

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la concentration en oxytétracycline sur  
l'efficacité de la photocatalyse**

Melle Karima GAHFIF

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI, Pr

Mme Fairouz KIES, MCA

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

**Composition du jury:**

Président	Mr Rabah BOUARAB	Pr	(ENP)
Rapporteuses /Promotrices	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	(ENP)
	Mme Fairouz KIES	MCA	(ENP)
Examineur	Mr Ammar SELATNIA	Pr	(ENP)
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM	MCB	(ENP)



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات  
Ecole Nationale Polytechnique

LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la concentration en oxytétracycline sur  
l'efficacité de la photocatalyse**

Melle Karima GAHFIF

Sous la direction de : Mme Faroudja MOHELLEBI, Pr

Mme Fairouz KIES, MCA

Présenté et soutenu publiquement le (18/06/2017)

**Composition du jury:**

Président	Mr Rabah BOUARAB	Pr	(ENP)
Rapporteuses /Promotrices	Mme Faroudja MOHELLEBI	Pr	(ENP)
	Mme Fairouz KIES	MCA	(ENP)
Examineur	Mr Ammar SELATNIA	Pr	(ENP)
Examinatrice	Mme Saliha HADDOUM	MCB	(ENP)

**ENP 2017**

# *Dédicaces*

*Je dédie ce mémoire aux personnes les plus proches  
de mon cœur :*

*Mes chers parents*

*Mes sœurs Fethia, Yasmine et Amina,*

*Mon frère Mohamed,*

*Ma nièce Imène et son papa Khaled,*

*A toute ma famille et à mes amis,*

*A celle qui a accompli avec moi ce modeste travail  
dans la bonne ambiance, Amina*

*A tous ceux qui m'ont aidée de près ou de loin.*

*KARIMA*

# *Remerciements*

*En premier lieu, je remercie Allah le tout puissant qui m'a donné la patience et le savoir pour accomplir et réaliser ce modeste travail.*

*Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles du département de Génie Chimique, sous la direction de Pr F. MOHELLEBI et Dr F. KIES. Je les remercie d'avoir dirigé mon travail et d'avoir su créer les conditions qui m'ont permis de mener à bien ce projet.*

*Mes remerciements s'adressent également au Pr R. BOUARAB qui me fait l'honneur de présider le jury, au Dr S. HADDOUM et au Pr A. SELATNIA pour avoir accepté d'examiner mon travail.*

*Je tiens également à remercier le Pr F. BENTAHAR pour avoir mis gracieusement à ma disposition le réacteur de photocatalyse et la lampe UV et le Dr D. TASSALIT pour son aide quant au montage expérimental et à la mise à disposition du catalyseur  $TiO_2$ .*

*Mes remerciements vont également aux enseignants et techniciens des départements de Génie Chimique, Génie Minier et Génie Mécanique pour leur aide.*

*Enfin, je ne serais jamais aussi reconnaissante envers ceux qui m'ont soutenue moralement et matériellement afin de mener à terme ce travail.*

### ملخص : تأثير تركيز الأوكسيستيتراسيكلين على فعالية التحفيز الضوئي.

إن تواجد الأدوية في المحيط مشكل ناشئ. حل ممكن لتحديد تلوث المياه هو طريقة التحفيز الضوئي غير المتجانس. هذا العمل يتمثل في تحديد تأثير التركيز الابتدائي للأوكسيستيتراسيكلين، مضاد الحيوي ذو استهلاك كبير في العالم، على فعالية التحلل بالتحفيز الضوئي غير المتجانس على ثنائي أكسيد التيتانيوم وذلك في مفاعل مستمر وتحت إشعاع فوق البنفسجي. النتائج المحصل عليها تبين أن الفعالية تتعلق بالتركيز الابتدائي للملوث وأن حركية التفاعل تتبع نموذج لانغموير-هنشلوود.

**كلمات مفتاحية:** الأوكسيستيتراسيكلين، التحفيز الضوئي، ثنائي أكسيد التيتانيوم، معالجة المياه.

### **Abstract: Influence of oxytetracycline concentration on the efficiency of photocatalysis.**

The presence of drugs in the environment is an emerging problem. A possible solution to limit water pollution is the heterogeneous photocatalysis process. This study consists in determining the effect of the initial oxytetracycline concentration on its degradation efficiency by heterogeneous photocatalysis on TiO<sub>2</sub> in a continuous reactor and under UV irradiation. The results show that the efficiency depends on the initial pollutant concentration and that the degradation kinetics follows the Langmuir-Hinshelwood model.

**Key words:** Oxytetracycline, Photocatalysis, TiO<sub>2</sub>, Water treatment.

### **Résumé : Influence de la concentration en oxytétracycline sur l'efficacité de la photocatalyse.**

La présence de médicaments dans l'environnement est un problème émergent. Une solution possible pour limiter la pollution des eaux est le procédé de photocatalyse hétérogène. Dans cette étude, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale en oxytétracycline, sur l'efficacité de sa dégradation par photocatalyse hétérogène sur TiO<sub>2</sub> dans un réacteur continu et sous irradiation UV. Les résultats obtenus montrent que l'efficacité dépend de la concentration initiale en polluant et que la cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood.

**Mots clés :** Oxytétracycline, Photocatalyse, TiO<sub>2</sub>, Traitement des eaux.

**Table des matières**

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction .....	
Partie 1: Revue bibliographique .....	11
Chapitre 1: Les polluants pharmaceutiques .....	12
1.1. Présence des médicaments dans l'environnement .....	13
1.2. Effet des antibiotiques sur l'environnement .....	14
1.3. Consommation des tétracyclines.....	14
1.4. L'oxytétracycline .....	15
1.4.1. Formule de l'oxytétracycline.....	15
1.4.2. Structure de l'oxytétracycline.....	15
1.4.3. Propriétés chimiques.....	16
1.4.4. Propriétés physiques .....	16
Chapitre 2 : La photocatalyse .....	17
2.1. Applications de la photocatalyse pour la dépollution .....	18
2.2. La photocatalyse hétérogène: description et principe .....	18
2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles.....	20
2.4. Influence de la quantité du catalyseur.....	21
2.5. Cinétique des réactions photocatalytiques .....	22
Partie 2 : Partie expérimentale.....	23
Chapitre 3 : Dégradation de l'oxytétracycline par photocatalyse (TiO <sub>2</sub> /UV) .....	24
3.1. Le réacteur de photocatalyse.....	25
3.2. Les conditions opératoires .....	26
3.3. Cinétique de dégradation de l'oxytétracycline.....	27
3.4. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	29
Conclusion générale .....	32
Références bibliographiques.....	33

---

**Liste des tableaux**

Tableau 1.1 : Composés pharmaceutiques les plus souvent rencontrés dans l'environnement (Delgado Zambrano et al., 2009).....	13
Tableau 1.2 : Consommation annuelle des tétracyclines dans divers pays (ESAC, 2005 ; Thiel-Bruhn, 2003).....	14
Tableau 2.1 : Potentiels standards de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Lide, 2003).....	20
Tableau 2.2 : Concentration optimale en catalyseur pour la dégradation photocatalytique UV/TiO <sub>2</sub> de différents polluants. ....	21
Tableau 3.1 : Conditions opératoires.....	26
Tableau3.2 : Temps d'équilibre et efficacité en fonction des concentrations initiales en oxytétracycline. ....	28
Tableau3.3 : Constantes apparentes en fonction de la concentration initiale en oxytétracycline. ....	30
Tableau 3.4 : Constantes du modèle Langmuir-Hinshelwood .....	30



**Liste des figures**

Figure 1.1 : Structure de l'oxytétracycline.....	16
Figure 1.2 : Caractère amphotère à prédominance basique de l'oxytétracycline.....	16
Figure 2.1 : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène(Nakata et Fujishima, 2012). .....	19
Figure 3.1 : Schéma de principe de l'installation de photocatalyse.....	25
Figure 3.2 : Dispositif expérimental.....	26
Figure 3.3 : Cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline pour les différentes concentrations. .....	27
Figure 3.4 : Influence de la concentration en oxytétracycline sur la cinétique de dégradation. .....	28
Figure 3.5 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood.....	29
Figure 3.6 : Application du modèle Langmuir-Hinshelwood .....	30

**Liste des nomenclatures**

<b>Symbole</b>	<b>Signification</b>	<b>Unité</b>
<b>C</b>	Concentration du polluant en solution au temps t	mg/L
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentration initiale en polluant	mg/L
<b>C<sub>TiO2</sub></b>	Concentration en TiO <sub>2</sub>	g/L
<b>k<sub>e</sub></b>	Constante d'équilibre d'adsorption du réactant	L/mg
<b>k</b>	Constante de vitesse de réaction de Langmuir-Hinshelwood	mg/L.min
<b>k<sub>app</sub></b>	Constante de vitesse apparente de dégradation	min <sup>-1</sup>
<b>r</b>	vitesse de dégradation du polluant	mg /min
<b>t</b>	Temps	min

## Liste des abréviations

ads	Adsorbé
BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
Eg	Energie de la bande interdite.
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
UV	Ultra Violet

## Introduction

Suite à l'amélioration des soins médicaux, à l'allongement de l'espérance de vie et au développement de l'élevage industriel, la quantité de médicaments consommés a augmenté.

Parallèlement, grâce aux progrès considérables dans les technologies d'analyses chimiques, il est maintenant possible de mesurer de nombreux résidus de médicaments dans l'eau à des concentrations extrêmement basses, souvent plusieurs fois inférieures à celles détectables il y a quelques années. Cela signifie, par exemple, que les traces d'un morceau de sucre dissous dans un réservoir d'une contenance d'environ 2,7 milliards de litres d'eau (environ 19 millions de baignoires remplies) peuvent être mesurées par des méthodes d'analyses modernes ! (Pills, 2010).

Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Aznaroff, 1977). De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines (Miège, 2006). Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface (Heberer, 2002).

De nombreux médicaments possèdent plusieurs propriétés leur permettant d'occasionner des impacts et des effets néfastes chez des organismes terrestres et aquatiques. L'effet de ces polluants sur la santé et leurs risques écologiques rend nécessaire le développement de procédés plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles.

Le traitement idéal, s'il existe, serait celui qui consomme le moins de produits, le moins d'énergie et qui ne rejeterait rien de nocif dans l'environnement. Dans ce cadre de contraintes, la photocatalyse bénéficie de nombreux atouts : elle ne nécessite pas de coproduits, demande peu d'énergie et minimise les rejets secondaires car c'est un procédé d'oxydation qui permet une bonne minéralisation des polluants.

L'objet de ce travail est de voir l'effet de la concentration initiale en oxytétracycline sur l'efficacité de sa dégradation par photocatalyse dans un réacteur continu.

Ce document est composé de deux parties:

La première partie est une revue bibliographique portant sur les polluants pharmaceutiques et sur la technique de photocatalyse.

La deuxième partie du travail est expérimentale et porte sur la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline avec des concentrations initiales entre 20 et 200 mg/L.

**Partie 1:**  
**Revue bibliographique**

**Chapitre 1:  
Les polluants  
pharmaceutiques**

## Chapitre 1: Les polluants pharmaceutiques

Les premières études concernant une pollution médicamenteuse des eaux ont été rapportées dans les années 70 aux Etats-Unis. Ces résultats n'ont pas reçu beaucoup d'attention jusqu'au moment où un lien de cause à effet a pu être établi entre l'éthinylestradiol et la croissance des poissons de rivière (Delgado Zambrano et al.,2009).

### 1.1. Présence des médicaments dans l'environnement

Actuellement, beaucoup de mesures de concentration en produits pharmaceutiques ont été effectuées pour une variété d'échantillons de l'environnement tels que, les eaux résiduaires, les eaux souterraines, les eaux de surface ou encore l'eau potable. Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au  $\mu\text{g/L}$  dans diverses matrices environnementales. Le tableau 1.1 présente les composés pharmaceutiques les plus souvent rencontrés dans l'environnement.

**Tableau 1.1 : Composés pharmaceutiques les plus souvent rencontrés dans l'environnement (Delgado Zambrano et al.,2009).**

Groupe	Produits Pharmaceutiques
<b>Antibiotiques</b>	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxicillin, Spiramycin, Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
<b>Antidépresseurs</b>	Mianserin
<b>Tranquillisants</b>	Diazepam
<b>Antiépileptiques</b>	Carbamazepine
<b>Anti-inflammatoires/ Analgésiques</b>	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Metamizol, Codeine, Indométacine, Naproxène, Phénazone, Fenopropène, Paracétamol
<b>Agents de contraste</b>	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.
<b>Estrogènes et Hormones</b>	17- $\beta$ -estradiol, 17- $\alpha$ -éthinyloestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acétate
<b>Bêta-Bloquants</b>	Metoprolol, Propranolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
<b>Anticancéreux</b>	Cyclophosphamide, Ifosfamide
<b>Diurétiques</b>	Furosemide
<b>Régulateurs lipidiques</b>	Bezafibrate, acide Clofibrique, Fenofibrate, Gemfibrozil

## 1.2. Effet des antibiotiques sur l'environnement

Les antibiotiques sont des médicaments à usage humain et vétérinaire. Après ingestion, la plupart des antibiotiques ne sont pas complètement assimilés dans l'organisme. Ils peuvent ainsi être excrétés dans les urines ou les selles en molécule-mère ou sous une forme métabolisée. Les antibiotiques utilisés pour les animaux de rente sont rejetés directement dans le sol lorsque les animaux sont en pâturage. Ensuite, les eaux de ruissellement font office de source de propagation et de contamination.

Ces médicaments peuvent occasionner des effets nocifs chez des organismes terrestres et aquatiques. De nombreux antibiotiques prescrits ne sont que peu "absorbés" par l'organisme : 30 à 90 % de la dose de composé prescrite peut ainsi être rejetée dans les eaux usées via l'urine du patient (Berger, 1986 ; Alcock, 1999 ; Richardson et Bowron, 1985). Certains de ces antibiotiques sont peu biodégradables. D'autres se dégradent plus rapidement mais sont aussi considérés comme des polluants persistants car ils sont introduits en continu dans l'environnement, en raison de leur forte consommation. En raison de leurs propriétés antibactériennes, les antibiotiques sont très toxiques envers les algues bleues et les algues vertes. Une étude (Pan, 2008) a mis en évidence que l'antibiotique amoxicilline induisait une diminution de la photosynthèse chez la cyanobactérie *Synechocystis* sp.

Les microalgues et cyanobactéries occupant les plus bas niveaux trophiques, c'est à dire la base de la chaîne alimentaire, des modifications de leur diversité ou de leur abondance pourraient avoir un effet indirect sur le reste des organismes d'eau douce (Pan, 2008).

## 1.3. Consommation des tétracyclines

Les tétracyclines constituent un groupe d'antibiotiques largement utilisé. Les données sur leur consommation annuelle à des fins humaines et vétérinaires sont fragmentaires (tableau 1.2).

Les données disponibles pour divers pays indiquent une consommation totale de tétracyclines variant entre 1 et 2575 tonnes annuellement (Thiele-Bruhn, 2003 et ESAC, 2005). Selon Sanderson et al. (2005), 60 % des antibiotiques utilisés en 1997 pour la médecine animale en Europe étaient des tétracyclines. En 2001, plus de 2500 tonnes de tétracyclines ont été utilisées en Europe pour des soins vétérinaires (Halling-Sorensen, 2002).

**Tableau 1.2 : Consommation annuelle des tétracyclines dans divers pays (ESAC, 2005 ; Thiel-Bruhn, 2003).**

Pays	Allemagne	Danemark	États-Unis	France	Italie	Royaume-Uni
<b>Consommation en tétracyclines (tonnes/an)</b>	82,36	13	2575	63,25	10,87	228



## 1.4. L'oxytétracycline

L'oxytétracycline est un antibactérien naturel de la famille des tétracyclines, isolé en 1950 par Finlay (Finlay et al., 1950) à partir d'échantillons de terre (d'où l'une de ses dénominations commerciales, la Terramycine). Produit par un champignon inférieur de l'ordre des Actinomycètes (*Streptomycesrimosus*), il possède une activité bactériostatique à spectre large sur les bactéries à Gram positif et Gram négatif. Il est actif contre une grande variété de bactéries. Cependant, certaines souches de bactéries ont développé une résistance à cet antibiotique, ce qui a réduit son efficacité pour le traitement de certains types d'infections.

L'oxytétracycline agit sur la capacité des bactéries à produire des protéines essentielles. Sans ces protéines, les bactéries ne peuvent pas croître, se multiplier et augmenter en nombre. L'oxytétracycline arrête donc la propagation de l'infection et les bactéries restantes sont tuées par le système immunitaire ou finissent par mourir d'elles même (Goldman et al., 1983).

### 1.4.1. Formule de l'oxytétracycline

Sa formule moléculaire brute est  $C_{22}H_{24}N_2O_9$

- **Sa nomenclature:** (4S,4aR,5S,5aR,6S,12aS)-4-diméthyl-amino-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,5,6,10,12,12a-hexahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxonaphtacène-2-carboxamide
- **Il peut être commercialisé sous deux formes**

- sous forme de chlorhydrate, de formule :  $C_{22}H_{24}N_2O_9, HCl$ .

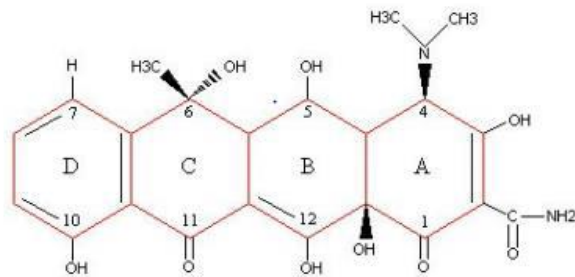
- sous forme de dihydrate, de formule :  $C_{22}H_{24}N_2O_9, H_2O$ .

### 1.4.2. Structure de l'oxytétracycline

Les caractéristiques de la structure de l'oxytétracycline (figure 1.1) sont énumérées ci-après,

- Un squelette de base dérivé du naphhtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- Une structure très oxygénée comportant notamment un noyau phénol, un hydroxyle énolique et un enchaînement  $\beta$ -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et deux fonctions cétones,
- une fonction amine tertiaire basique (groupement diméthylamine),
- une fonction carboxamide.

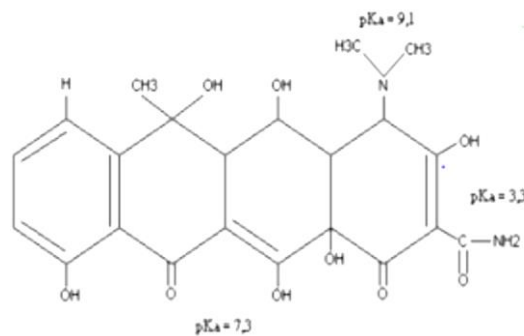
Toutes les tétracyclines ont en commun le même squelette tétracyclique, le noyau naphhtacène, qui résulte de la condensation de quatre cycles insaturés à six chaînons.



**Figure 1.1 : Structure de l'oxytétracycline.**

### 1.4.3. Propriétés chimiques

L'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère (figure 1.2) à prédominance basique. La présence d'un groupement diméthylamine (amine tertiaire) est à l'origine du caractère basique de cette molécule. Les fonctions cétones et alcools induisent quant à elles une acidité faible. La salification de la fonction amine tertiaire permet la préparation de sels tels que les chlorhydrates hydrosolubles, sels qui seront utilisés dans le nouveau protocole d'antibio-prévention. Les solutions de ces sels sont acides, facilement hydrolysables et instables.



**Figure 1.2: Caractère amphotère à prédominance basique de l'oxytétracycline.**

### 1.4.4. Propriétés physiques

L'oxytétracycline se présente comme une poudre cristalline jaune, de masse molaire 460,4g/mole et de point de fusion de 182°C.

- La présence de plusieurs systèmes à doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule dans l'ultraviolet.
- La présence de plusieurs carbones asymétriques lui procure une action sur la lumière polarisée. Le pouvoir rotatoire spécifique de l'oxytétracycline est de  $-196^\circ$  dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 mol/L.
- Sous sa forme non ionisée, elle est peu soluble dans l'eau et soluble dans les solvants organiques. Sous sa forme ionisée, elle est soluble dans l'eau et les alcools mais insoluble dans les solvants organiques.

# **Chapitre 2 : La photocatalyse**

## Chapitre 2 : La photocatalyse

De nouveaux procédés de traitement ont émergé au cours des vingt dernières années parmi lesquels nous pouvons citer les procédés d'oxydation avancée (POA), très intéressants pour la dégradation de molécules organiques récalcitrantes. Ces techniques sont complémentaires aux méthodes habituelles de floculation, de précipitation, d'adsorption sur charbon actif et des procédés membranaires.

L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et autres composés minéraux tels que  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NH}_4^+$ , etc. La photocatalyse, qui fait partie de ces POA, est un procédé d'oxydation catalytique mettant en jeu un photocatalyseur solide et un rayonnement ultraviolet.

### 2.1. Applications de la photocatalyse pour la dépollution

La photocatalyse a trouvé plusieurs applications dans le domaine de l'environnement: destruction des polluants aqueux (Matthews et al., 1991), purification de l'air (Furman., 2006), récupération des métaux, et surtout, plus récemment, obtention de matériaux autonettoyants tels que les surfaces vitrées (Pichat et al., 2000).

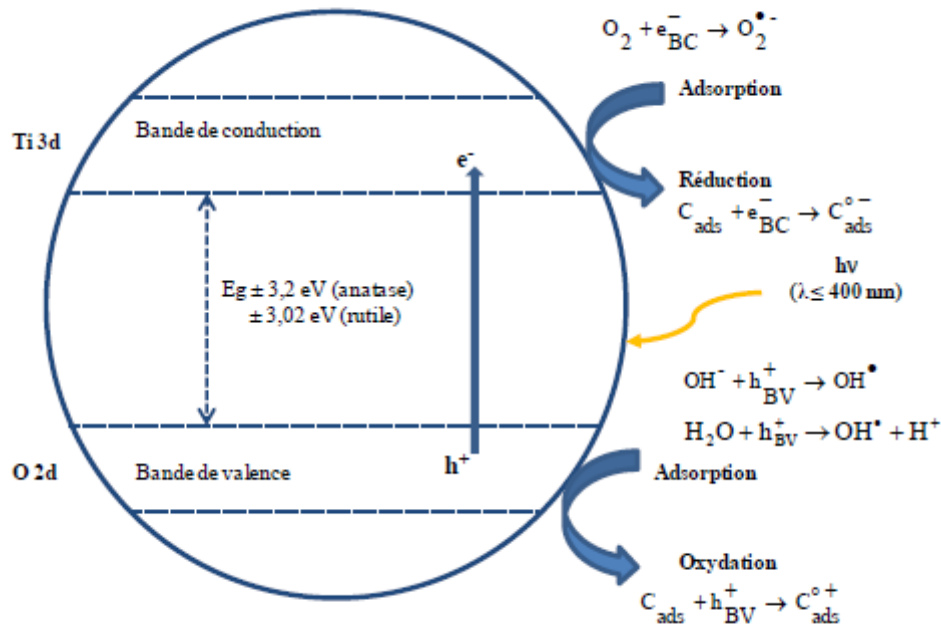
Les applications photocatalytiques pour la dépollution de l'eau sont déjà arrivées au stade de pilote industriel (Chergui et al., 2007). Malgré le faible pourcentage de l'irradiation solaire absorbée (3,5%) par le  $\text{TiO}_2$ , des procédés solaires ont été mis en place (Robert et al., 2003). Des études ont montré l'efficacité du procédé sur des familles de composés organiques très différentes telles que les colorants (Guillard et al., 2003), les pesticides (Herrmann et Guillard., 2000 ; Qamar et al., 2006), les hydrocarbures saturés ou insaturés (Herrmann et al., 2007) et les phénols (Sun et al., 2009 ; Wang et al., 2009). Huchon (2006) a obtenu une dégradation du chloro-4 phénol par photocatalyse avec un catalyseur de type nano-tube de dioxyde de titane.

### 2.2. La photocatalyse hétérogène: description et principe

La photocatalyse hétérogène est un procédé faisant intervenir un catalyseur et un rayonnement électromagnétique.

Le principe de ce procédé repose sur l'absorption par le catalyseur, qui est en général un semi-conducteur, d'une radiation lumineuse d'énergie supérieure à la bande interdite du semi-conducteur. Plusieurs oxydes métalliques peuvent être utilisés comme catalyseurs,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CdS}$ , par exemple. L'évaluation de l'activité photocatalytique en suivant la cinétique de dégradation du bleu de méthylène révèle que le  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et le  $\text{SrTiO}_3$  sont les semi-conducteurs les plus efficaces (Miyachi, 2002). Cependant, le succès de ces deux derniers est limité par le problème de corrosion et de la stabilité chimique, ce qui rend le dioxyde de titane le plus intéressant des photocatalyseurs. De plus, du fait de sa disponibilité sur le marché, de son faible coût, le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en traitement photocatalytique (Kaneko et Okura, 2002).

La structure électronique du  $\text{TiO}_2$  se présente sous forme de bandes séparées par une bande interdite. La bande de basse énergie est la bande de valence (BV). Elle est formée par les orbitales 2p de l'oxygène et la bande à haute énergie est la bande de conduction (BC). Elle est formée par les orbitales 3d de l'atome de titane (figure 2. 1).



**Figure 2.1 : Schéma du principe de la photocatalyse hétérogène (Nakata et Fujishima, 2012).**

En présence de dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ), d'un accepteur d'électron tel que le dioxygène ( $\text{O}_2$ ) et sous éclairage, les composés organiques peuvent être minéralisés. La première étape de la réaction est l'absorption du rayonnement et la génération des paires électrons/trous au sein des particules de  $\text{TiO}_2$  (figure 2.1). Un électron ( $e^-$ ) de la bande de valence est promu vers la bande de conduction et ainsi un trou ( $h^+$ ) se crée dans la bande de valence (équation 2.1).



Les paires électrons/trous vont migrer vers la surface du catalyseur avec des possibilités de recombinaison entre eux. La présence du dioxygène va limiter le phénomène de recombinaison. L'électron créé va être capté par l'oxygène dissout et créer l'ion surperoxyde (équation 2.2).



A la surface du  $\text{TiO}_2$ , il se produit une réaction entre les trous formés et les ions hydroxyles ( $\text{OH}^-$ ) ou les molécules d'eau ( $\text{H}_2\text{O}$ ) et ainsi, le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ) est généré en solution (équations 2.3 et 2.4).

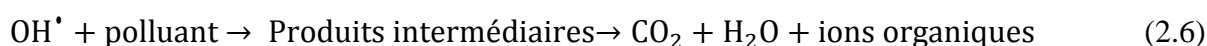




Selon le potentiel d'oxydoréduction, les trous formés peuvent aussi réagir avec un composé C donneur d'électron adsorbé à la surface du catalyseur (équation 2.5).



Les composés organiques présents dans la solution vont être principalement oxydés par le radical hydroxyle. La réaction d'oxydation passe par la formation de produits intermédiaires puis peut aboutir à la minéralisation (équation 2.6).



Il faut également considérer la réaction de recombinaison électron-trou (2.7) dans le volume de la particule ou sur la surface.



La recombinaison est le processus limitant de la photocatalyse car elle empêche l'utilisation des porteurs de charge en surface pour la réaction catalytique.

### 2.3. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le tableau (2.1) résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,05 \text{ V/ENH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ).

**Tableau 2.1 : Potentiels standards de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Lide, 2003).**

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
OH <sup>•</sup>	2,80*
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	1,77
HO <sub>2</sub> <sup>•</sup>	1,70
MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,67
ClO <sub>2</sub>	1,50
O <sub>2</sub>	1,23

\* En milieu acide et pour la réaction :  $^{\bullet}\text{OH} + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Le procédé de photocatalyse repose sur la formation des radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$ , capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. Il permet alors, la dégradation de molécules en phase aqueuse.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxique,
- Ne pas être corrosif pour les équipements,
- Être le plus rentable possible,
- Être relativement simple à manipuler.

Pour les raisons citées ci-dessus, des oxydants puissants comme  $\text{XeF}$ ,  $\text{OF}_2$  et  $\text{H}_4\text{RnO}_6$ , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur disposition à former des trihalométhanes cancérigènes avec les matériaux organiques (Rook., 1974). Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène: ( $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), sont attractifs pour le traitement de l'eau.

#### 2.4. Influence de la quantité du catalyseur

La quantité de catalyseur utilisée affecte le rendement de dégradation des polluants. Plusieurs études (Correia et al., 2011 ; Mezughi et al., 2014) ont montré une augmentation du taux de dégradation d'un composé avec l'augmentation de la quantité du catalyseur. Cependant, ce taux de dégradation peut accuser une décroissance du fait d'une part, de la difficulté de pénétration du rayonnement et d'autre part, d'une possible diminution des sites d'adsorption disponibles à la surface des catalyseurs. En effet, lorsque la quantité en catalyseur est élevée, les particules de catalyseur auraient tendance à s'agglomérer et ainsi moins de sites d'adsorption seraient disponibles (Ahmed et al., 2009).

Le tableau 2.2 donne la concentration optimale en catalyseur de la dégradation par photocatalyse UV/ $\text{TiO}_2$  de la tilosyne et de la spiramicine.

**Tableau 2.2 : Concentration optimale en catalyseur pour la dégradation photocatalytique UV/ $\text{TiO}_2$  de différents polluants.**

Polluant	$C_0$ (mg/L)	$C_{\text{TiO}_2}$ (g/L)	$C_{\text{TiO}_2}$ optimale (g/L)	Taux de dégradation (%)	Références
Tilosyne	20	0,0-4,0	1,0	99	Ounnar (2016)
Tilosyne	10	0,05- 1,0	0,5	100	Tassalit (2013)
Spiramicine	20	0,0-4,0	1,0	99	Ounnar (2016)
Spiramicine	10	0,05- 0,2	0,1-0,2	100	Tassalit (2013)

## 2.5. Cinétique des réactions photocatalytiques

Le modèle Langmuir-Hinshelwood (1926) est l'un des modèles cinétiques les plus employés pour décrire les réactions photocatalytiques (Herrmann et al., 1999). Il repose sur les hypothèses suivantes :

- les isothermes d'adsorption sont de type Langmuir,
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à celle de la transformation chimique.

Ce modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant par l'équation (2.8).

$$r = -\frac{dC}{dt} = \frac{k k_e C}{1 + k_e C} = \frac{k_{app} C}{1 + k_e C} \quad (2.8)$$

Avec

$r$  : la vitesse de dégradation du polluant (mg/min),

$k$  : la constante de Langmuir-Hinshelwood (mg/L.min),

$k_e$  : la constante d'équilibre d'adsorption du réactant (L/mg),

$C$  : la concentration en polluant (mg/L),

$k_{app}$  : la constante de vitesse apparente de dégradation ( $\text{min}^{-1}$ ).

Pour une concentration initiale du substrat  $C_0$  très faible. L'équation du modèle de Langmuir-Hinshelwood peut être simplifiée à une équation du premier ordre (équation 2.9)

$$r = -\frac{dc}{dt} = k k_e C = k_{app} C \quad (2.9)$$

Avec

$k_{app}$  : la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre.

La linéarisation de l'équation (2.9) donne pour  $C=C_0$  et  $r = r_0$  l'équation (2.10).

$$r_0 = k_{app} C_0 = \frac{k k_e C_0}{1 + k_e C_0} \Rightarrow \frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k k_e} + \frac{1}{k} C_0 \quad (2.10)$$



**Partie 2 :**  
**Partie expérimentale**

**Chapitre 3:**  
**Dégradation de**  
**l'oxytétracycline par**  
**photocatalyse (TiO<sub>2</sub>/UV)**

### Chapitre 3 : Dégradation de l'oxytétracycline par photocatalyse ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ )

L'objet de cette étude est de voir l'effet de la concentration initiale en oxytétracycline sur l'efficacité de sa dégradation et ce, en maintenant tous les autres paramètres constants (masse du catalyseur, débit, intensité lumineuse, température).

#### 3.1. Le réacteur de photocatalyse

La photo-dégradation de l'oxytétracycline a été réalisée dans un réacteur continu en lit fluidisé et sous irradiation UV avec  $\text{TiO}_2$  comme catalyseur. Le montage expérimental a été réalisé au niveau du département génie chimique. La figure 3.1 illustre le réacteur photocatalytique.

Le réacteur de photocatalyse utilisé est un réacteur continu constitué d'un serpentin, d'une longueur de 50 cm et de diamètre intérieur de 5 cm, placé horizontalement à l'intérieur d'un cylindre en verre recouvert de papier aluminium. Une lampe UV (20W) est placée à l'intérieur du serpentin. Le catalyseur  $\text{TiO}_2$  est utilisé en suspension dans la solution d'oxytétracycline.

La solution chargée en polluant, stockée dans un réservoir, est agitée mécaniquement pour assurer une bonne dispersion du catalyseur dans la solution. Le réacteur est alimenté en eau polluée par le biais d'une pompe. Les échantillons sont prélevés à la sortie du réacteur à des intervalles de temps réguliers (10min).

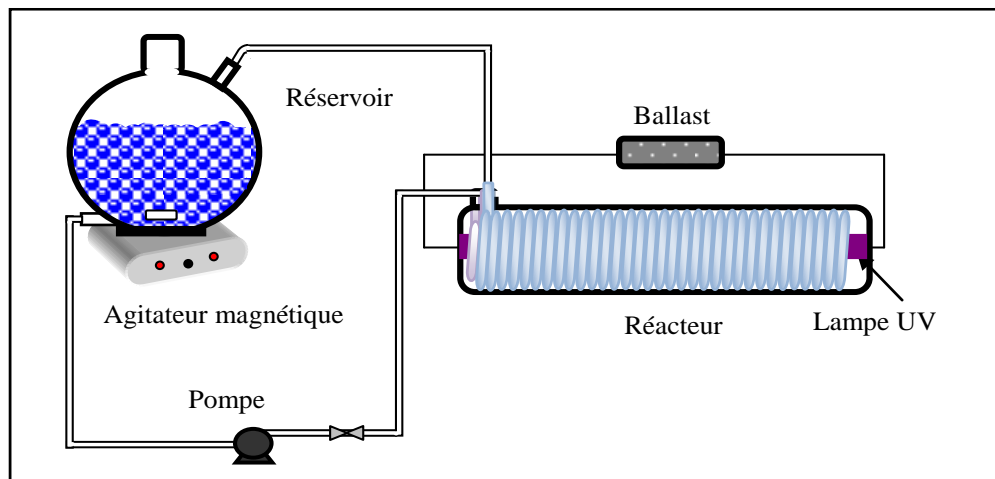
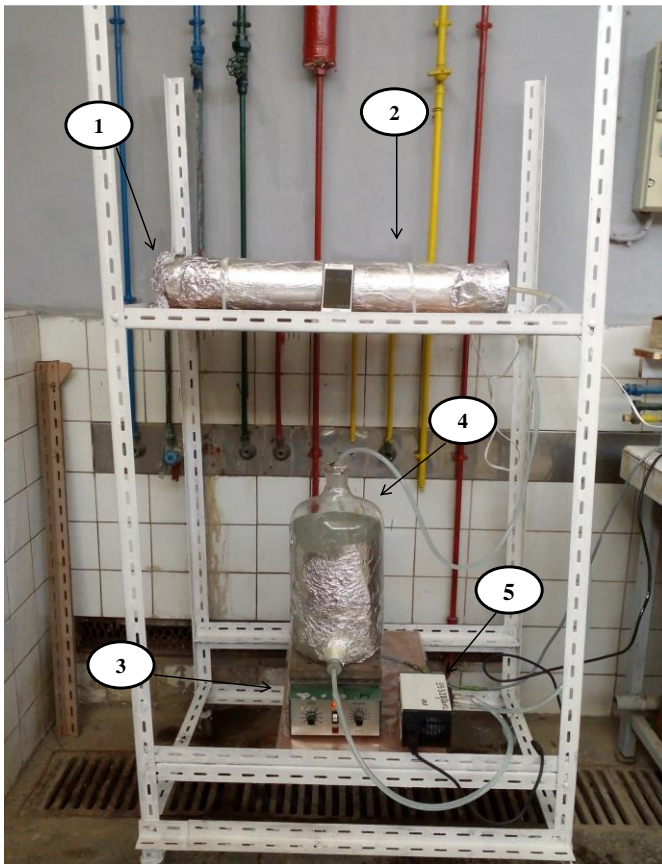


Figure 3.1 : Schéma de principe de l'installation de photocatalyse.

Pour mieux visualiser l'installation, une photographie des différents éléments la constituant est donnée par la figure 3.2.



① Lampe UV (puissance = 20W)



② Serpentin (de dimensions : Longueur 50cm, diamètre 5cm)



③ Agitateur magnétique

④ Réservoir (contenant le  $\text{TiO}_2$  en suspension dans la solution d'oxytétracycline)

⑤ Pompe doseuse

Figure 3.2 : Dispositif expérimental.

### 3.2. Les conditions opératoires

Pour étudier l'influence de la concentration initiale en oxytétracycline, nous avons choisi les conditions opératoires suivantes (Tableau 3.1).

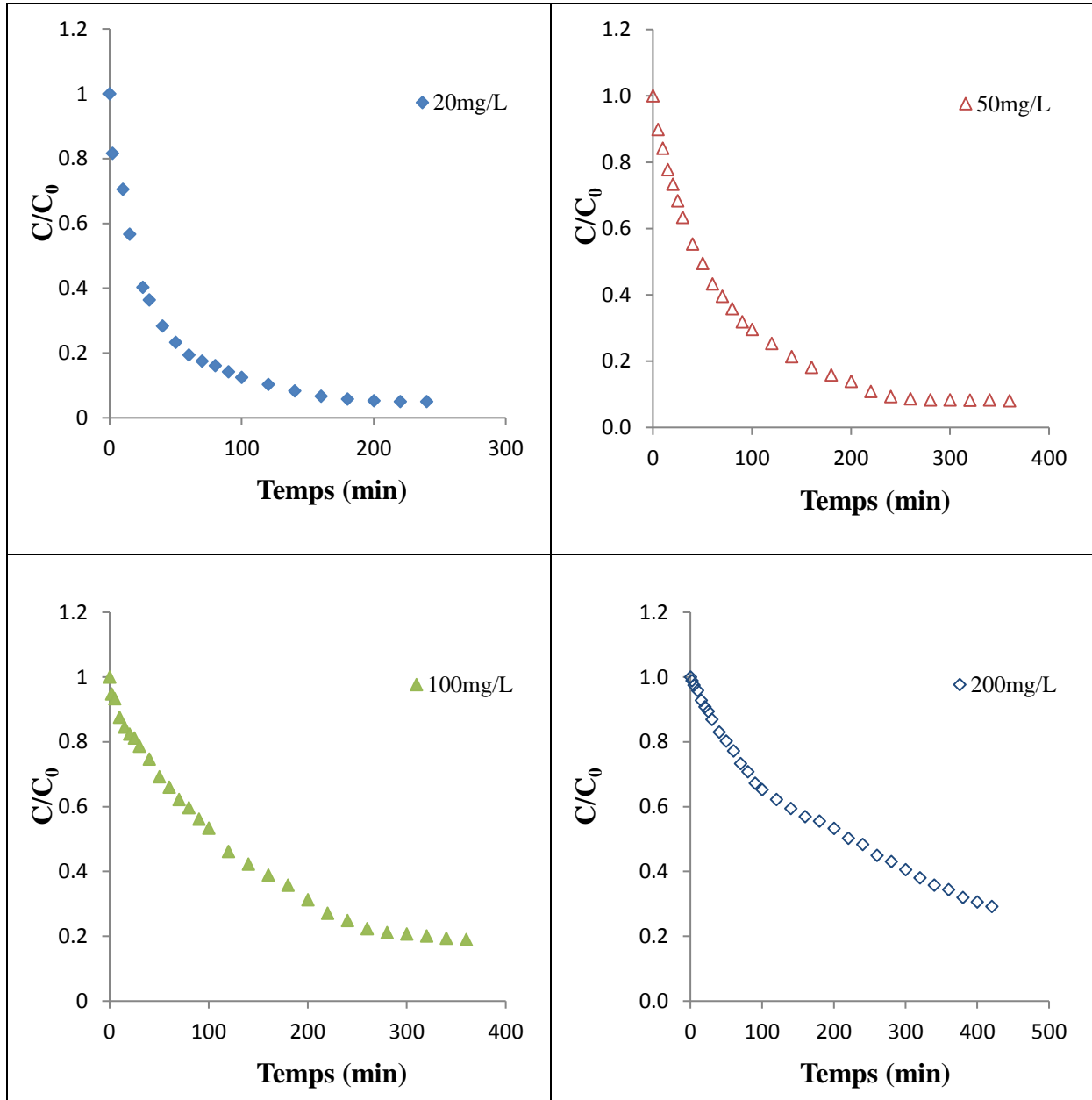
Tableau 3.1 : Conditions opératoires.

Photocatalyse	Concentration initiale en oxytétracycline (mg/L)	20, 50, 100 et 200
	Volume de la solution d'oxytétracycline (L)	3
	Débit (mL/min)	0,79
	Concentration en $\text{TiO}_2$ (g/L)	0,75
	Puissance de la lampe UV (W)	20

Des échantillons prélevés à des intervalles de temps réguliers sont centrifugés, filtrés dans des filtres seringues ( $0,45\mu\text{m}$ ) et finalement analysés dans le spectromètre UV/visible à la longueur d'onde 365 nm (Gahfif et Hadid, 2017).

### 3.3. Cinétique de dégradation de l'oxytétracycline

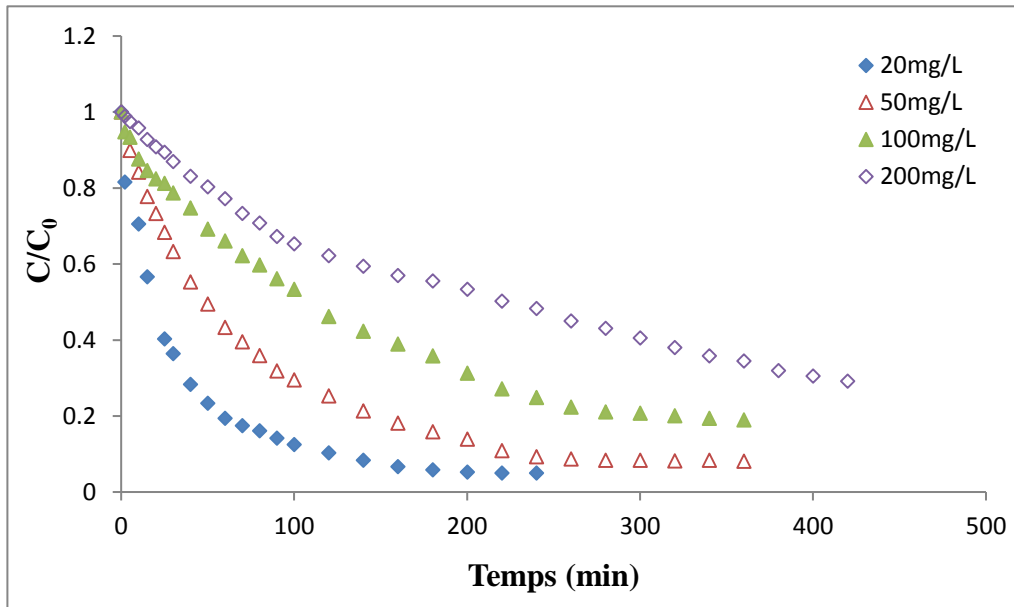
La cinétique de dégradation de l'oxytétracycline est déterminée par le suivi de la variation du rapport  $C/C_0$  en fonction du temps. La figure(3.3) représente les cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline pour les concentrations initiales de 20, 50, 100 et 200 mg/L.



**Figure 3.3 : Cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline pour les différentes concentrations.**

Nous remarquons que les courbes présentent toutes la même allure. La concentration en oxytétracycline diminue avec le temps jusqu'à atteindre un équilibre qui varie en fonction de la concentration.

La figure 3.4 met en évidence l'influence de la concentration sur le taux de dégradation du polluant.



**Figure 3.4 : Influence de la concentration en oxytétracycline sur la cinétique de dégradation.**

De la figure 3.4, nous remarquons d'une part, que le taux de dégradation diminue avec l'augmentation de la concentration en oxytétracycline et d'autre part, que le temps d'équilibre devient plus important avec l'élévation de la concentration (tableau 3.2). Ce résultat peut être expliqué par l'insuffisance de formation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  à la surface du  $\text{TiO}_2$  car la pénétration de la lumière est réduite lorsque la concentration du polluant est élevée (Merabet et al., 2009; Herrmann et al., 1999).

**Tableau 3.2 : Temps d'équilibre et efficacité en fonction des concentrations initiales en oxytétracycline.**

$C_0$ (mg/L)	20	50	100	200
Temps d'équilibre(min)	210	280	340	420
Efficacité (%)	95,0	91,5	81,1	70,1

D'après les résultats du tableau 3.2, nous constatons que le taux d'efficacité le plus important atteint (95%) est obtenu pour une concentration en oxytétracycline de 20mg/L et ce, au bout de 210 minutes.

### 3.4. Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood

Plusieurs études ont démontré que la photocatalyse hétérogène des composés organiques peut être décrite par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (Yang et al., 2008 ; Merabet et al., 2009).

Le plus souvent, la dégradation par photocatalyse est modélisée par une cinétique de premier ordre (Mathew, 1996 ; Kinkennon, 1995) donnée par l'équation (2.9) pour les faibles concentrations en polluant (<1mmole/L).

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{app}C \quad (2.9)$$

Avec

t : le temps (min),

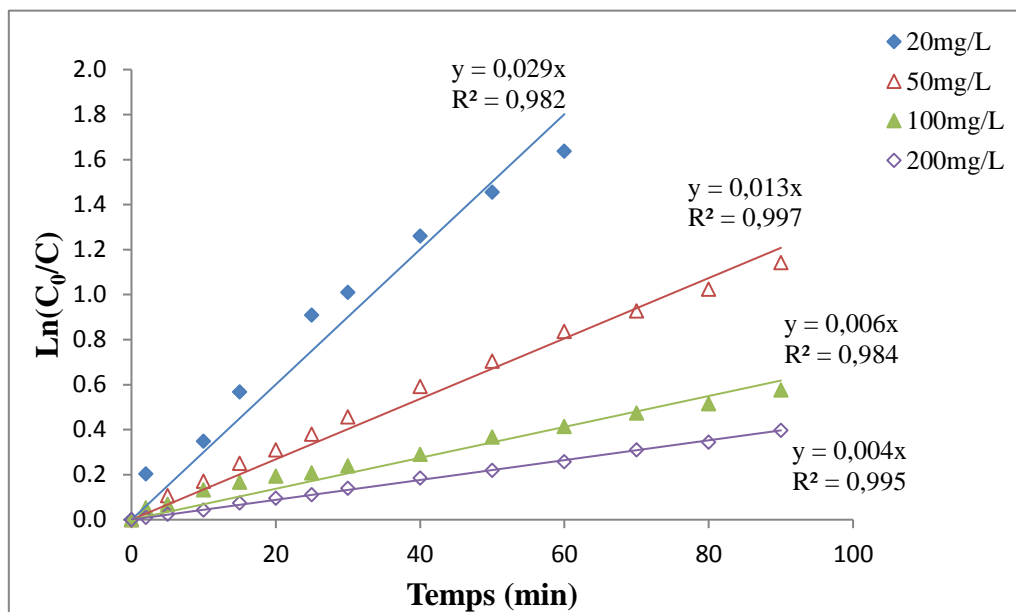
C : la concentration du polluant (mg/L),

$k_{app}$  : la constante de vitesse apparente d'une réaction de pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

L'intégration de l'équation (2.9) abouti à l'équation (3.1).

$$\text{Ln}(C_0/C) = k_{appt}t \quad (3.1)$$

La variation temporelle de  $\text{Ln}(C_0/C)$  est présentée en figure 3.5.



**Figure 3.5 : Application du modèle de Langmuir-Hinshelwood.**

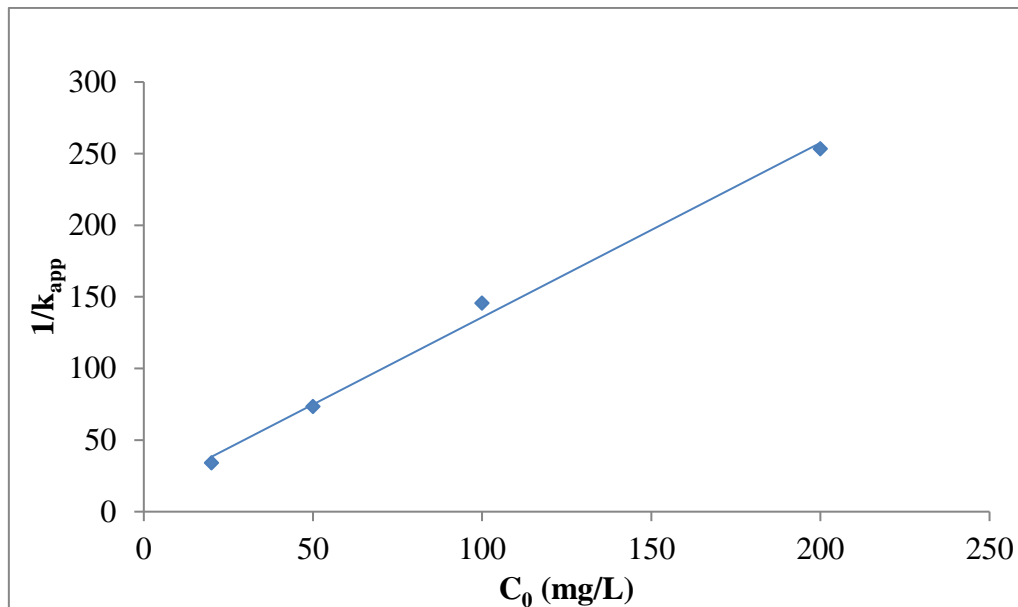
La figure 3.5 montre que la première étape de la dégradation suit une cinétique du premier ordre avant d'entamer une deuxième étape très lente où elle tend vers l'équilibre. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ounnar (2016) pour la spiramycine et la tilosynepour des concentrations supérieures ou égales à 20mg/L.

Les valeurs de  $k_{app}$  sont regroupées dans le tableau (3.3). Nous remarquons que le  $k_{app}$  diminue avec l'augmentation de  $C_0$ . Cette diminution de  $k_{app}$  avec  $C_0$  a déjà été observée par plusieurs auteurs (Tsai et al., 2009 ; Kaneco et al., 2004).

**Tableau 3.3 : Constantes apparentes en fonction de la concentration initiale en oxytétracycline.**

$C_0$ (mg/L)	$k_{app}$ (min <sup>-1</sup> )	$R^2$
20	0,02932	0,9815
50	0,01364	0,9968
100	0,00687	0,9837
200	0,00395	0,9955

Connaissant le  $k_{app}$ , nous pouvons accéder par le biais de l'équation (2.10) aux constantes du modèle de Langmuir-Hinshelwood en traçant  $1/k_{app}$  en fonction de  $C_0$ (figure 3.6).

**Figure 3.6 : Application du modèle Langmuir-Hinshelwood**

Le tableau 3.4 regroupe les valeurs des constantes cinétiques déterminées.

**Tableau 3.4 : Constantes du modèle Langmuir-Hinshelwood**

Polluant	$C_0$ (mg/L)	$C_{TiO_2}$ (g/L)	$k_e$ (L/mg)	$k$ (mg/L.min)	$R^2$	Références
Oxytétracycline	20-200	0,75	0,087	0,821	0,9952	Cette étude
Spiramycine	5-80	1,00	0,040	0,756	0,9924	Ounnar (2016)
Tilosyne	5-80	1,00	0,018	1,097	0,9951	Ounnar (2016)



D'après le tableau 3.4, la constante de Langmuir-Hinshelwood ( $k$ ) déterminée dans notre étude est nettement supérieure à la constante d'équilibre ( $k_e$ ). De tels résultats ont déjà été observés par d'autres auteurs (Enriquez et Pichat, 2001; Ounnar, 2016).

Plusieurs hypothèses auraient été émises pour expliquer cet écart :

- Photodégradation du polluant en solution et à la surface du catalyseur,
- Changement des propriétés électroniques de surface du catalyseur entraînant une distribution des sites d'adsorption,
- Insuffisance de sites d'adsorption pour initier la réaction.

Laquelle de ces hypothèses s'applique-t-elle réellement ?

## Conclusion générale

La présence de résidus de médicaments dans les matrices environnementales aqueuses même à des teneurs extrêmement faibles de l'ordre du ng/L ou µg/L constitue un danger potentiel sur les écosystèmes.

Les traitements conventionnels réalisés dans les stations d'épuration n'éliminent pas complètement ces composés qui sont alors rejetés dans l'environnement.

Le développement de technologies plus efficaces capables de dégrader des polluants récalcitrants est devenu nécessaire.

Une possibilité pour limiter le rejet de ces composés, serait l'utilisation de l'un des procédés de traitement d'oxydation avancés (POA) qui est la photocatalyse sur TiO<sub>2</sub>/UV. Ce procédé a l'avantage de minéraliser totalement le polluant.

Ce travail a pour objet d'étudier l'effet de la concentration en polluant sur l'efficacité de la dégradation de l'oxytétracycline par photocatalyse dans un réacteur continu en présence de dioxyde de titane et sous irradiation UV. Cet antibiotique, comme nous avons pu le constater au cours de la première partie de ce document, a été choisi à cause de sa forte utilisation à l'échelle mondiale et de son impact potentiel sur l'environnement.

Les résultats de cette étude, effectuée avec une masse fixe en catalyseur, peuvent se résumer comme suit :

- Le taux de dégradation dépend de la concentration initiale. Plus la concentration est élevée et moins bonne est l'efficacité,
- Le temps d'équilibre augmente avec la concentration en polluant,
- La cinétique est parfaitement modélisée par Langmuir-Hinshelwood.

Ces premiers résultats sont prometteurs et méritent d'être complétés par la prise en considération d'autres paramètres comme : la concentration en catalyseur, le type de catalyseur, le mode d'utilisation du catalyseur, la source d'irradiation.

**Références bibliographiques****-A-**

Ahmed S., Rasul M.G., Brown R., Hashib M.A., Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *Journal of Environmental Management*, 92, 311-330, 2009.

Alcock, R.E., Sweetman, A., Jones, K.C. Assessment of organic contaminant fate in wastewater treatment plants. I. selected compounds and physiochemical properties. *Chemosphere*. Volume 38, Issue 10, 2247–2262, 1999

**-B-**

Berger K., Peterson B., Buening-Pfaune, H..Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain.*Arch.Lebensmittelsh*,Volume 37, 99–102, 1986.

**-C-**

Chergui S., Bouafia et Alloune R., Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées : Principe et applications, *Revue des Energies Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen* pp.163 – 170, 2007.

Correia F., Goetz V., Plantard G., Sacco D.A model for solar photocatalytic mineralization.*Sol. Energy Eng.*, 133, 2011.

**-D-**

Delgado Zambrano L. F., Albasi C. Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement. *Techniques de l'ingénieur*, RE 141. France, juillet 2009

**-E-**

Esac Site Officiel de l'European Surveillance of Antimicrobial Consumption, 2005.

Enriquez R., Pichat P. Interactions of humic acid quinoline and TiO<sub>2</sub> in water in relation to quinolinephotocatalytic removal. *Langmuir* 17;6132-6137, 2001.

**-F-**

Finlay A.C., Hobby G.L., P'an S.Y., Terramycin, a new antibiotic.*Science* 111, 85, 1950.

Furman M., Conception et fabrication par stéréolithographie d'un catalyseur monolithique en vue de l'intensification du procédé photocatalytique pour la dépollution de l'air Thèse de doctorat Institut National Polytechnique de Lorraine E.N.S.I.C.-Nancy, 2006.

**-G-**

Gahfif K. et Hadid A. adsorption d'un polluant pharmaceutique sur bentonite modifiée et photocatalyse, *Ecole Nationale Polytechnique, Alger*,96p., 2017.

Goldman R. F., Hasan T., Hall C. et Strycharz W. A. photoincorporation of tetracycline into escherichia coli ribosomes. identification of the major proteins photolabeled by native tetracycline and tetracycline photoproducts and implications for the inhibitory action of tetracycline on protein synthesis.*Biochemistry*, Volume 22, pp. 359-368., 1983.

Guillard C., Disdier J., Monnet C., Dussaud J., Malato S., Blanco J., Maldonado M. I., Herrmann J.-M., Appl. Catal. B : Environ., 46, 319, 2003.

**-H-**

Halling-Sorensen B., Sengelov G. et Tjornelund J. Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria including selected tetracycline-resistant bacteria. *Archives of environmental contamination and toxicology*, vol. 42, no 2, p. 263-271, 2002.

Heberer T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*. Volume 131, 5-17, 2002

Herrmann J.M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 115-129, 1999.

Herrmann J.M., Guillard C., Disdier J., Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and applications to removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, Volume 53, pp 115-129, 2000.

Herrmann J.M., Monnet C., Dussaud S., Malato J., et Blanco M., *Catalysis Today* 53 115-129, 2007

Hignite C., et Aznaroff D.L. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *Life Sciences*. Volume 20, 337-341, 1977.

**-K-**

Kaneco S., Rahman M.A., Suzuki S., Ohta K. Optimization of solar photocatalytic degradation conditions of bisphenol A in water using titanium dioxide. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 163, 419-424, 2004.

Kaneko M, Okura I. *Photocatalysis: Science and Technology*, Springer Berlin Heidelberg, 20 nov. 2002 - 360 pages

Kinkennon A.E., Green D.B., Hutchinson B., The use of simulated or concentrated natural solar radiation for the TiO<sub>2</sub>-mediated photodecomposition of Basagran, Diquat, and Diuron, *Chemosphere* 31 3663-3671, 1995.

**-L-**

Lide D. R., *CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook)*, 85th edition. CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C., 2003

**-M-**

Mathew R., Khan S.U., Photodegradation of metolachlor in water in the presence of soil mineral and organic constituents, *Agric J. Food Chem.* 44 3996-4000, 1996.

Matthews R., Pelizzetti E., Schiavello M., Eds. *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy*, Kluwer: Dordrecht, 1991.

Merabet S, Bouzaza A, Wolbert D, Photocatalytic degradation of indole in a circulating upflow reactor by UV/TiO<sub>2</sub> process--influence of some operating parameters, *Journal of hazardous materials* , 2009

Mezughi K. Tizaoui C. MaanAlkhatib F., Effect of TiO<sub>2</sub> concentration on photocatalytic degradation of reactive orange 16 dye, *Advances in Environmental Biology*, Volume: 8, Issue: 3, Pages: 692 - 695, 2016

Miège C., Favier M., Brosse C., Canler J-P, Coquery M. Occurrence of betablockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area (France) and risk assessment for the downstream rivers. *Talanta*. Volume 70, Issue 4, 739-744.2006.

Miyauchi M. Nakajima A., Watanabe T., Hashimoto K., photocatalysis and photoinduced hydrophilicity of various metal oxide thin films, *Chem. Mater.* 14 2812-2816,2002.

Nakata K. etFujishima A., TiO<sub>2</sub>photocatalysis: Design and applications. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, 13, 169-189,2012.

**-O-**

Ounnar A., Traitement des effluents pharmaceutiques par couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), Alger, 116 p., 2017.

**-P-**

PanX.,DengC., ZhangD., WangJ., Mu, G. et Chen, J. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, Volume 89, Issue 4, 207–213,2008.

Pichat P., Disdier J., Hoang-Van C., Mas D., Goutailler G., Gaysse C., *Catal. Today*, Vol. 63, pp 363, 2000.

Pills, Projet de coopération européenne Pills - Les résidus pharmaceutiques dans le système aquatique - un défi pour l'avenir – Novembre, 2010

**-Q-**

Qamar M., Saquib M., Muneer M., *Desalination* 171 pp185-193, 2006.

**-R-**

RichardsonM.L., Bowron, J.M.The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *J. Pharm. Pharmacol.* Vol 37, Issue 1, 1–12, 1985.

Robert D., Dongui B., Weber J.V., Heterogeneous photocatalytic degradation of 3-nitroacetophenone in TiO<sub>2</sub> aqueous suspension.*Journal of Photochemistry and Photobiology: A Chemistry*, Vol. 156, pp 195- 200, 2003.

Rook J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment.Exam*, 23,234-243,1974.

**-S-**

Sanderson H., Ingerslev F., Brain R. A., Halling-Sorensen B., Bestari J. K., Wilson C. J., Johnson D. J. et Solomon K. R., Dissipation of oxytetracycline, chlortetracycline, tetracycline and doxycycline using HPLC-UV and LC/MS/MS under aquatic semi-field microcosm conditions. *Chemosphere*, vol. 60, no 5, p. 619-629, 2005.

Sun D., Nakajima A., Watanabe I., Watanabe T., Hashimoto K., TiO<sub>2</sub>-coated optical fiber bundles used as a photocatalytic filter for decomposition of gaseous organic compounds, *Photochem. Photobiol. A: Chem.* 136, 111-116, 2009.

**-T-**

Tassalit D., Dégradation photocatalytique de polluants organiques dans une suspension aqueuse, Thèse de Doctorat de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), Algérie, 127 p., 2013.

Thiele-Bruhn S. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 166, no 2, p. 145-167, 2003.

Tsai W., Lee M., Su T., Chang Y., Photodegradation of bisphenol-A in a batch TiO<sub>2</sub> suspension reactor. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 269-275, 2009.

**-W-**

Wang N., Li X., Mele G., Wang Y., Quan X., Chen G., Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO<sub>2</sub> nanotube fabricated by anodic oxidation method, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 146, pp 30-35, 2009.

**-Y-**

Yang L., Yu L.E., Ray M.B., degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis, *Water Research*, 2008.