

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la photocatalyse  
de l'oxytétracycline**

Melle Amina HADID

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



LAVALEF

Département Génie Chimique

Laboratoire de Valorisation des Energies Fossiles

Mémoire de Master en Génie Chimique

**Influence de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la photocatalyse  
de l'oxytétracycline**

Melle Amina HADID

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)

## *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail aux personnes les plus chères que je possède au monde :*

- *Mes parents*
- *Mon frère: Zakaria Mohamed*
  
- *A tous mes amis,*
- *A celle qui a réalisé avec moi ce mémoire dans la bonne ambiance, Karima,*
- *A tous ceux qui me sont chers.*

*AMINA*



## **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 المحفز على فعالية التحفيز الضوئي للأوكسيتيترا سيكلين.

الهدف من هذا العمل هو تطبيق تقنية التحفيز الضوئي في إزالة التلوث من المياه المحملة بالأوكسيتيترا سيكلين. تمت دراسة تأثير كمية المحفز (أكسيد التيتان) على محلول من الأوكسيتيترا سيكلين تركيزه 50مغ/لتر. دراسة الحركية، التي تمت لعدة تركيزات لأكسيد التيتان أقل من 1 غ/لتر، اظهرت أن تركيز 0,75 غ/لتر يوافق الفعالية الاعلى. و علاوة على ذلك، اتضح أن هذه الحركية تتبع نموذج الدرجة الأولى.

**كلمات مفتاحية :** أوكسيتيترا سيكلين، التحفيز الضوئي، أكسيد التيتان، معالجة المياه.

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

The objective of this study is to apply the photocatalysis process for the treatment of water polluted with oxytetracycline. The influence of the amount of  $TiO_2$  catalyst has been studied for an oxytetracycline concentration of 50 mg/L. The kinetics, carried out for several  $TiO_2$  concentrations of less than 1 g/L, revealed that the higher efficiency is obtained for a catalyst concentration of 0.75 g/L. Moreover, it appears that these kinetics follow the first-order model.

**Key words:** Oxytetracycline, Photocatalysis,  $TiO_2$ , Water treatment.

**Résumé :** Influence de la concentration du catalyseur sur l'efficacité de la photocatalyse de l'oxytétracycline.

L'objet de ce travail est d'appliquer le procédé de photocatalyse dans la dépollution d'une eau chargée en oxytétracycline. L'influence de la quantité en catalyseur  $TiO_2$  a été étudiée pour une concentration en oxytétracycline de 50mg/L. Les cinétiques, réalisées pour plusieurs concentrations en  $TiO_2$  inférieures à 1g/L, ont révélé que l'efficacité la plus grande est obtenue pour une concentration en catalyseur de 0,75g/L. En outre, il s'avère que ces cinétiques suivent le modèle de premier ordre.

**Mots clés:** Oxytétracycline, Photocatalyse,  $TiO_2$ , Traitement des eaux.

**Table des matières**

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des nomenclatures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	11
Première partie : Revue bibliographique.....	13
Chapitre 1 : Pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques.....	14
1.1. Voies de contamination par les produits pharmaceutiques .....	15
1.2. Présence dans les stations d'épuration et dans l'eau potable.....	16
1.3. Effet sur les écosystèmes .....	16
1.4. L'oxytétracycline.....	17
1.4.1. Formule de l'oxytétracycline .....	17
1.4.2. Structure de l'oxytétracycline .....	18
1.4.3. Caractères physiques .....	18
1.4.4. Propriétés chimiques .....	18
Chapitre 2 : La photocatalyse.....	20
2.1. Traitement de la tétracycline par photocatalyse .....	21
2.2. Principe et mécanismes de la photocatalyse.....	21
2.3. Le choix du catalyseur.....	23
2.4. L'oxyde de titane (TiO <sub>2</sub> ).....	23
2.4.1. Propriétés structurales et thermodynamiques.....	24
2.4.2. Domaines d'application du dioxyde de titane .....	24
2.5. Domaine spectral de l'activation du TiO <sub>2</sub> .....	25
2.6. Influence de la concentration en catalyseur.....	25
Deuxième partie : Résultats expérimentaux.....	27
Chapitre 3 : Dégradation de l'oxytétracycline par photocatalyse (TiO <sub>2</sub> /UV).....	28
3.1. Réacteur de photocatalyse .....	29
3.2. Essais de photodégradation .....	30
3.3. Cinétique de dégradation de l'oxytétracycline .....	30
3.4. Modélisation de la cinétique de photodégradation .....	32
3.5. L'ordre de la réaction par rapport au catalyseur.....	34

Conclusion générale .....	36
Références bibliographiques .....	37



---

**Liste des tableaux**

Tableau 2.1 : Energie de la bande interdite et de la longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs (Malato, 1999).....	23
Tableau 2.2 : Exemples des travaux concernant l'optimisation de la concentration en catalyseur.....	26
Tableau 3.1 : Conditions opératoires du traitement photocatalytique.....	30
Tableau 3.2 : Effet de la concentration en TiO <sub>2</sub> sur l'efficacité. ....	32
Tableau 3.3 : Valeurs des constantes de vitesse apparente. ....	33
Tableau 3.4 : Constantes de vitesse apparente de dégradation des différents polluants. ....	34

**Liste des figures**

Figure 1.1 : Différentes voies d'entrées des médicaments dans l'environnement (Heberer, 2002).....	15
Figure 1.2 : Structure de l'oxytétracycline (Delépée, 2003).....	18
Figure 2.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO <sub>2</sub> . ....	22
Figure 2.2 : Phases cristallines du dioxyde de Titane (Austin, 2008 ; Woodley et al., 2009). 24	
Figure 2.3 : Domaines spectraux de l'absorption du spectre solaire par le TiO <sub>2</sub> (Fujishima et al., 1972).....	25
Figure 3.1 : Dispositif expérimental (a : Schéma de principe, b : Photographie). ....	29
Figure 3.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline. ....	30
Figure 3.3 : Cinétiques de photodégradation de l'oxytétracycline (C <sub>0</sub> =50mg/L). ....	31
Figure 3.4 : Influence de la concentration en catalyseur sur la cinétique de photodégradation de l'oxytétracycline (C <sub>0</sub> =50mg/L). ....	32
Figure 3.5 : Application du modèle de pseudo-premier ordre aux différentes cinétiques. ....	33
Figure 3.6 : Représentation logarithmique de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur .....	35

**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>k'</b>	Constante de la réaction	min <sup>-1</sup>
<b>k<sub>app</sub></b>	Constante de vitesse apparente de dégradation	min <sup>-1</sup>
<b>n</b>	Ordre de la réaction	-
<b>r</b>	Vitesse de dégradation du polluant	mole/min
<b>t</b>	Temps	min
<b>λ</b>	Longueur d'onde	nm

**Liste des abréviations**

BC	Bande de conduction
BV	Bande de valence
$E_g$	Energie de la bande interdite
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
STEP	Station d'Épuration
TC	Tétracycline
UV	Ultra Violet

## Introduction générale

La pollution de l'eau est une altération qui rend son utilisation dangereuse et qui perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. Les origines de la pollution des eaux sont variées et intimement liées aux activités humaines : pollutions domestiques, urbaines, industrielles et agricoles. Les principales manifestations de la pollution des eaux de surface sont de nature chimique ou biologique et peuvent être pathogènes pour l'homme.

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques, il y a les médicaments. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par les excréments des animaux, par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux de décharges.

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de détecter la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations chimiques variant du nanogramme (ng) au microgramme ( $\mu\text{g}$ ) par litre (Heberer, 2002 ; Paxeus, 2004; Carlsson et al., 2006 ; Gros et al, 2006).

Les efforts se sont donc mobilisés pour le développement de traitements efficaces d'élimination des polluants des eaux usées afin d'être en mesure d'éliminer des polluants de plus en plus spécifiques et complexes. Les procédés d'oxydation avancée (POA), parmi lesquels la photocatalyse, se sont révélés être des traitements efficaces pour l'élimination des composés récalcitrants aux traitements conventionnels des composés organiques.

Les procédés d'oxydation avancée qui utilisent des oxydants propres tels que l'eau oxygénée ou l'ozone offrent des alternatives aux méthodes classiques pour traiter les substances non biodégradables. Outre leur utilisation pour le traitement des eaux, les POAs ont déjà prouvé leur efficacité dans le domaine de l'environnement par plusieurs applications ; la purification de l'air intérieur et extérieur, comme par exemple l'élimination des oxydes d'azote atmosphériques (NO<sub>x</sub>) qui provoquent des pluies acides (busuki, 1994 ; Negishi, 1998) et l'élimination des odeurs (Peral et al., 1992 ; Yaron al., 2010)

Parmi les POA, il y a la technique de photocatalyse hétérogène, en présence de TiO<sub>2</sub> et rayons UV, qui est actuellement utilisée dans la dégradation d'un grand nombre de polluants contenus dans l'eau, en particulier la dégradation de polluants organiques récalcitrants, qui constituent de nos jours l'un des problèmes majeurs de la pollution.

Le présent travail consiste à optimiser la concentration en catalyseur lors de la dégradation de l'oxytétracycline, dans un réacteur de photocatalyse continu, dans une gamme de concentrations inférieures à 1g/L. Cette dernière a déjà été prouvée comme étant optimale en taux d'efficacité et en vitesse pour quelques antibiotiques (Ounnar, 2016).

Ce document est composé de deux parties :

Dans la première partie, nous avons présenté une synthèse bibliographique relative à la pollution des eaux par les polluants pharmaceutiques et à la technique de photocatalyse.

La deuxième partie du travail est expérimentale et porte sur l'influence de la concentration  $\text{TiO}_2$  sur les cinétiques de dégradation de l'oxytétracycline.

**Première partie :**  
**Revue bibliographique**

**Chapitre 1 :**

**Pollution de l'eau par  
les produits  
pharmaceutiques**

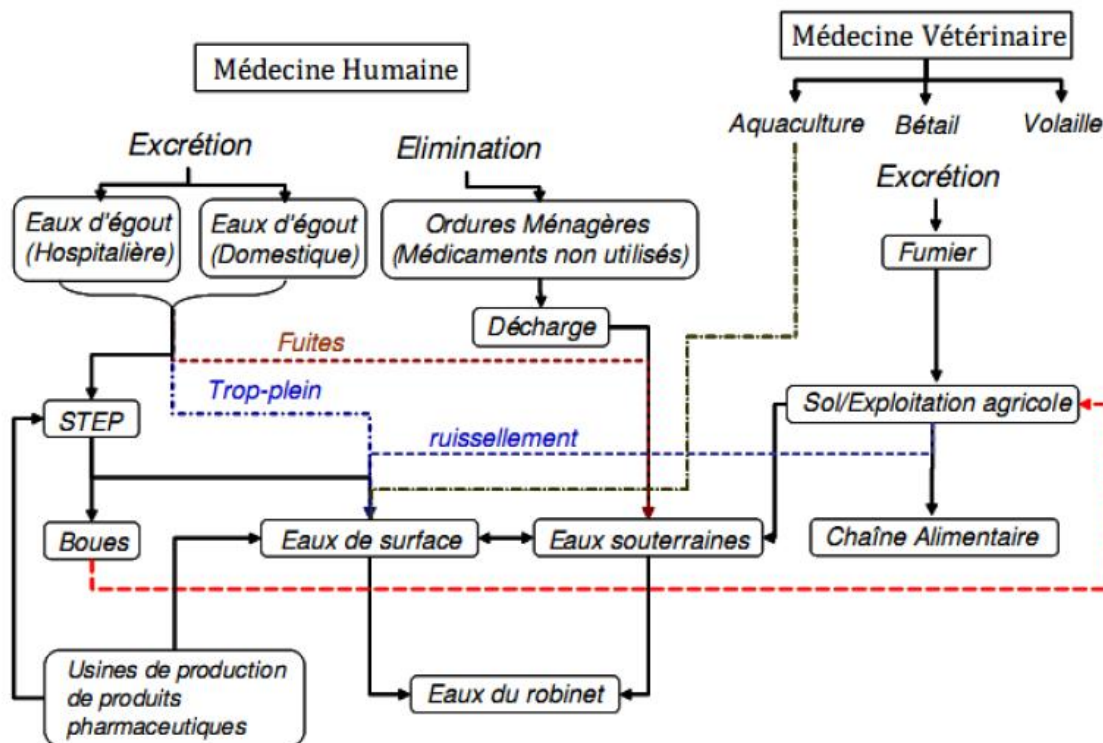


## Chapitre 1 : Pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques

### 1.1. Voies de contamination par les produits pharmaceutiques

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé (= transformé par le corps), excrété, puis rejeté dans les eaux usées qui sont traitées variablement dans les stations d'épuration (Halling-Sorensen, 1998). Il existe une autre voie de contamination du milieu naturel : les médicaments jetés avec les déchets ménagers peuvent polluer les sols et les eaux souterraines en cas d'enfouissement en décharge (figure 1.1).

Les rejets d'usines de fabrication ou de conditionnement de médicaments constituent la seconde source de rejets de ces composés dans l'environnement. Ces rejets peuvent en effet entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement (Besse, 2010).



**Figure 1.1 : Différentes voies d'entrées des médicaments dans l'environnement (Heberer, 2002).**

Par ailleurs, les hôpitaux sont une source de rejets de certains médicaments, d'anesthésiques, de désinfectants et de produits d'aide au diagnostic (produits de contraste pour l'imagerie par rayons X par exemple). Toutes ces substances peuvent se retrouver dans les eaux usées (Kümmerer, 2001). Les élevages industriels d'animaux apportent aussi une contribution locale à la contamination des milieux aqueux.

## 1.2. Présence dans les stations d'épuration et dans l'eau potable

Des études ont montré la présence d'une grande variété de produits pharmaceutiques dans les effluents issus des STEP et dans les eaux de surface, avec des concentrations allant jusqu'à plusieurs  $\mu\text{g/L}$  (Ternes, 1998 ; Jones et al., 2001 ; Kümmerer, 2001 ; Heberer, 2002 ; Kolpin et al., 2002).

Les composés les plus fréquemment détectés dans les effluents des STEP sont les antibiotiques, les antiépileptiques, les antiphlogistiques, les produits de contraste, les régulateurs de lipides, les bêtabloquants et les tranquillisants (Ternes and Joss, 2006). Or ces composés sont fortement différents dans leur structure chimique et leurs propriétés physico-chimiques (Ternes et Joss, 2006). 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 stations d'épuration, mais également des habitudes de consommation du pays.

Halling-Sørensen et al. (1998) suggèrent trois devenir potentiels des produits pharmaceutiques et leurs métabolites dans les stations d'épuration :

1. Minéralisation complète avec la production de  $\text{CO}_2$  et d'eau comme produits finaux de transformation,
2. Si les composés ou le produit de transformation sont lipophiles : rétention des médicaments par la phase solide (boues/bio-solides),
3. Décharge de ces composés dans les eaux réceptrices soit sous forme inchangée ou comme produits de dégradation

Même si les procédés de traitement sophistiqués sont largement utilisés, des produits pharmaceutiques ont été trouvés dans l'eau potable. Reddersen et al. (2002) ont trouvé un métabolite du médicament diméthylaminophénazone, le métabolite AMDOPH (1-acétyl-1-méthyl-2-diméthyl-oxamoyl-2-phénylhydrazide), à des concentrations autour de  $0,9 \mu\text{g/L}$  dans l'eau potable de Berlin. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques vis-à-vis à des procédés de traitement (Jones et al., 2005).

## 1.3. Effet sur les écosystèmes

Une fois que ces substances pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement, elles peuvent contaminer les organismes vivants et potentiellement les affecter, surtout si elles sont bioaccumulables (= peuvent s'accumuler au cours du temps dans l'organisme). Les médicaments étant, de plus, des substances créées et prescrites au patient en raison de leurs effets dans l'organisme, on peut supposer qu'elles peuvent également induire des effets chez les autres êtres vivants.

Les composés pharmaceutiques sont déversés de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposés à de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatique à des concentrations très faibles bien au dessous des doses thérapeutiques utilisées (Heberer et al., 1997 ; Halling-Sørensen et

al., 1998 ; Ternes, 1998 ; Hirsch et al., 1999 ; Stumpf et al., 1999 ; Zuccato et al., 2000), elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques à un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique...) (Daughton et Ternes, 1999 ; Jorgensen et Halling-Sørensen, 2000).

Toutefois, l'exposition chronique pourrait affecter une variété d'organismes non ciblés à différents stades de développement, et pour lesquels aucune action pharmacologique n'est connue. En outre, les produits pharmaceutiques sont habituellement trouvés dans des mélanges complexes de substances actives avec des entités non biologiques. Les études toxicologiques dans ce domaine, par conséquent, doivent faire face à un certain nombre de difficultés. Le risque potentiel associé à la présence des mélanges de produits pharmaceutiques polluants, dans les eaux de surface, est le plus souvent inconnu. Par ailleurs, de faibles concentrations de médicaments pourraient agir de manière indirecte, c'est-à-dire en perturbant l'homéostasie (= les équilibres) des organismes et en les rendant plus sensibles à d'autres polluants environnementaux (pesticides, hydrocarbures, métaux) ou à des agents infectieux (Besse, 2010).

#### 1.4. L'oxytétracycline

En 1950, le chimiste Écossais, Robert B Woodward, a travaillé sur la structure chimique de l'oxytétracycline, permettant à Pfizer de produire en masse le médicament sous la dénomination commerciale « Terramycine ».

L'oxytétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines, produite par un champignon de la famille des Actinomycètes (*Streptomyces rimosus*), elle possède une activité bactériostatique à spectre large sur les bactéries à Gram positif et à Gram négatif (Pickens et Tang, 2010).

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 (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,

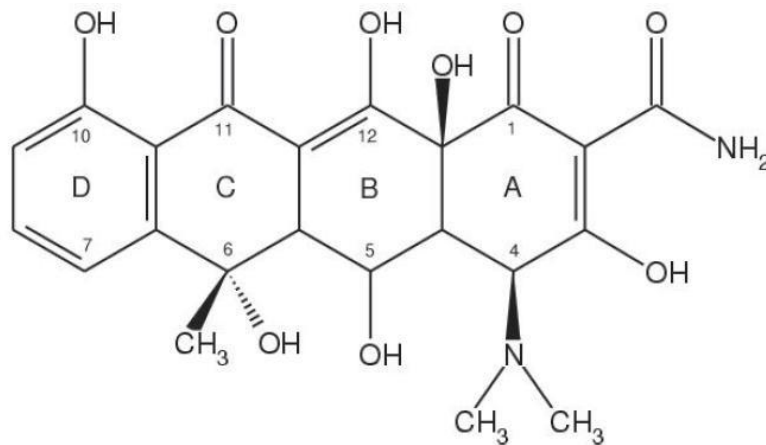
- sous forme de dihydrate, de formule :  $C_{22}H_{24}N_2O_9$ , H<sub>2</sub>O.

### 1.4.2. Structure de l'oxytétracycline

L'oxytétracycline (figure 1.2) se caractérise par :

- un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- une structure très oxygénée comportant notamment :
  - Un noyau phénol,
  - Un enchainement  $\beta$ -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.

Sa formule chimique :  $C_{22}H_{24}N_2O_9$  donne une masse molaire de 460,4 g/mole.



**Figure 1.2 : Structure de l'oxytétracycline (Delépée, 2003).**

### 1.4.3. Caractères physiques

C'est une base faible à cause du groupement diméthylamino. Les sels sont facilement dissociés. Il faut donc un pH bas pour qu'ils restent en solution.

Le plus souvent c'est un sel de chlorhydrate. C'est une poudre solide jaune inodore de saveur amère d'où la nécessité d'enrober ou de pelliculer les comprimés.

Cette poudre est peu soluble dans les solvants organiques. Elle est soluble dans l'eau à 20°C sous forme de sels à pH bas avec une solubilité de 100 g/L. Son Point de fusion est de 180°C.

### 1.4.4. Propriétés chimiques

La présence d'un groupement diméthylamine est à l'origine du caractère basique de l'oxytétracycline. Par contre, les fonctions cétones et alcools induisent une acidité faible. L'oxytétracycline possède donc trois  $pK_a$  à 3,3 (fonction phénolique, carboxamide et cétone du cycle A), à 7,3 (enchainement dicétophénolique) et à 9,1 (groupement diméthylamine)

En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Son point isoélectrique se situe à un pH de 5,0. La salification de la fonction amine tertiaire permet la

préparation de sels tels que les chlorhydrates. Ces sels sont facilement dissociables donc hydrosolubles. Les solutions de ces sels sont acides et facilement hydrolysables, les rendant ainsi instables.

**Chapitre 2 :**  
**La photocatalyse**

## Chapitre 2 : La photocatalyse

Les polluants émergents sont rencontrés dans les divers compartiments de l'environnement (air, eau et sol). Ces composés proviennent de plusieurs sources : des rejets de l'activité industrielle, des rejets de l'activité domestique et des activités agricoles. Les stations d'épuration équipées de traitements conventionnels ne permettent pas une élimination complète de ces contaminants. Une réponse possible à cette problématique est d'intégrer aux traitements conventionnels de nouvelles techniques comme les procédés d'oxydation avancés (POA).

L'oxydation avancée a pour but la minéralisation complète des polluants aqueux en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . 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. Traitement de la tétracycline par photocatalyse

La tétracycline (TC) comme la plupart des antibiotiques est un composé biorécalcitrant. En effet, les traitements biologiques ne permettent pas une minéralisation complète de ce composé. Les traitements d'oxydation avancée tels que la photocatalyse peuvent être utilisés comme technique de traitement pour l'élimination et la minéralisation complète de ces composés récalcitrants aux traitements biologiques (Klavarioti et al., 2009 ; Oller et al., 2011 ; Arslan-Alaton et al., 2004).

Lorsque les POAs sont utilisés, le principe est de transformer les composés réfractaires aux traitements biologiques en intermédiaires plus biodégradables et ensuite d'appliquer un traitement biologique.

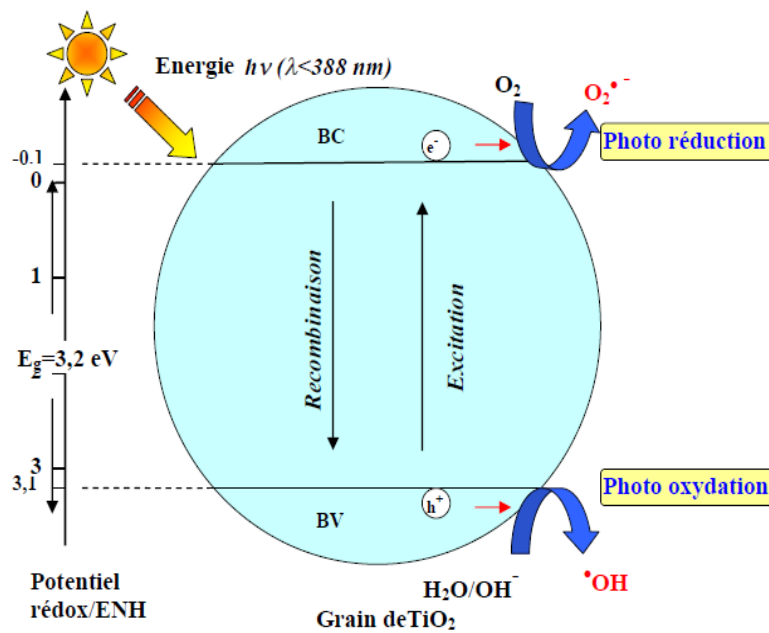
Reyes et al. (2006) ont évalué la biodégradabilité des intermédiaires formés lors de la photocatalyse de la tétracycline par la mesure du ratio de la demande biochimique en oxygène et la demande chimique en oxygène et ont conclu à une augmentation de la biodégradabilité des composés contenus dans l'eau traitée.

### 2.2. Principe et mécanismes de la photocatalyse

Le principe de la photocatalyse est basé sur l'excitation d'un semi-conducteur (généralement le dioxyde de titane par un rayonnement lumineux (UV ou visible). Sous l'action des photons, le semi-conducteur (ou catalyseur) produit des radicaux libres très oxydants permettant la destruction des composés adsorbés à sa surface (Linsebigler et al., 1995).

Comme pour tout procédé incluant des réactions en phase hétérogène, le procédé photocatalytique (figure 2.1) peut être divisé en cinq étapes :

1. Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur,
2. Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
3. Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
4. Désorption des produits,
5. Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.



**Figure 2.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur  $\text{TiO}_2$ .**

La réaction photocatalytique se produit lors de l'étape 3. Quand le catalyseur, qui est un semi-conducteur, est illuminé par des photons d'énergie égale ou supérieure à la largeur de la bande interdite  $E_g$  ( $h\nu \geq E_g$ ), les mécanismes suivants ont lieu :

- Production de paires électron/trou : un électron du semi-conducteur passe de la bande de valence (BV) à une orbitale vacante de la bande de conduction (BC). Il y a alors création d'un site d'oxydation (trou  $h^+$ ) au niveau de la bande de valence, et d'un site de réduction (un électron  $e^-$ ) dans la bande de conduction (réaction 2.1).



- Réactions d'oxydation et de réduction : les charges créées migrent à la surface du catalyseur et réagissent avec des substances adsorbées susceptibles d'accepter ou de donner des électrons.

Le radical  $\text{OH}^\bullet$  se forme via une oxydation de l'eau, ou de l'ion hydroxyde issu de son autoprotolyse, par les trous photogénérés  $h^+$  (réactions 2.2 et 2.3).



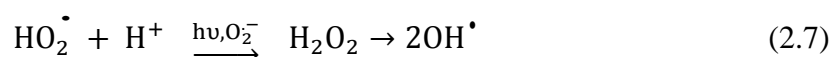
D'un autre côté, les électrons réagissent avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène adsorbé pour former des radicaux superoxydes (réactions 2.4 et 2.5).







En présence de protons adsorbés, le radical superoxyde peut mener à la formation d'un radical hydroperoxyde puis de peroxyde d'hydrogène décomposé à la surface du catalyseur en radical hydroxyle sous l'action des radiations, ou par réaction avec  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (réactions 2.6 et 2.7).



### 2.3. Le choix du catalyseur

Plusieurs semi-conducteurs ont été testés dans la photocatalyse comme  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZnS}$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{GaP}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  et  $\text{CdS}$  (Herrmann et al., 1983 ; Qamar et al., 2009 ; Devipriya et al., 2010). Les semi-conducteurs  $\text{CdS}$  et  $\text{GaP}$  ont l'avantage d'absorber par rapport au  $\text{TiO}_2$  une fraction plus importante du spectre solaire, mais malheureusement ces semi-conducteurs sont instables durant l'oxydation photocatalytique.  $\text{TiO}_2$ , au contraire, est stable et constitue un bon compromis entre efficacité et stabilité. C'est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse hétérogène en raison de son faible coût et de sa grande efficacité à minéraliser des polluants organiques (Blake, 1999).

Nous citons dans le tableau 2.1 quelques propriétés de ces semi-conducteurs.

**Tableau 2.1 : Energie de la bande interdite et de la longueur d'onde d'activation des différents semi-conducteurs (Malato, 1999).**

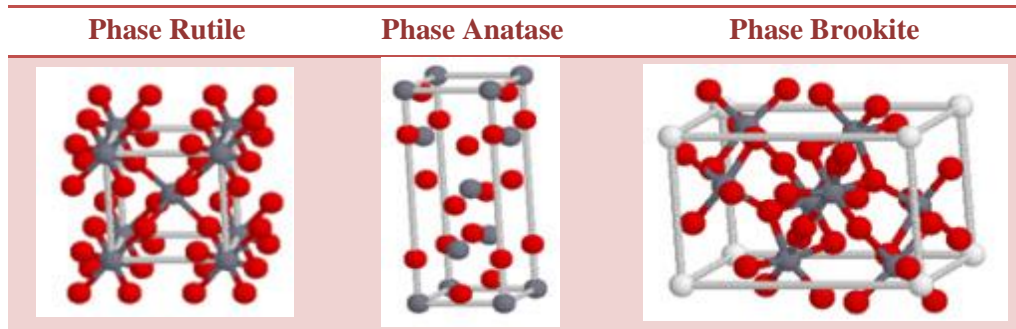
Semi- conducteur	Energie de la bande gap (eV)	Longueur d'onde (nm)
$\text{TiO}_2$	+3,2	390
$\text{ZnO}$	+3,2	390
$\text{ZnS}$	+3,7	336
$\text{SnO}_2$	+3,8	318
$\text{CdS}$	+2,5	497
$\text{WO}_3$	+2,8	443

### 2.4. L'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ )

Le dioxyde de titane est un matériau de grand intérêt, c'est le pigment blanc le plus utilisé. Il n'est pas toxique et a, dès lors, remplacé le blanc de plomb. Il est obtenu à partir du minerai du titane. L'oxyde de titane est largement produit dans le monde, avec un peu moins de 4 millions de tonnes de  $\text{TiO}_2$  de consommation chaque année (Demilecamps, 2005).

### 2.4.1. Propriétés structurales et thermodynamiques

L'oxyde de titane existe sous trois formes cristallines principales (figure 2.2). Une forme rhomboédrique, la brookite, difficile à synthétiser en laboratoire et peu abondante, et deux formes tétraogonales : le rutile, phase thermodynamiquement stable, et l'anatase, forme métastable.



**Figure 2.2 : Phases cristallines du dioxyde de Titane (Austin, 2008 ; Woodley et al., 2009).**

Le rutile et l'anatase sont les deux formes photocatalytiques, avec une énergie de gap égale à 3,02 eV et 3,23 eV, respectivement. L'anatase se transforme en rutile à des températures élevées. La température de transformation dépend du procédé de préparation et des paramètres choisis. Des calculs thermodynamiques ont montré que la phase rutile est plus stable que la phase anatase (Muscat et al., 2002 ; Smith et al., 2009) .

Cette différence de stabilité signifie que la transition de la phase anatase à la phase rutile est un processus irréversible. Ainsi, la phase TiO<sub>2</sub> rutile ne peut jamais se transformer en phase TiO<sub>2</sub> anatase (Muscat et al., 2002 ; Smith et al., 2009).

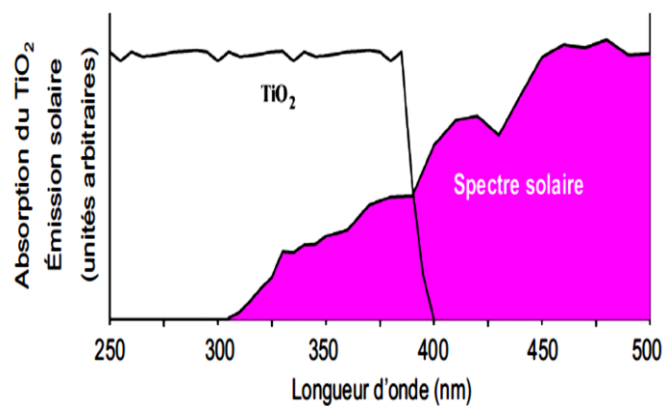
L'anatase, phase métastable, reste la forme la plus utilisée car elle présente une plus grande mobilité électronique et une constante diélectrique élevée (Austin, 2008 ; Okamoto et al., 1985). Aussi, selon quelques auteurs, le rutile présente des difficultés à adsorber l'oxygène, le piégeage des électrons est moins efficace et les recombinaisons électron-trou augmentent (Bickley et al., 1991 ; Diebold et al., 2003).

### 2.4.2. Domaines d'application du dioxyde de titane

Le TiO<sub>2</sub> est utilisé dans plusieurs secteurs industriels, en plus du domaine traditionnel de la peinture, le TiO<sub>2</sub> est également utilisé comme revêtements pour la protection contre la corrosion (Ngaotrakanwivat et al., 2003 ; Ohko et al., 2001), en photovoltaïque avec le développement d'une nouvelle génération de pile solaire sensibilisée dite de type Grätzel (O'regan et al., 1991) et en matériaux photochromiques (Naoi et al., 2004 ; Ohko et al., 2003).

## 2.5. Domaine spectral de l'activation du TiO<sub>2</sub>

La vitesse de réaction photocatalytique dépend de l'intensité du flux de photon. L'intensité photonique est régie principalement par la puissance du rayonnement lumineux et par la distance entre la source d'émission lumineuse et le photocatalyseur (Djouder et al., 2012). Le dioxyde de titane ne s'active que pour des longueurs d'ondes inférieures à 390 nm, il faut donc privilégier les sources lumineuses émettant dans l'ultraviolet. La figure 2.3, présente l'absorption du spectre solaire par le TiO<sub>2</sub>. Ce semi-conducteur n'absorbe qu'une courte fraction, environ 4 %, du spectre solaire (Fujishima et al., 1972).



**Figure 2.3 : Domaines spectraux de l'absorption du spectre solaire par le TiO<sub>2</sub> (Fujishima et al., 1972).**

## 2.6. Influence de la concentration en catalyseur

Généralement, la décomposition augmente avec la quantité de catalyseur, une plus grande surface de catalyseur sera disponible pour l'adsorption et la dégradation. En solution aqueuse, il existe une charge optimale au-delà de laquelle l'opacité de la solution augmente (diffusion de la lumière), entraînant une diminution de la pénétration de la lumière dans la solution et par conséquent, une diminution de la photodégradation. En effet, quand la concentration en TiO<sub>2</sub> dépasse le seuil de 1 g/L, un effet écran est produit, masquant une partie de la surface photosensible (Alahiane et al., 2013 ; Ounnar, 2016).

Le tableau 2.2 regroupe quelques résultats de travaux antérieurs portant sur l'influence de la concentration en catalyseur.

**Tableau 2.2 : Exemples des travaux concernant l'optimisation de la concentration en catalyseur.**

<b>Polluant</b>	<b>Colorant indigo carmine</b>	<b>Colorants azoïques</b>	<b>Tartrazine</b>	<b>Tilosyne</b>	<b>Spiramycine</b>
<b>Catalyseur</b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>	<b>TiO<sub>2</sub></b>
<b>Concentration en catalyseur (g/L)</b>	<b>0,2 - 2,0</b>	<b>0,001 - 1,0</b>	<b>0,2 ; 0,5 et 0,7</b>	<b>0,0 - 4</b>	<b>0,0 - 4</b>
<b>C<sub>0</sub> (mg/L)</b>	<b>20</b>	<b>30</b>	<b>25, 50 et 75</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
<b>Concentration optimale en TiO<sub>2</sub> (g/L)</b>	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0,5</b>	<b>1</b>	<b>1</b>
<b>Taux de dégradation (%)</b>	<b>-</b>	<b>99</b>	<b>-</b>	<b>99</b>	<b>99</b>
<b>Références</b>	Alahiane et al. (2013)	Saggiaro et al. (2011)	Al-dawery, (2013)	Ounnar, (2016)	Ounnar (2016)

**Deuxième partie :**  
**Résultats expérimentaux**

**Chapitre 3 :**

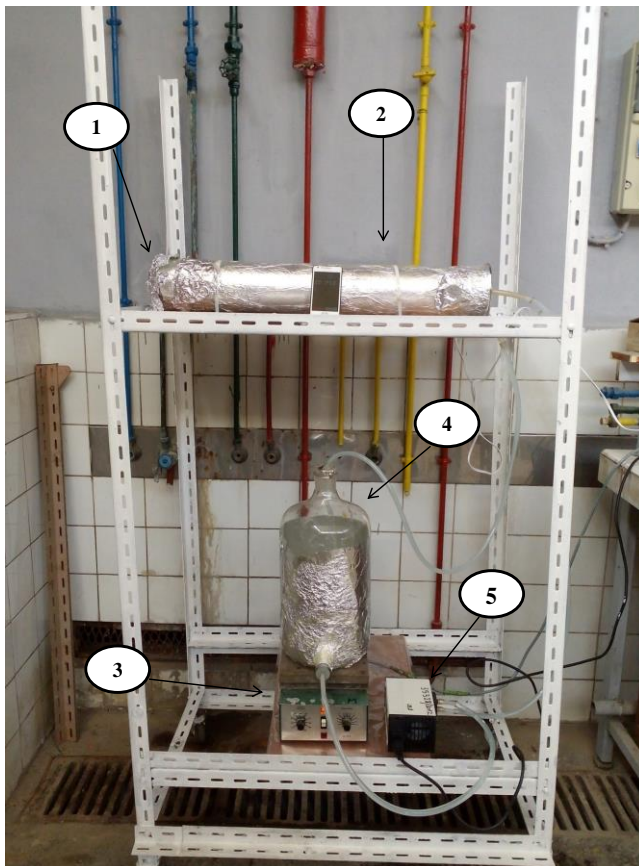
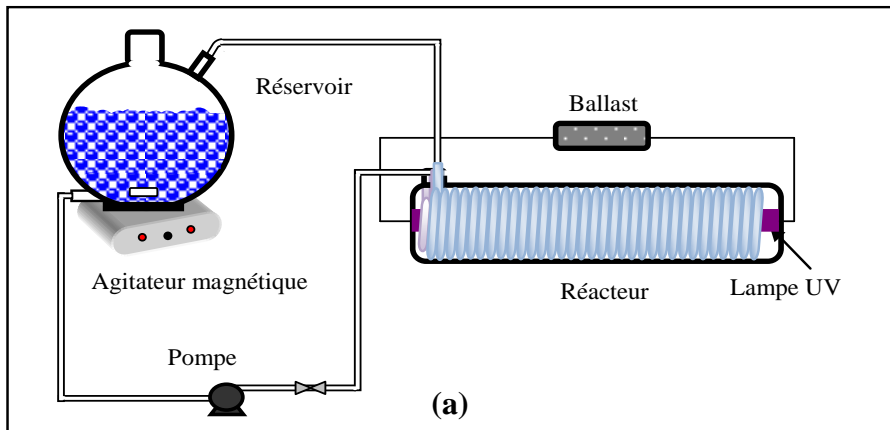
**Dégradation de  
l'oxytétracycline par  
photocatalyse (TiO<sub>2</sub>/UV)**

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

L'objet de cette étude est de voir l'effet de la concentration en catalyseur TiO<sub>2</sub> sur l'efficacité de la photodégradation de l'oxytétracycline.

#### 3.1. Réacteur de photocatalyse

La photo-dégradation de l'oxytétracycline a été réalisée dans un réacteur continu en lit fluidisé et sous irradiation UV avec TiO<sub>2</sub> comme catalyseur. Le montage expérimental a été réalisé au niveau du département génie chimique. La figure 3.1 illustre le réacteur photocatalytique.



① Lampe UV



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



③ Agitateur magnétique

④ Réservoir (contenant le TiO<sub>2</sub> en suspension dans la solution d'oxytétracycline)

⑤ Pompe doseuse

Figure 3.1 : Dispositif expérimental (a : Schéma de principe, b : Photographie).

### 3.2. Essais de photodégradation

La dégradation par photocatalyse s'est effectuée, après établissement de la courbe d'étalonnage nécessaire à la détermination des concentrations résiduelles en polluant.

Au préalable, un balayage entre 250 nm et 400 nm a été réalisé afin de déterminer la longueur d'onde d'absorbance maximale ( $\lambda=365$  nm). La courbe d'étalonnage a été obtenue en mesurant l'absorbance d'une série de solutions d'oxytétracycline de concentrations connues et comprises entre 1 et 100 mg/L. La figure 3.2 schématise la courbe d'étalonnage obtenue.

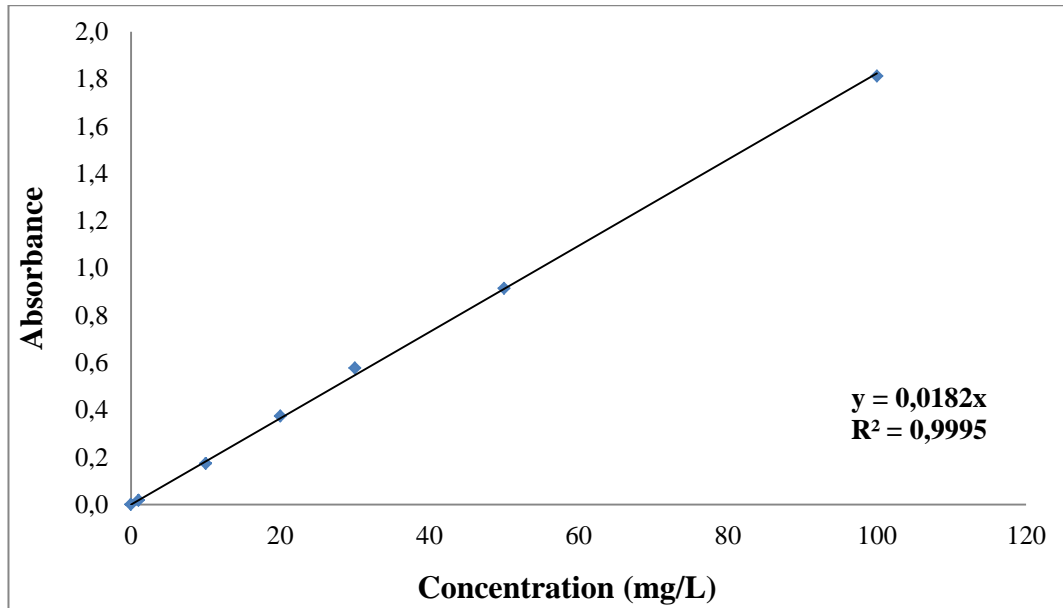


Figure 3.2 : Courbe d'étalonnage de l'oxytétracycline.

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

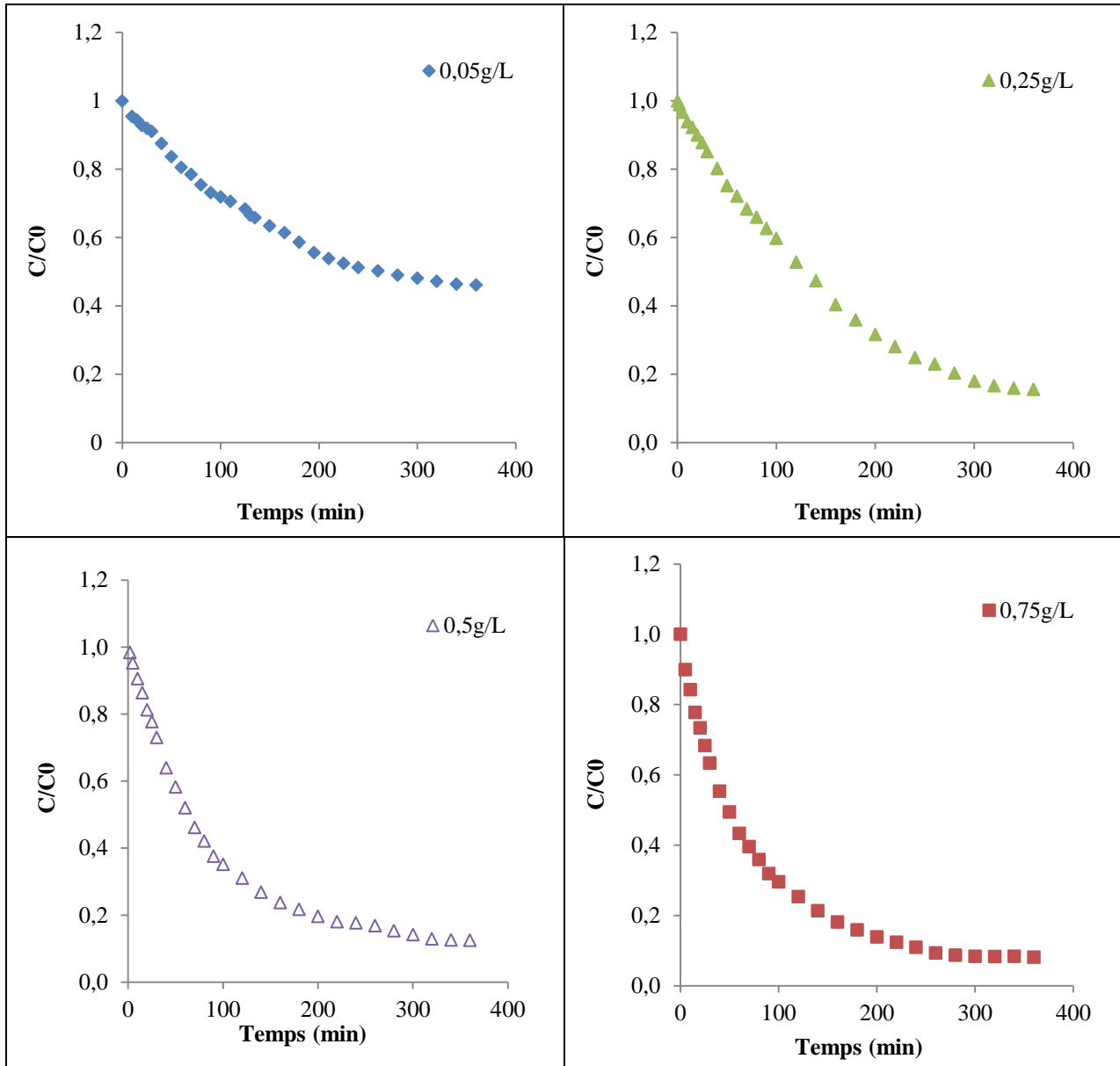
Les essais de photodégradation de l'oxytétracycline ont été réalisés sous les conditions opératoires données en tableau 3.1.

Tableau 3.1 : Conditions opératoires du traitement photocatalytique.

Photocatalyse	Concentration en TiO <sub>2</sub> (g/L)	0,05 ; 0,25 ; 0,5 et 0,75
	Concentration initiale en oxytétracycline (mg/L)	50
	Volume de la solution d'oxytétracycline (L)	3
	Débit (mL/min)	0,79
	Puissance de la lampe UV (W)	20

La cinétique de dégradation de l'oxytétracycline est déterminée par le suivi de la concentration résiduelle dans la solution. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps réguliers (10 min), centrifugés, filtrés sur des filtres seringues (0,45 $\mu$ m) et analysés par spectrophotométrie UV/visible. La cinétique représentée par la variation temporelle de C/C<sub>0</sub> pour les différentes masses de catalyseur utilisées est schématisé par la figure 3.3.

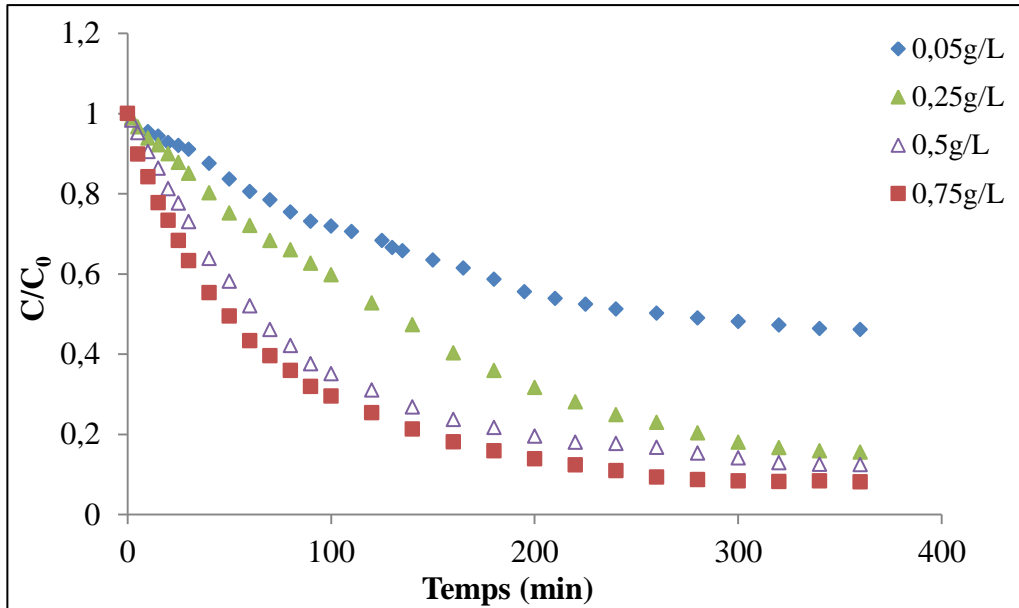




**Figure 3.3 : Cinétiques de photodégradation de l'oxytétracycline ( $C_0=50\text{mg/L}$ ).**

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 en catalyseur.

Afin de mieux visualiser l'impact de la quantité de  $\text{TiO}_2$ , nous avons représenté dans une même figure les quatre courbes obtenues (figure 3.4).



**Figure 3.4 : Influence de la concentration en catalyseur sur la cinétique de photodégradation de l'oxytétracycline ( $C_0=50\text{mg/L}$ ).**

De la figure 3.4, nous constatons que l'augmentation de la concentration en catalyseur influe positivement sur la dégradation du polluant et ce, pour les masses de  $\text{TiO}_2$  choisies. Dans notre cas, nous n'avons pas observé de phénomène d'écran dû à la présence du catalyseur car les quantités utilisées sont inférieures de 1 g/L qui est la concentration limite de non apparition de ce phénomène d'écran (Alahiane et al., 2013). En outre, la masse de catalyseur a une influence significative sur le temps d'équilibre. Ce dernier diminue avec l'augmentation de la quantité de  $\text{TiO}_2$  (tableau 3.2). L'efficacité maximale est constatée pour une concentration en catalyseur de 0,75 g/L.

**Tableau 3.2 : Effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  sur l'efficacité.**

Concentration en catalyseur (g/L)	0,05	0,25	0,5	0,75
Efficacité (%)	53,8	83,9	87,0	91,2
Temps d'équilibre (min)	340	320	320	260

### 3.4. Modélisation de la cinétique de photodégradation

Généralement, le processus de la photocatalyse hétérogène suit une cinétique du premier ordre. L'expression de la vitesse peut s'exprimer par l'équation réduite suivante (3.1).

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_{app}C \quad (3.1)$$

Avec

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

t : le temps (min),

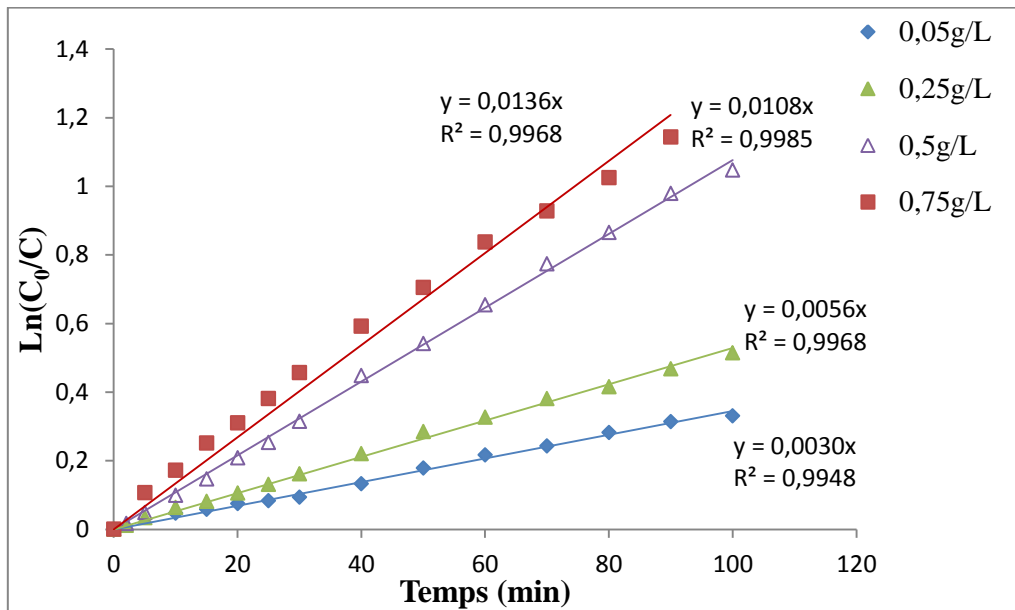
C : la concentration du polluant (mole/L),

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

L'intégration de l'équation (3.1) abouti à l'équation (3.2).

$$\text{Ln} (C_0/C) = k_{app}t \quad (3.2)$$

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



**Figure 3.5 : Application du modèle de pseudo-premier ordre aux différentes cinétiques.**

De la figure 3.5, nous constatons 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 (figure 3.4).

Les valeurs de  $k_{app}$  déterminées graphiquement sont regroupées dans le tableau (3.3).

**Tableau 3.3 : Valeurs des constantes de vitesse apparente.**

Concentration en catalyseur (g /L)	$k_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
0,05	0,0030	0,9948
0,25	0,0056	0,9968
0,5	0,0108	0,9985
0,75	0,0136	0,9968

Les valeurs de  $k_{app}$  augmentent avec la concentration en  $TiO_2$ . La vitesse de la dégradation est donc proportionnelle à la concentration en catalyseur. Cette augmentation peut être expliquée par la disponibilité d'un plus grand nombre de sites actifs sur la surface de  $TiO_2$  ce qui favorise la formation des radicaux hydroxyles qui vont participer à la dégradation de polluant.

Le tableau 3.4 regroupe quelques résultats de travaux antérieurs portant sur la cinétique de dégradation par photocatalyse  $TiO_2/UV$ .

**Tableau 3.4 : Constantes de vitesse apparente de dégradation des différents polluants.**

Polluant	Spiramycine	Tilosyne	Colorant indigo carmine	Oxytétracycline
$C_0$ (mg/L)	5-80	5-80	20	50
Concentration en $TiO_2$ (g/L)	1	1	1	0,75
$K_{app}$ ( $min^{-1}$ )	0,06-0,01	0,04-0,01	0,10	0,013
Références	Ounnar (2016)	Ounnar (2016)	Alahiane et al. (2013)	Cette étude

### 3.5. L'ordre de la réaction par rapport au catalyseur

Selon certains auteurs (Galindo et al., 2001 ; Gad-Allah et al., 2011), l'influence de la concentration du catalyseur sur la cinétique de dégradation peut être déduite en utilisant l'équation (3.3).

$$k_{app}=k' [TiO_2]^n \quad (3.3)$$

La détermination de ces constantes passe par la linéarisation de l'expression (3.3) qui aboutit à l'équation (3.4).

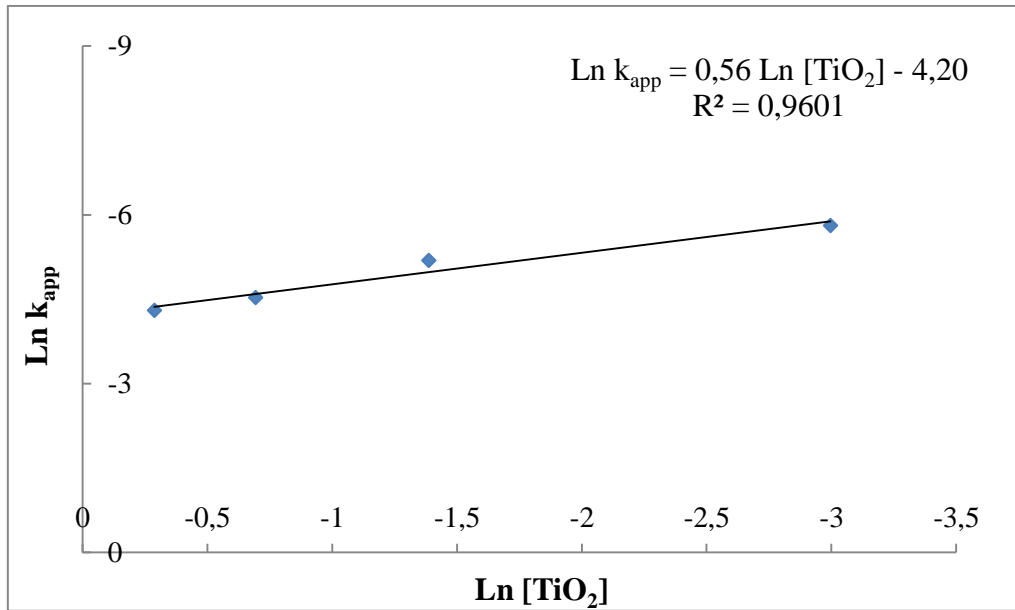
$$\ln (k_{app})=\ln (k')+n \ln [TiO_2] \quad (3.4)$$

Avec

$k'$  : la constante de réaction ( $min^{-1}$ ),

$n$  : l'ordre de la réaction.

La représentation logarithmique de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration en catalyseur donne lieu à une droite (figure 3.6) dont la pente est égale à l'ordre de la réaction.



**Figure 3.6 : Représentation logarithmique de la constante apparente de vitesse en fonction de la concentration du catalyseur.**

La constante apparente de la vitesse est donnée par la relation (3.5).

$$k_{\text{app}} = 14,94 \cdot 10^{-3} [\text{TiO}_2]^{0,56} \quad (3.5)$$

D'après la relation (3.5), l'ordre de la réaction est inférieur à 1. Ce résultat est en accord avec celui trouvé par Ounnar (2016).

## Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux chargées en polluants pharmaceutiques, a eu pour objectif de tester un procédé d'oxydation avancée : la photocatalyse avec  $\text{TiO}_2$  et sous irradiation UV.

Cette technique, basée sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles à travers l'excitation du catalyseur par les rayons ultra violets, a été appliquée à un antibiotique très utilisé faisant partie de la famille des tétracyclines : l'oxytétracycline.

Notre objectif était de voir l'effet de la concentration en catalyseur  $\text{TiO}_2$  sur l'efficacité du procédé choisi et l'optimiser dans une gamme de concentration inférieure à 1g/L.

L'étude a montré que la cinétique de dégradation de l'oxytétracycline par le système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  suit une cinétique d'ordre 1 dans les conditions opératoires utilisées.

Par ailleurs, nous avons constaté que l'équilibre est atteint en un temps plus court pour une concentration plus importante en catalyseur et que l'efficacité augmente avec la concentration en dioxyde de titane.

Globalement, la concentration de 0,75g/L en  $\text{TiO}_2$  donne un taux de dégradation très satisfaisant (91,2%) en un temps minimal de 240 minutes.

**-A-**

- Alahiane S. , Qourzal S., El Ouardi M., Belmouden M., Assabbane A., Ait-Ichou Y. Adsorption et photodégradation du colorant indigo carmine en milieu aqueux en présence de TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub> (Adsorption and photocatalytic degradation of indigo carmine dye in aqueous solutions using TiO<sub>2</sub>/UV/O<sub>2</sub>), J. Mater. Environ. Sci. 4 (2), 239-250, (2013).
- Al-dawery, S.K. Photo-catalyst degradation of tartrazine compound in wastewater using TiO<sub>2</sub> and UV light. Vol. 8, No. 6, 683 – 691, (2013).
- Arslan-Alaton I. et Dogruel S. Pre-treatment of penicillin formulation effluent by advanced oxidation processes. Journal of Hazardous Materials, 112, 105-113, (2004).
- Austin R. and Lim S.-f. The sackler colloquium on Promise and Perils In Nanotechnology for Medicine, PNAS, 105, 17217-17222, (2008).

**-B-**

- Besse, J.P. 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-Cemagref, (2010).
- Bickley R.I, Gonzalez-Carreno T., Lees J.S., Palmisano L., Tilley R.J.D., A structural investigation of titanium dioxide photocatalysts, J. Solid State Chem. 92, 178-190, (1991).
- Blake D.M, Bibliography of work on the photocatalytic removal of hazardous compounds from water and air, National Technical Information Service. US Dept. of Commerce. Springfield, USA, (1999).

**-C-**

- Carlsson, C., Johansson, A.-K., Alvan, G., Bergman, K. and Kuhler, T. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part 1: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients. Sci. Total Environ, 364, 67-86, (2006).

**-D-**

- Daughton, C. G., Ternes, T. A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change. Environmental Health Perspectives, 107, 907-938, (1999).
- Delépée, R., Devenir dans l'environnement dulçaquicole de l'oxytétracycline, l'acide oxolinique et la fluméquine, antibiotiques utilisés en thérapeutique piscicole. Thèse de Doctorat, Université de Nantes, (2003).
- Demilecamps L, Andre H: Photocatalytic innovative coverings applications for depollution assessment,. Travaux, 821:69-73, (2005).

- Devipriya S.P, Yesodharan S. Photocatalytic degradation of phenol in water using TiO<sub>2</sub> and ZnO, 31, 247-249, (2010).
- Diebold U., The surface science of titanium dioxide, Surf. Sci. Rep. 48 53-229, (2003).
- Djouder R., Laoufi A.N. and Bentahar F. Photodegradation of salicylic acid in aqueous phase by TiO<sub>2</sub>/UV system, Revue des énergies renouvelables, volume 15, N°1, (2012).

#### -F-

- Fujishima, K. Honda. Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode. Nature, 238, 37, (1972).

#### -G-

- Gad-Allah T.A, Ali M.E., Badawy M.I. Photocatalytic oxidation of ciprofloxacin under simulated sunlight. Journal of hazardous materials 186(1), 751-755, (2011).
- Galindo C., Jacques P., Kalt A. Photooxydation of the phenylazonaphtol AO20 on TiO<sub>2</sub>: Kinetic and mechanistic investigations. Chemosphere 45, 997-1005, (2001).
- Goldman, R.F., Hasan, T., Hall, C. 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).
- Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D., Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry 386, (4), 941-952, (2006).

#### -H-

- Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lützhof H.C. & Jorgensen S.E. - Occurrence, fate and effects of Pharmaceutical substances in the environment - a review. Chemosphere 36, p. 357-393, (1998).
- Heberer T., Dünbier U., Reilich C. and Stan H.J. Detection of drugs and drug metabolites in ground water samples of a drinking water treatment plant. Fresenius Environmental Bulletin 6, 438-443, (1997).
- 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, Mozzanega MN, Pichat P. Oxidation of oxalic acid in aqueous suspensions of semiconductors illuminated with UV or visible light. J Photochem ; 22(4): 333-343 (1983).



- Hirsch R, Ternes T, Haberer K, Kratz KL. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ*, 225:109-118, (1999).

**-I-**

- Ibusuki T., Takeuchi K., Removal of low concentration nitrogen oxides through photoassisted heterogeneous catalysis, *Journal of Molecular Catalysis* 88, 93-102, (1994).

**-J-**

- Jones, O. A., Lester, J. N. and Voulvoulis, N. Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends Biotechnol.*, 23, 163-167, (2005).
- Jorgensen S.E., Halling-Sorensen B. Drugs in the environment. *Chemosphere* 40, pages 691-699, (2000).

**-K-**

- Klavarioti M., Mantzavinos D., Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35, 402-417, (2009).
- Kolpin, D. W.; Furlong, E. T.; Meyer, M. T.; Thurman, E. M.; Zaugg, S. D.; Barber, L. B.; Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environ. Sci. Technol.* 36, 1202-1211, (2002).
- Kümmerer K. - Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45, p. 957-969, (2001).

**-L-**

- Linsebigler A., Lug L., Yatesj T., Photocatalysis on TiO<sub>2</sub> surfaces: Principles, Mechanisms, and Selected Results. *Chemical Reviews*, Vol.95, pp 735-758, (1995).

**-M-**

- Malato, S. Solar Photocatalytic decomposition of pentachlorophenol dissolved in water. Editorial CIEMAT, Madrid, Spain. (1999).
- Muscat J., Swamy V., Harrison N.M., First Principles Calculations of the Phase Stability of TiO<sub>2</sub>, *Physical Review B*, 65 ID 224112, (2002).

**-N-**

- Naoi, K., Ohko, Y. and Tatsuma, T. TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles: control of multicolor photochromic behavior. *J. Am. Chem.* 126: p. 3664-3668, (2004).
- Negishi N., Takeuchi K., Ibusuki T., Surface structure of the TiO<sub>2</sub> thin film photocatalyst, *Journal of Materials Science* 33, 5789-5794, (1998).
- Ngaotrakanwiat P, Tatsuma T, Saitoh S, Ohko Y, Fujisawa R. Charge–discharge behavior of TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> photocatalysis systems with energy storage ability. *Phys Chem*; 5:3234–3237, (2003).

**-O-**

- O’regan, B. and Grätzel, M. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye sensitized colloidal TiO<sub>2</sub> films. *Nature*. 353: p. 737–740, (1991).
- Ohko, Y. ,Saitoh, S., Tatsuma, T. , and Fujishima, A. ,J. *Electrochem. Photoelectrochemical anticorrosion and self-cleaning effects of a TiO<sub>2</sub> coating for type 304 stainless steel. Soc.*148 p. B24-B28 (2001).
- Ohko, Y. ,Tatsuma, T. , Fujii , T., Naoi , K., et al., Multicolour photochromism of TiO<sub>2</sub> films loaded with silver nanoparticles, *Nature Mater.* 2: p. 29-31, (2003).
- Okamoto K.I, Yamamoto Y., Tanaka H., Tanaka M., Itaya A., Heterogeneous Photocatalytic Decomposition of Phenol over TiO<sub>2</sub> Powder, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 58, 2015-2022, (1985).
- Oller I., Malato S., Sánchez-Pérez J.A. Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination—A review. *Science of the Total Environment*, 409, 4141-4166, (2011).
- Ounnar A., Traitement des effluents pharmaceutiques par couplage des procédés d’adsorption sur charbon actif et de photocatalyse. Thèses de Doctorat de l’Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène (USTHB), Alger, 116 p., (2017).

**-P-**

- Paxeus, N., Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, beta-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment. *Water Science and Technology* 50, pages 253-260, (2004).
- Peral, J., Ollis, D.F. Heterogeneous photocatalytic oxidation of gas-phase organics for air purification: Acetone, 1-butanol, butyraldehyde, formaldehyde, and m-xylene oxidation, *Journal of Catalysis* 136, 554-565, (1992).
- Pickens, L.B. et Tang, Y. Oxytetracycline biosynthesis. *The Journal of Biological Chemistry*, Volume 285, p. 27509–27515, (2010).

**-Q-**

- Qamar, M.; Gondal, M. A.; Yamani, Z. H. Synthesis of Highly Active Nanocrystalline  $\text{WO}_3$  and Its Application in Laser-Induced Photocatalytic Removal of a Dye from Water. *Catalysis Communications* 10, 1980-1984, (2009).

**-R-**

- Reddersen, K., Heberer, T., Dunnbier, U.. Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground- and drinking water. *Chemosphere*, 49, pages 539-544, (2002).
- Reyes C., Fernández J., Freer J., Mondaca M.A., Zaror C., Malato S., Mansilla H.D. Degradation and inactivation of tetracycline by  $\text{TiO}_2$  photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 184, 141-146, (2006).

**-S-**

- Saggiaro, E.M. Oliveira, A.S. Pavesi, Th. Maia, C.G. Vieira Ferreira, L.F. Moreira, J.C. Use of Titanium Dioxide Photocatalysis on the Remediation of Model Textile Wastewaters Containing Azo Dyes. *Molecules*, 16, 10370-10386, (2011).
- Smith J., Stevens R., Liu G., Li S., Navrotsky A., Boerio-Goates J., Woodfield B.F., Heat capacities and thermodynamic functions of  $\text{TiO}_2$  anatase and rutile: Analysis of phase stability, *American Mineralogist*, 94, 236-243, (2009).
- Stumpf M., Ternes T.A., Wilken R.D., Rodriguez S.V., Baumann W.. Polar drug residues in sewage and natural waters in the state of Rio de Janeiro, Brazil. *The Science of the Total Environment* 225, pages 135-141, (1999).

**-T-**

- Ternes T.A.. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res.* 32, pages 3245-3260, (1998).
- Ternes, T. A.; Joss, A. Human Pharmaceuticals, Hormones and Fragrances - The challenge of micropollutants in urban water management. ed. ; IWA Publishing, London, UK, (2006).

**-W-**

- Woodley S and Catlow C. Structure prediction of titania phases: Implementation of Darwinian versus Lamarckian concepts in an Evolutionary Algorithm, *Computational Materials Science*. 45, 84-95, (2009).

**-Y-**

- Yaron P., Application of TiO<sub>2</sub> photocatalysis for air treatment: Patents' overview, Applied Catalysis B: Environmental 99, 448-460, (2010).

**-Z-**

- Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. The Lancet, 355, 1789-1790, (2000).