osmose.....	21
Figure II.4 : Procédé de l'osmose inverse.....	21
Figure II.5 : Séparation en phase liquide par perméation à travers une membrane.....	22
Figure II.6 : étape de transfert d'un soluté lors de son adsorption.....	24
Figure II.7 : Classification des procédés d'oxydation avancée.....	26
Figure II.8 : Schéma de semi-conducteur excité par faisceaux lumineux conduisant à la création des «électrons» dans la bande de conduction et des «trous» dans la bande de valence.....	29
Figure II.9 : Schéma global représentant les étapes de la dégradation photocatalytique.....	30

Liste des abréviations

AIN : Anti-inflammatoire

AMX : Amoxicilline

ATB : Antibiotique

COD : Carbone Organique Dissous

COT : Carbone Organique Total

DBD : Décharge à Barrière Diélectrique

DBO₅ : Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours

DCO : Demande Chimique en Oxygène

HPLC : Chromatographie en phase Liquide à Haute Performance

HR : Humidité Relative

LC : Chromatographie en phase Liquide

MS : Spectre de Masse

POAs : Procédés d'Oxydation Avancées

RSM : Méthode de Surface de Réponse

SCMPR : Réacteur Photocatalytique à Membrane Céramique Submergée

STEP : Station d'épuration des eaux usées