

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE VETERINAIRE -
ALGER
المدرسة الوطنية العليا للبيطرة - الجزائر

PROJET DE FIN D'ETUDES
EN VUE DE L'OBTENTION
DU DIPLOME DE DOCTEUR VETERINAIRE

THEME

Les Techniques d'Oxydation avancées
Une solution prometteuse pour le
Traitement de l'eau issue d'élevage

Présenté par : SAOUCHA CHOUAIB

Soutenu le : 24 JUIN 2009

Le jury :

- Président : M^{elle} Milla (Maître de conférences à l'ESNV classe B)
- Promoteur : Mr Y. Bessekhua (Maître de conférences à l'ENSV classe A)
- Examinatrice : Mme F. Amireche (Maître assistante à l'ENSV classe A)
- Examinatrice : M^{elle} S. Berdous (Maître assistante à l'ENSV classe A)

2008_2009

REMERCIEMENTS

Au terme de ce travail, on remercie Dieu le tout puissant de nous avoir donné le courage, la patience et la santé a fin d'achever ce modeste travail dans les meilleures conditions.

Le présent travail n'aurait pu être réalisé sans l'aide et l'orientation prodiguée par mon Promoteur Mr Y. Bessekhoud maitre assistante classe à l'Ecole Nationale supérieure Vétérinaire, à laquelle j'adresse tous mes remerciements. A cet effet, je tiens à souligner la richesse de ses conseils et de ses recommandations joignant harmonie et rigueur scientifique.

J'exprime ma vive gratitude à M^{elle} Milla., Maitre de conférences à L'Ecole Nationale supérieure Vétérinaire, pour l'honneur qu'il m'a fait en présidant le jury.

Mes sincères remerciements sont destinés également à Madame F. Amireche maitre assistante classe à l'Ecole Nationale supérieure Vétérinaire et S. Berdous., maitre assistante à l'Ecole Nationale supérieure Vétérinaire pour avoir accepté de juger comme examinateurs ce modeste travail.

En fin, tous ceux qui nous aidés de près ou de loin, que ce soit par leur amitié spécialement aux: Hamza, Bague, Chikho, Imad, Ahmed, Nono, Tablati... leur conseils ou leur soutien moral, trouveront dans ces quelque lignes l'expression de nos remerciements les plus vifs.



DEDICACES

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents qui ont consenti d'énormes sacrifices pour me voir réussir, pour l'enseignement de la vie et pour l'éducation qu'ils m'ont donnée et tous les conseils et encouragements qu'ils n'ont cessé de me prodiguer durant mes études.

A mon cher frère Mohamed et Mes sœurs.

A toute ma famille, du petit au plus grand.

A mes camarades de promotion 2009 que j'apprécie beaucoup.

A IMANE .

A Mido, Adnan, Djalel, Mehdi, Hamza, Youness, Badis, azedin, Youcef, Tirigo, Khelifa, Soufiane, Djander, Karim, Aza, Bacha, Yazid, Djamel, Rougi...

A tous mes copains de la résidence universitaire Bouraoui Amar qui m'ont ouvert leurs cœurs et m'ont appris à être plus responsable.

A tous mes amis(e).

A vous tous, merci pour votre amitié.



Saoucha Chouaib

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
--------------------------	----------

CHAPITRE I : UTILISATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN AQUACULTURE

I.1. Produits agrochimiques.....	2
I.1.1 Engrais chimiques.....	2
I.1.2 Produits utilisés pour le traitement de l'eau.....	3
I.1.3 Pesticides.....	4
I.1.4 Désinfectants.....	5
I.2. Produits chimiothérapeutiques.....	5
I.2.1. Utilisation de médicaments, d'antibiotiques ou d'autres produits chimiques pour combattre les maladies.....	5
I.3. Polluants organiques.....	8
I.4. Les conséquences d'utilisation de produits chimiques en aquaculture.....	8
I.4.1. Toxicité des produits chimiques pour le poisson et effets secondaires.....	8
I.4.2. Pisciculture et santé publique.....	9
I.5 Conclusion.....	9

CHAPITRE II : METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS

II.1. Introduction.....	10
II.2. Généralités sur les membranes.....	10
II.2. 1. Définition d'une membrane.....	10
II.2. 2. Classification des membranes.....	11

II .3. Caractéristiques des membranes.....	13
II .4. Applications des membranes dans le traitement des eaux.....	14
II .4.1. Microfiltration (MF).....	14
II .4.2. Ultrafiltration (UF).....	14
II .4.3. Nanofiltration (NF)	15
II .4.4. Osmose inverse (OI)	15
II.5. Coagulation et Flocculation.....	16
II .5.1.1. Considération physico-chimiques concernant la coagulation.....	16
II .5.1.2. Optimisation de la Coagulation.....	17
II .5.1.3. Coagulants usuels.....	17
II .5.1.4. Coagulation, turbidité et coloration du milieu.....	18
II .5.1.5. Coagulation de la MON.....	18
II .5.1.6. Agitation.....	19
II .5.2. Flocculation.....	19
II .5.2.1. Objectifs de la flocculation.....	19
II .5.2.2. Aide-floculants usuels.....	19
II .5.2.3. Agitation.....	20
II .5.3. La coagulation comme prétraitement de la filtration membranaire.....	20
II .6 . Conclusion.....	20

CHAPITRE III : LES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES (TOA)

III.1. Les techniques d'oxydations avancées (TOA).....	21
III.2.Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydations avancées.....	22

III.2.1 .Procédé Fenton.....	22
III.2.2 .Procédé Photo Fenton.....	22
III.2.3 .Procédé UV / Fe ³⁺ – Oxalate / H ₂ O ₂	23
III.2.4. H ₂ O ₂ / UV.....	23
III.2.5 Ozonation.....	24
III.2.6. O ₃ / UV.....	25
III.2.7 Insuffisance des TOA précédemment rapportées.....	25
III.3 La photocatalyse hétérogène.....	26
III.3.1 Catalyse, catalyseur catalyse hétérogène, photocatalyse : Définitions.....	26
III.3.2 Le photocatalyseur : TiO ₂	26
III.3.3. Phoyocatalyse , Différentes applications spécifique à la photocatalyse.....	27
III.3.4 Principe de la photocatalyse hétérogène.....	30
III.3.5 Les composés organiques traités par photocatalyse.....	31
III.3.5.1 Acides carboxyliques.....	31
III.3.5.2 Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques).....	32
III.3.5.3 Composés chlorés.....	33
III.3.5.4 Composés azotés.....	33
III.3.5.5 Composés soufrés.....	34
III.3.5.6 Substances humiques.....	34
III.3.5.7 Pesticides.....	36
III.3.5.8 Huiles.....	36
III.3.5.9 Colorants.....	36

CHAPITRE IV : PHOTOCATALYSE HETEROGENE A BASE DE TiO₂ :

EFFET DE QUELQUES PARAMETRES.

IV.1.Facteurs influençant la dégradation photocatalytique.....	37
IV.1.1 Effet de la concentration initiale en substrat.....	37
IV.1.2 Effet de la concentration initiale en TiO ₂	38
IV.1.3 Effet du PH.....	39
IV.1.4. Effet de l'intensité de la lumière et du temps d'irradiation.....	42
IV.1.5 Effet de la présence d'oxydant.....	43
IV.1.6 Effet des acides humiques, des ions naturels et des solvants susceptibles de se trouver dans le milieu.....	44
IV.2Minéralisation photocatalytique.....	46
IV.2.1 analyse des produits finaux.....	46
IV.2.2 Évolution et nature des composés intermédiaires.....	49
CONCLUSION GENERALE.....	52

LISTE DES ABREVIATIONS

COD : Carbone organique dissous.

COT : Carbone organique totale.

D.B.O : Demande biologique en oxygène.

D.C.O : Demande chimique en oxygène.

LH (Modèle de) : Modèle de Langmuir-Hinshelwood.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

MF : Microfiltration.

MON : Molécule organique naturelle

NF : Nanofiltration.

OI : Osmose inverse.

PZC : Point de Zéro Charge, aussi appelé « point de charge nulle ».

SPD : Sous produits de la désinfection.

T.O.A : Technique d'oxydation avancée.

THM : Trihaloméathanes

UF : Ultrafiltration.

UV : Ultra Violet.

LISTE DES FIGURES

Figure II.1 : Membrane sélective.....	10
Figure III -1 : Mode d'action de l'ozone dans l'eau.....	24
Figure III -2 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂.....	27
Figure III -3 : TiO₂ supporté sur différents supports.....	28
Figure III -4 : Morphologie de TiO₂ en poudre préparé par méthode Sol-Gel.....	28
Figure III -5 : Principe de la photocatalyse hétérogène.....	29
Fig III -6 : Mécanisme de base d'une dégradation photocatalytique.....	30
Figure III -7 : formes de l'acide cyanurique.....	34

LISTE DES TABLEAUX

Tableau IV-1 : Effet de la concentration en polluant sur l'activité catalytique de catalyseur V_2O_5/TiO_237

Tableau IV-2 : Effet de la concentration en catalyseur sur une hétérojonction V_2O_5/TiO_2 et la dépendance de la cinétique vis-à-vis du polluant à dégrader..... 39

INTRODUCTION :

La croissance mondiale en nombre d'habitants, l'activité industrielle, la surpêche, les bouleversements climatiques, le changement dans les habitudes alimentaires sont au temps de facteurs qui ont contribué à la raréfaction des ressources halieutiques.

L'alternative adoptée généralement face à la demande mondiale est de s'orienter vers l'aquaculture comme complément à une pêche raisonnable soucieuse de l'environnement.

L'élevage de certaines espèces de poisson en eaux douces permet une meilleure gestion des effluents que l'élevage en mer. Ainsi la pérennité de l'activité passe forcément par une rigueur dans le contrôle de la qualité de l'eau.

L'aquaculture impose de générer un certain nombre de déchets induits aussi bien par l'alimentation que par les traitements médicamenteux. Des polluants d'origine minérale ou organique peuvent alors contaminer les lieux d'exploitation et plus encore une détérioration de la faune et de la flore est par conséquent inévitable si des dispositions de traitement des eaux ne sont pas entreprises.

Un nombre important de molécules résultantes de l'activité sont récalcitrantes aux traitements biologiques et aux méthodes classiques de traitement, qui ne font que déplacer le problème sans le résoudre.

Les techniques d'oxydation avancées (TOA) sont certainement la solution à ce type de problèmes. Parmi ces techniques, la photocatalyse hétérogène qui utilise comme support catalytique le dioxyde de titane (TiO_2). Ce dernier est capable de générer sous irradiation des radicaux libres en solution, en occurrence OH et O_2 . Ces derniers sont capables de minéraliser toutes les molécules organiques.

I .UTILISATION DES PRODUITS CHIMIQUES EN AQUACULTURE :

En 2000, une liste de 75 produits chimiques utilisés en aquaculture a été compilée à la suite de nombreux questionnaires et de nombreuses entrevues effectuées avec des intervenants de l'industrie (MUISE, 2000). parmi ces produits :

I.1. Produits agrochimiques :

I.1.1. Engrais chimiques :

On introduit couramment des engrais chimiques dans les bassins d'élevage semi-intensif en zone tropicale ou subtropicale pour stimuler la prolifération du phytoplancton (**BOYD, 1990**). Il peut s'agir d'engrais organiques ou minéraux. En général, on se sert moins d'engrais en aquaculture intensive. Les produits chimiques utilisés comme engrais sont très solubles dans l'eau dont ils accroissent la teneur en nitrates, en ammoniacque, en phosphates, en potassium et en silicates. On utilise notamment les produits suivants :

- urée
- sulfate d'ammonium
- nitrate d'ammonium
- nitrate de sodium et nitrate de potassium
- phosphate de calcium (superphosphate de chaux)
- phosphate d'ammonium (mono- et dibasique)
- acide phosphorique
- chlorure de potassium
- silicate de sodium
- divers oligo-éléments en mélange dérivés du fer, du zinc, du cuivre, du bore et du molybdène).

L'engrais utilisé peut contenir un seul produit ou consister en un engrais composé, binaire, ternaire... Dans le cas des oligo-éléments, la dose d'application est de l'ordre du microgramme par litre. Bien que certains des composés énumérés ci-dessus puissent être considérés comme dangereux, ils ne compromettent pas la salubrité des produits d'élevage s'ils sont utilisés conformément à de bonnes pratiques aquacoles.

I.1.2. Produits utilisés pour le traitement de l'eau :

Des produits à base de chaux sont généralement appliqués au sol et à l'eau des bassins d'élevage de crevettes en zone côtière et, dans une moindre mesure, dans les bassins d'aquaculture en eaux intérieures, pour ajuster le pH (**BOYD, 1990**). On s'en sert aussi pour stériliser le sol des bassins entre deux cycles de production. Sont couramment utilisées à cette fin :

- la chaux à usage agricole (carbonate de calcium/carbonate de magnésium broyé)
- la chaux vive (oxyde de calcium et éventuellement de magnésium)
- la chaux éteinte (hydroxyde de calcium et éventuellement de magnésium).

On utilise également en aquaculture, mais beaucoup plus rarement, d'autres produits agrochimiques, principalement des oxydants, des flocculants/coagulants et des régulateurs de la pression osmotique.

➤ Oxydants :

Des oxydants sont utilisés de temps à autre pour réguler la croissance du phytoplancton, détruire des organismes pathogènes ou oxyder la vase du fond des bassins (**BOYD, 1995**). Les oxydants couramment utilisés sont les suivants :

- permanganate de potassium
- peroxyde d'hydrogène et peroxyde de calcium
- hypochlorite de calcium
- nitrate de sodium.

➤ Flocculants :

On introduit parfois des flocculants dans les bassins d'élevage pour faire précipiter les particules d'argile en suspension et éliminer le trouble (**BOYD, 1995**). Les flocculants/coagulants couramment utilisés sont les suivants :

- sulfate double d'aluminium et d'un autre métal (alun)
- chlorure ferrique

- sulfate de calcium (gypse)
- zéolite.

➤ **Régulateurs de la pression osmotique :**

L'introduction de régulateurs de la pression osmotique dans l'eau est destinée à en accroître la salinité ou la teneur en calcium et à améliorer les conditions d'une régulation normale de cette pression par certaines espèces d'élevage. On se sert le plus souvent de sel ordinaire (chlorure de sodium) et de gypse. (BOYD, 1995)

I.1.3. Pesticides :

On se sert parfois d'algicides et d'herbicides dans l'aquaculture en eaux intérieures, spécialement pour l'élevage de la barbue de rivière en Amérique du Nord, afin d'empêcher la prolifération d'algues, et donc de réduire la demande en oxygène, ou d'éliminer les mauvaises odeurs que répandent certaines espèces de cyanobactéries. Les algicides les plus utilisés sont les suivants :

- cuivre, notamment sous forme de chélates
- herbicides dérivés des triazines
- dérivés chlorphénoxydés
- colorants (alimentaires).

Bien que le cuivre soit à considérer comme dangereux, il ne comporte aucun risque appréciable pour le consommateur de produits d'élevage dans ses conditions normales d'utilisation en aquaculture.

On se sert de pesticides pour détruire les prédateurs ou compétiteurs possibles avant le peuplement des bassins ou pour se débarrasser des populations de poissons contaminés. La méthode est surtout pratiquée sous les tropiques. Les produits les plus couramment utilisés sont les suivants:

- huile de sasanqua et tourteau d'illipé (dont les composants actifs sont des glucosides, les saponines)
- roténone
- insecticides

- oxyde de calcium/magnésium
- permanganate de potassium
- ammoniac.

Les sapogénines, la roténone et certains autres pesticides sont toxiques pour l'homme et pour les animaux (**BURRIDGE, 2003**). Tout en reconnaissant que ces composés ne présentent en principe aucun risque appréciable dans leurs conditions normales d'utilisation en aquaculture.

I.1.4. Désinfectants :

Les désinfectants sont très utilisés en aquaculture. Comme dans de nombreux autres secteurs de l'industrie alimentaire, on s'en sert pour désinfecter aussi bien les appareils portatifs que les unités d'élevage, généralement dans l'intervalle de deux peuplements. Sont couramment utilisés :

- le chlorure de benzalkonium (chlorure d'alcoyldiméthylbenzylammonium)
- la polyvidone iodée (complexe associant polyvinylpyrrolidone et iode)
- le glutaraldéhyde
- le formol
- l'hypochlorite.

Ces produits sont entraînés avec l'eau ou se décomposent avant le repeuplement. Comme ils n'entrent pas en contact avec les poissons.

I.2. Produits chimiothérapeutiques :

L'application à la fois prophylactique et curative d'agents chimiothérapeutiques pour combattre les infections et les maladies dans les piscicultures intensives est souvent la seule mesure pratique pour atténuer le risque de mortalité ou une faible croissance due aux maladies.

I.2.1. Utilisation de médicaments, d'antibiotiques ou d'autres produits chimiques pour combattre les maladies :

Les maladies infectieuses constituent un danger perpétuel en aquaculture et peuvent provoquer à la fois une perte importante des espèces d'élevage et des problèmes pour le bien-être des animaux. Pour lutter contre ces maladies, en aquaculture, on recourt au même ensemble de

méthodes que dans les autres domaines de la production animale. Le moyen le plus efficace consiste évidemment à empêcher l'introduction d'agents pathogènes. Dans la plupart des régions où l'on pratique l'aquaculture, il existe une réglementation à cet effet, mais elle est plus ou moins bien respectée.

Un vaste éventail de produits chimiques et de médicaments peut être ajouté aux cages et aux étangs d'aquaculture pour contrôler les agents pathogènes viraux, bactériens et fongiques. **(GRÄSLUND et BENGTTSSON, 2001)**

Les aquaculteurs devraient disposer d'un éventail convenable de substances testées et approuvées qui leur permettent de résoudre les problèmes posés par les maladies aquatiques. Ils devraient en outre pouvoir bénéficier de directives et d'activités de formation concernant l'utilisation responsable de ces substances. Il est d'ailleurs préférable qu'on fasse usage des telles substances sous le contrôle d'un vétérinaire (ou d'un fonctionnaire doté de compétences équivalentes). De plus, la commercialisation et l'utilisation de médicaments qui n'ont pas été certifiés pour un usage en milieu aquatique devraient être strictement réglementées, si non interdites. Pour que les antibiotiques puissent conserver une efficacité maximale et durable, qu'il s'agisse de les utiliser en aquaculture ou pour le traitement de maladies humaines, il convient d'éviter le plus possible leur usage à des fins préventives (prophylactiques) **(ALDERMAN et al., 1994)**

➤ **Antibiotiques :**

On s'est très vite aperçu que l'utilisation d'antibiotiques dans le milieu aquatique serait une source de problèmes du fait de leurs répercussions potentielles à la fois sur l'environnement et sur la santé humaine. De ce dernier point de vue, on craignait que cette application nouvelle des antibiotiques en compromette l'efficacité dans le traitement des infections humaines. Cependant, l'utilisation d'antibiotiques en aquaculture tombe toujours sous le coup de la réglementation applicable aux médicaments à usage vétérinaire partout où il existe un système réglementaire national. **(SANDAA et al., 1993)**. Les exemples qui suivent donnent une idée de la situation dans quelques pays.

L'emploi d'antibiotiques constitue également une menace pour la santé publique, la surutilisation de ces médicaments pouvant entraîner le développement d'une antibiorésistance chez les bactéries qui causent des maladies chez l'homme. Des études sur des élevages de crevettes au Vietnam **(MUNEKAGE et SHIN-ICHIRO, 2005)** et aux Philippines **(HOLMSTRÖM et al., 2003)** ont révélé que des bactéries étaient devenues résistantes aux antibiotiques utilisés.

Les antibiotiques sont généralement mélangés à la nourriture, soit par incorporation dans les aliments lors de leur fabrication, soit par enrobage de granulés nutritifs. Les antibiotiques sont le plus souvent complétés par une petite quantité d'huile, qui est ajoutée soit par le fabricant des aliments pour animaux, soit dans l'élevage. Dans l'aquaculture de la crevette, on se sert également d'antibiotiques dans les écloseries, en les déversant dans l'eau des bassins. Pour le traitement des poissons et des juvéniles de crevettes, on ajoute la quantité nécessaire d'antibiotiques aux aliments sous forme d'un enrobage à base huileuse. Pour les crevettes plus âgées, les restrictions à l'utilisation d'antibiotiques sont maintenant plus rigoureuses depuis qu'on a pris conscience des risques que pose la présence de résidus. **(HOLMSTRÖM et al., 2003)**

➤ **Antiparasitaires :**

On utilise souvent contre les caligidés du peroxyde d'hydrogène au lieu des organophosphorés. Mais c'est un produit coûteux, d'utilisation délicate et qui risque d'exploser s'il est mal manipulé. Lors de son utilisation, il se décompose rapidement en oxygène et en eau de sorte que le problème des résidus alimentaires ne se pose pas.

Les organophosphorés ne sont certes pas persistants dans l'environnement, mais, aux doses thérapeutiques appliquées dans les cages d'élevage de poissons, ils ne se dispersent pas aussi vite qu'on l'avait cru. En revanche, l'élimination tissulaire des organophosphorés est rapide, de sorte qu'aucun résidu nocif ne subsiste. Le principal danger pour la santé concerne le personnel des élevages où l'on utilise ces produits. **(BAIRD, 1994)**

L'ivermectine a une utilisation limitée contre les caligidés dans des élevages de salmonidés d'Irlande et du Royaume-Uni. Etant donné que, dans ces pays, ce produit a reçu une autorisation pour le traitement des porcs par voie orale, son utilisation est admissible pour d'autres espèces. Mais des études récentes ont montré que ces résidus n'entraînaient pas de risque important pour la santé humaine. Un certain nombre d'autres insecticides sont en cours de développement et offriront une plus large gamme de produits contre les caligidés. **(BAIRD, 1994)**

➤ **Autres agents chimiothérapeutiques :**

En dehors des antibiotiques et des antiparasitaires, rares sont les agents thérapeutiques qu'on utilise en aquaculture. On se sert parfois d'hormones pour réguler la reproduction, spécialement chez les poissons tropicaux. Ces hormones sont principalement utilisées dans les écloseries pour déclencher le frai et agir sur le sexe de la descendance, spécialement dans le cas des tilapias. Etant

donné les stades du cycle de production lors desquels on se sert d'hormones et la vitesse d'excrétion de ces produits par les poissons, il n'en découle aucun risque pour le consommateur.

I.3. Polluants organiques :

La libération brutale ou chronique de polluants organiques peut avoir des conséquences néfastes sur les élevages aquacoles. Une pollution aiguë correspond à un seul épisode de courte durée, par exemple le déversement accidentel dans les cours d'eau de produits provenant d'usines chimiques ou d'embarcations halées sur le rivage. Dans le cas des élevages en eaux intérieures, notamment celui de l'aquaculture associée, la pollution du milieu aquatique peut être provoquée par des traitements agricoles épisodiques, par exemple la pulvérisation d'insecticides sur les cultures. Comme le risque est en général manifeste en cas de pollution aiguë, on peut se prémunir contre les effets de la pollution par des mesures appropriées, par exemple en retardant la récolte ou en déplaçant les espèces d'élevage.

La contamination chronique est plus difficile à maîtriser. Dans les élevages aquacoles, elle a pour principales origines l'utilisation d'eau polluée, l'introduction de produits chimiques industriels ou agricoles dans les eaux de surface par suite du lessivage de sols traités ou contaminés et les polluants apportés par les précipitations. On peut trouver dans le milieu aquatique des composés chlorés très divers, mais trois groupes de produits sont particulièrement préoccupants pour les spécialistes de l'environnement et les responsables de la santé publique : les insecticides chlorés (par exemple, le dichlorodiphényltrichloréthane (DDT), la dieldrine, le lindane) et leurs produits de dégradation, les biphényles polychlorés (PCB) et les dibenzodioxines et dibenzofuranes polychlorés.(**BURRIDGE et HATA , 1995**)

I.4.Les conséquences d'utilisation de produits chimiques en aquaculture :

I.4.1.Toxicité des produits chimiques pour le poisson et effets secondaires :

La tolérance aux produits chimiques peut varier suivant les espèces de poissons. Son niveau doit être déterminé pour chaque espèce avant une application thérapeutique. Les Salmonidés sont plus sensibles au formol que d'autres poissons et un stress peut se manifester après un traitement à dose de 167 à 250 ppm. Après traitement, les Salmonidés manifestent des changements histopathologiques branchiaux significatifs; on peut observer un gonflement et une desquamation de l'épithélium branchial, une dégénérescence de l'épithélium tubulaire rénal et des changements hématologiques laissant suggérer une réponse physiologique à l'hypoxie. Les Centrarchidés sont

beaucoup plus sensibles au Malathion que les autres poissons, la dose létale étant de 0,5 ppm seulement. Les autres poissons tels que la carpe et Tilapia peuvent tolérer 3 à 6 ppm pendant six heures. (MARA et CAIRNCROSS, 1989).

I.4.2. Pisciculture et santé publique :

Les conséquences de l'utilisation de produits chimiques en aquaculture sur la santé publique ont fait l'objet de plusieurs enquêtes scientifiques (BURRIDGE, 2003). Les études de cas suivantes sur les répercussions négatives de l'aquaculture sont loin d'être exhaustives. Elles présentent plutôt des exemples qui illustrent le vaste éventail de problèmes associés aux activités d'aquaculture et jettent de sérieux doutes sur les allégations de l'industrie à l'égard de la durabilité (ALLSOPP et al., 2008).

Les risques de santé associés à la pisciculture peuvent être classés, en deux groupes:

- ceux qui résultent de la consommation des poissons
- ceux qui résultent du milieu aquatique lui-même.

Les poissons et les mollusques sont capables de transmettre à l'homme des infections microbiennes et parasitaires. Les substances toxiques, métaux, insecticides ainsi que les bactéries entériques et les virus, peuvent s'accumuler dans les poissons des eaux polluées à des niveaux qui constituent un risque sanitaire pour les consommateurs.

I.5 Conclusion :

Comme constaté à ce niveau les sources de pollution sont diverses et variées. La pollution réside essentiellement du milieu naturel et de l'activité humaine. Le contrôle de la pollution en amont et en aval de l'activité aquacole est impératif pour la pérennité de l'activité en premier lieu et représente un enjeu de santé publique avant tout. Ainsi, la maîtrise de qualité de l'eau passe obligatoirement par l'utilisation de techniques de traitement innovantes.

METHODES CLASSIQUES DE TRAITEMENT DES EFFLUENTS :**II.1. Introduction :**

Les systèmes membranaires sont parmi les technologies les plus utilisées pour le traitement de l'eau. Cette technique est souvent associée à d'autres techniques comme la coagulation et/ou la floculation. Au regard de l'impact économique et environnemental de ces techniques, elles peuvent être considérées comme des références.

II.2. Généralités sur les membranes :**II.2. 1. Définition d'une membrane :**

Une membrane peut être définie comme étant une couche mince de matière, permettant l'arrêt ou le passage sélectif de substances dissoutes ou non, sous l'action d'une force motrice de transfert (**Figure : II.1**). Les critères de séparation des particules, des molécules et/ou des ions peuvent être (**AUDINOS et ISOARD, 1986**) :

- La dimension et la forme;
- La nature chimique;
- L'état physique;
- La charge électrique, etc.

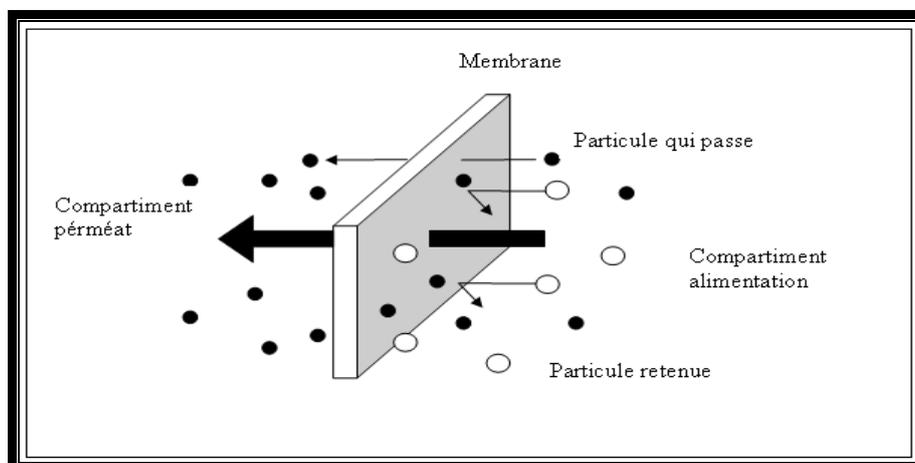


Figure II.1 : Membrane sélective (MALLEVIALE et al., 1996)

II.2. 2 .Classification des membranes :

a) Classification d'après le mécanisme de séparation :

Les processus qui jouent un rôle dans la séparation membranaire sont : le tamisage, la friction sur les parois des pores des membranes, la diffusion dans le matériau membranaire ou dans les pores des membranes, les forces de surface répulsives ou attractives, notamment la répulsion électrostatique. La classification la plus répandue des membranes d'après le mécanisme de séparation est la suivante :

- Membranes poreuses (MF, UF, NF), où les effets de tamisage et de friction jouent des rôles important mais où les forces de surface peuvent aussi jouer un rôle important comme en NF; les pores peuvent être subdivisés en plusieurs catégories :
 - – plus grands que 50 nm (MF, UF).
 - – 2 à 50 nm (UF).
 - – plus petits que 2 nm (NF).
- Membranes non poreuses (perméation de gaz, pervaporation, osmose inverse (OI); ces membranes peuvent être considérées comme des milieux denses où la diffusion des espèces a lieu dans les volumes libres situés entre les chaînes moléculaires du matériel de la membrane.
- Membranes échangeuses des ions. Ces types de membranes considérées comme un type spécial de membranes non poreuses, consistant dans des gels denses ayant une charge positive (échangeuses d'anions) ou négative (échangeuses d'cations).

b) Classification d'après la morphologie :

Les membranes peuvent être classées en fonction de leur structure :

- Membranes à structure symétrique : ces membranes denses ou poreuses ont la même structure sur toute leur épaisseur (structure isotrope);
- Membranes à structure asymétrique : la structure de la membrane varie d'une couche à une autre (membranes anisotropes); on peut distinguer deux sous-types de membranes asymétriques :

- membranes préparées à partir du même matériau (membrane polymérique préparée par inversion de phase par exemple);
- membranes composites : ce sont des membranes constituées principalement de deux couches :
 - peau : une couche de très faible épaisseur en contact direct avec l'eau à traiter. Cette couche donne à la membrane sa sélectivité.
 - couche support : une couche plus épaisse, d'une perméabilité beaucoup plus grande, qui supporte la peau et confère à la membrane sa résistance mécanique.

La plupart des membranes commerciales de MF, UF et de NF sont des membranes à structure asymétrique car ce type de structure permet d'avoir des perméabilités plus élevées.

c) Classification d'après la géométrie de préparation des membranes :

Les membranes peuvent être classées en fonction de la forme sous laquelle elles sont fabriquées :

- Membranes planes.
- Membranes cylindriques :
 - tubulaires (ayant le diamètre interne plus grand que 3 mm);
 - creuses (ayant le diamètre plus petit que 3 mm).

La forme des membranes conditionne la manière dont elles sont assemblées pour fabriquer des modules.

d) Classification d'après la nature chimique :

Les membranes sont fabriquées à partir de polymères organiques ou de matières inorganiques. Bien qu'il existe des membranes mixtes faites de polymères organiques et de matières inorganiques. (Membranes polymériques avec des zéolites par exemple), (APTEL ET BUCKLEY, 1996), la plupart des membranes disponibles commercialement sont faites à partir de polymères ou de matériaux inorganiques. Les principaux polymères utilisés pour la fabrication de membranes sont :

- dérivés de la cellulose : ces polymères considérés généralement comme plus hydrophiles sont peu coûteux et ont une faible tendance à l'adsorption.

- polyamides ayant des propriétés thermiques et chimiques supérieures à celles des dérivées de la cellulose (quoique ces polymères sont très sensibles à certains oxydants comme le chlore).
- polysulfone (PS) et polyethersulfone (PES), qui ont une tendance à l'adsorption plus élevée que les membranes ci-dessus, mais avec une meilleure stabilité chimique, mécanique et thermique.

Les membranes inorganiques sont faites de céramique (oxydes d'aluminium, de zirconium ou de titane). Ces membranes ont une stabilité chimique, mécanique et thermique supérieure aux membranes polymériques, mais, par contre, elles sont friables et beaucoup plus coûteuses que les membranes organiques (APTEL ET BUCKLEY, 1996).

II .3. Caractéristiques des membranes

La sélectivité d'une membrane est une caractéristique importante, car elle permet de cibler le type d'effluent à traiter (PONTIE et COLL., 2001). Dans certain cas, cette propriété peut même être mise à profit valoriser une substance à valeur ajoutée présente dans l'effluent. La sélectivité s'exprime par un taux de rétention TR ou par un facteur de sélectivité.

La perméabilité (A) d'une membrane est une caractéristique intrinsèque de la membrane qui dépend de sa structure. De façon pratique, la perméabilité peut être définie comme étant le rapport entre le flux de perméation (J_p) et la pression transmembranaire effective (ΔP_m).

$$A = \frac{J_p}{\Delta P_m} \quad \text{(Formule II-1)}$$

L'effet de la température sur (A) dépend de la nature de la membrane. Dans le cas des membranes UF, l'impact de la température reste négligeable bien que, la viscosité de l'eau change avec la température (METCALF ET EDDY, 1991). Inversement, la perméabilité des membranes NF dépend de la température, par conséquent, les indications fournies par le fournisseur doivent être considérées (SHARMA ET AL., 2003).

La résistance hydraulique (R_m) d'une membrane peut être définie comme étant sa résistance à l'écoulement du fluide à filtrer à travers cette membrane. La résistance d'une membrane est l'inverse de sa perméabilité. il est important de signaler que la résistance d'une membrane augmente

avec l'augmentation de l'épaisseur de la membrane et diminue avec sa porosité (**BELFORT ET AL., 1994**).

II .4. Applications des membranes dans le traitement des eaux :

Actuellement, il y a quatre principaux procédés membranaires qui sont utilisés pour le traitement de l'eau : MF, UF, NF et OI. Ces procédés sont tous des procédés où la force motrice de transport à travers la membrane est un gradient de pression. Comme cela est expliqué ci-dessous, les membranes de MF, de UF, de NF et d'OI diffèrent par leur structure poreuse et donc par la taille des particules et des molécules qui peuvent être retenues.

II .4.1. Microfiltration (MF) :

La MF est le plus ancien de tous les procédés membranaires, étant utilisé et commercialisé pour la première fois par Sartorius Werke GmbH en Allemagne en 1929. L'utilisation d'un tel procédé a été nécessaire pour assurer une eau potable sûre du point de vue bactériologique dans les villes allemandes bombardées durant la Deuxième guerre mondiale (**Belfort et al., 1994**).

Les membranes de MF utilisées dans le domaine de l'eau potable sont capables de retenir des particules plus grandes que $0,1\mu\text{m}$. Ces membranes permettent donc de retenir en bonne partie les particules à l'origine de la turbidité. Ces membranes permettent aussi de retenir les bactéries et les kystes de *Giardia Lamblia* et de *Cryptosporidium Parvum*. L'utilisation principale de la MF reste la clarification c'est-à-dire l'enlèvement des particules en suspension. La pression d'opération en MF est relativement basse ($< 350 \text{ kPa}$) et les flux de perméation sont élevés (10^{-2} à 10^{-4} m/s) (**BELFORT et al., 1994**). La MF peut aussi servir de prétraitement pour la NF et l'OI.

II .4.2. Ultrafiltration (UF) :

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement établies). La pression d'opération en UF reste assez basse ($50\text{-}500\text{kPa}$) et les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF (**Anselme et Jacobs, 1996**). Les membranes d'UF permettent d'enlever les colloïdes, les particules, et les macromolécules. Étant donné la taille des pores des membranes

d'UF, qui se situe entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF (dans le domaine qui est le plus proche de la NF) sont capables d'enlever aussi les virus et possiblement une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur (**BOUCHARD et al., 2003**) quoique cela ne soit pas très documenté dans la littérature scientifique.

II .4.3. Nanofiltration (NF) :

Dans les années 80, la NF a gagné beaucoup d'intérêt pour des fins d'adoucissement et pour l'enlèvement de précurseurs de THM. À l'échelle mondiale, et en terme de production d'eau potable. La NF est le deuxième procédé membranaire en importance (**MALLEVIALE et al.,1996**). Les membranes de NF sont fabriquées habituellement à partir de polymères. Ces membranes ont des seuils de coupure entre 300 et 1000 Da (**HONG ET ELIMELECH., 1997**). En plus de permettre un enlèvement des particules et des macromolécules comme en UF, les membranes de NF sont conçues pour assurer un enlèvement poussé des ions multivalents (Ca^{+2} , Mg^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2}) ce qui fait de la NF un excellent choix pour le traitement des eaux souterraines. Une conséquence de la rétention des ions multivalents est une augmentation de la pression osmotique qui peut être significative par rapport à la pression d'opération.

La NF permet aussi un enlèvement poussé de la MON et donc une forte réduction de la concentration en carbone organique total (COT). La couleur, en relation avec le Fe et la MON est très bien enlevée par ce procédé, ce qui en fait un choix intéressant pour les eaux de surface du Québec qui sont assez souvent colorées.

Les ions monovalents sont retenus partiellement par les membranes de NF, phénomène qui limite l'augmentation de la pression osmotique. La pression d'opération en NF varie de 500 à 1500 kPa (**MALLEVIALE et al., 1996**)

II .4.4. Osmose inverse (OI) :

Pontié et al, (**PONTIE et al., 2001**) mentionnent que dès 1969, le Dr. Sourirajan présente l'OI comme un procédé industriel « en rupture technologique» avec les traitements de l'eau existants à l'époque, en particulier ceux destinés au dessalement de l'eau de mer. Les mêmes auteurs nous renseignent que Michaels définit le domaine de l'OI comme celui de la séparation des

espèces dont la masse moléculaire est du même ordre de grandeur que celle du solvant (l'eau) **(PONTIE et al., 2001)**.

Les membranes d'OI sont celles qui ont les structures les plus denses de toutes les membranes utilisées actuellement dans le domaine de l'eau potable. Ces membranes ont la capacité de retenir les ions monovalents, de très faible masse molaire (Na^+ , Cl^-). Par conséquent, les pressions osmotiques, qui sont d'autant plus importante que la taille du soluté est faible, peuvent être très fortes si les concentrations en sels ou en molécules de faible masse moléculaire sont élevées. Cela implique que la pression d'opération, qui doit être plus élevée que la pression osmotique, peut être très élevée comme dans le cas du dessalement d'eau de mer (5 à 8 MPa).

II.5. Coagulation et Flocculation :

II .5.1. Coagulation :

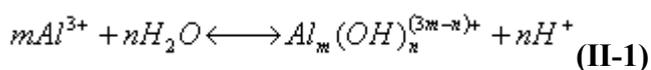
II .5.1.1. Considération physico-chimiques concernant la coagulation :

Dans une chaîne de traitement conventionnelle, la coagulation consiste à déstabiliser les particules, tandis que la flocculation consiste à faire agglomérer les particules déstabilisées **(BOUCHARD et SERODES, 2002)**. Les particules présentes dans les eaux naturelles sont chargées négativement et sont entourées d'un nuage ionique. Cette charge électrostatique, ainsi que la couche ionique diffuse, constituent une barrière à l'agglomération de particules à cause de la répulsion électrostatique et parce que les forces attractives ne peuvent agir.

L'ajout de cations métalliques dans l'eau a les effets suivants :

- Réduction de la charge électrostatique par leur adsorption à la surface des particules (réduction du potentiel répulsif);
- Compression de la couche diffuse;
- L'hydrolyse des cations trivalents avec la formation d'espèces poly-hydroxylées chargées solubles et de précipité d'hydroxyde.

Pour le cas de l'aluminium, l'équation générale de l'hydrolyse est (équation similaire pour le fer) :



Il est important à mentionner que l'apparition de H^+ provoque obligatoirement une baisse de pH **(BOUCHARD et SERODES, 2002)** et une consommation d'alcalinité.

Les principaux facteurs influençant l'efficacité de la coagulation – floculation sont la dose de coagulant, le pH, la turbidité initiale et la température de l'eau.

II .5.1.2. Optimisation de la Coagulation :

Lors de la coagulation, il faut chercher :

- La maximisation de la déstabilisation des particules et des colloïdes organiques pour faciliter leur agglomération et leur enlèvement subséquent, par un procédé de séparation solide-liquide.
- La minimisation de la concentration en coagulant résiduel.
- La minimisation de la production des boues.
- La minimisation des coûts d'opération.

La coagulation optimale correspond au dosage de coagulant et au pH qui assurent l'atteinte de tous ces objectifs (**EDZWALD et TOBIASON, 1999**).

La surcoagulation, qui est une coagulation particulière et qui est plus connue sous son appellation anglaise « Enhanced coagulation », consiste en un ajout supplémentaire de coagulant dans le but de maximiser l'enlèvement des colloïdes organiques naturels qui sont des précurseurs des sous-produits de la désinfection (SPD).

II .5.1.3. Coagulants usuels :

Les coagulants usuels sont :

- Sulfate d'aluminium hydraté (appelé communément alun) : $Al_2(SO_4)_3 \cdot 14H_2O$; dosages moyens 15 à 40 mg/l, chaque ppm d'alun produit 0,26 ppm de $Al(OH)_3$ et consomme 0,5 ppm d'alcalinité.
- Chlorure ferrique : $FeCl_3$; moins sensible que l'alun au contrôle du pH, et meilleur dans le traitement de la couleur; chaque ppm de $FeCl_3$ produit 0,66 ppm de $Fe(OH)_3$ et consomme 0,9 ppm d'alcalinité.
- Poly-alumino-silico-sulfate (PASS) : $Al_a(OH)_b(SO_4)_c(SiO_x)_d$.
- Aluminate de Sodium : $NaAlO_2$.

II .5.1.4. Coagulation, turbidité et coloration du milieu :

Pour la coagulation des particules à l'origine de la turbidité, les conditions optimales qui correspondent à la coagulation par piégeage sont un pH de 7,5 et une dose d'alun d'environ 30 mg/l. Au contraire, pour la coagulation des colloïdes organiques naturels à l'origine de la couleur jaune-brun des eaux douces de surface, le pH optimal est plus acide, soit aux environs de 5-6.

II .5.1.5. Coagulation de la MON :

Les substances humiques correspondent à une partie importante de la MON. Elles sont très présentes dans les eaux de surface. Ayant des origines naturelles et étant directement reliées à la couleur, celles-ci peuvent causer plusieurs types de problèmes pour les usines de production d'eau potable (Amirtharajah et O'Melia, 1990) :

- Précurseurs de formation des SPD : THM et acides haloacétiques (AHA).
- Coloration de l'eau.
- Occupation des sites d'adsorption du charbon actif en grain (CAG).
- Augmentation de la demande en chlore ou de la demande pour un autre oxydant.
- Agents de transport de polluants par complexation et adsorption.

Amirtharajah et O'Melia (1990) nous renseignent que les études conduites par Black et Packham sur l'enlèvement de la couleur des eaux contenant des grandes concentrations (25 mg/l) en COD(carbone organique dissous), ont démontré une relation stœchiométrique directe entre la concentration de la matière organique dans l'eau à traiter et la concentration de coagulant (Fe^{3+} , Al^{3+}) nécessaire pour assurer un enlèvement efficace de la couleur. Ces études ont aussi démontré un enlèvement plus poussé de la couleur pour des valeurs de pH plus acides de 4,5 à 5,5 pour Fe^{3+} et de 5 à 6 pour Al^{3+} . L'explication du phénomène serait une précipitation des substances humiques reliées à la couleur, par la formation des précipités métalo - humiques (**AMIRTHARAJAH et O'MELIA, 1990**).

Amirtharajah et O'Melia (1990) spécifient que d'autres études ont démontré que l'enlèvement de la MON d'une eau de surface riche en COD (10 à 16 mg/l) par Alun à pH supérieur à 7, a été réalisée par l'adsorption des substances organiques sur le précipité d'aluminium formé ($\text{Al}(\text{OH})_{3(s)}$). Pour un pH de 5 et moins, les mêmes auteurs ont estimé que l'enlèvement de la MON se fait par la précipitation des molécules organiques solubles en présence des espèces solubles

d'aluminium. Pour une gamme de pH, entre 5 et 7, les deux processus (précipitation et adsorption) ont lieu simultanément (**AMIRTHARAJAH et O'MELIA, 1990**).

Pour le cas où des sels de Fe (FeCl_3) sont utilisés comme coagulants pour l'enlèvement du COD, les mécanismes d'enlèvement restent les mêmes, mais les gammes de pH qui leur correspondent sont légèrement plus basses. Les autres facteurs qui influencent la coagulation de la matière organique dissoute par les sels de Fe, sont la masse moléculaire, la charge électrique et la solubilité des composants organiques (**AMIRTHARAJAH et O'MELIA, 1990**).

Étant donné l'importance d'une bonne coagulation dans une chaîne de traitement conventionnel, il est important d'avoir un contrôle très précis sur la dose de coagulant, le pH et la température, tout en tenant compte de la turbidité initiale et de la teneur en MON (COT) de l'eau à coaguler. En plus, comme nous avons vu, ces conditions optimales de la coagulation varient en fonction du paramètre qualitatif de l'eau visé : turbidité, couleur (MON), ou les deux.

II .5.1.6. Agitation :

La coagulation requiert un mélange rapide pendant un temps qui varie habituellement de 0,5 à 4 min (**BOUCHARD et SERODES, 2002**).

II .5.2. Flocculation :

II .5.2.1. Objectifs de la flocculation :

Après la coagulation, il est nécessaire d'assurer les contacts entre les microflocules formés et constitués des particules emprisonnées par les hydroxydes métalliques fraîchement précipités. Une fois agglomérés, les floccules seront plus gros et sédimenteront plus rapidement.

II .5.2.2. Aide-floculants usuels :

Plusieurs aide-floculants sont utilisés pour faciliter la flocculation :

- Polyélectrolytes : polymères de très haut poids moléculaire, qui donnent du corps et de la résistance aux floccules. Les dosages usuels sont de 0,05 à 0,5 mg/l.

- Silice activée : Silice activée par aluminat de sodium, qui alourdit les flocons et agit aussi comme adsorbant pour certains micropolluants. Les dosages usuels sont de 0,5 à 4 mg/l SiO_2 .

II .5.2.3. Agitation :

La floculation requiert une agitation moins forte que la coagulation. L'agitation doit être suffisamment forte pour favoriser les contacts entre les floes mais pas trop forte pour briser les floes déjà formés.

II .5.3. La coagulation comme prétraitement de la filtration membranaire :

Comme cela est expliqué ci-dessus, l'ajout d'un agent coagulant (ex. sel métallique) dans une eau de surface colorée génère des précipités qui vont englober et adsorber les particules et la matière organique colloïdale ou, encore, vont provoquer la précipitation des colloïdes organiques à des pH de 4,5 à 6,5. Cette coagulation de la matière organique peut être suivie d'une filtration sur membrane de MF ou d'UF. Compte tenu de la taille des pores de ces membranes, il n'est pas nécessaire de réaliser une floculation complète, c'est-à-dire un grossissement des floes avant filtration, ces membranes, et a fortiori celles de NF, permettant de retenir des micro-floes. Cette combinaison de procédé est appelée coagulation-MF ou coagulation-UF. Il a été observé expérimentalement que la pré-coagulation limite le colmatage des membranes d'UF et de MF. Ainsi, il apparaît que la coagulation semble être un prétraitement efficace pour l'UF (**BOUCHARD et al., 2003**).

II .6 . Conclusion :

La NF est, a priori, un bon compromis économique pour le traitement des eaux de surface, car ce procédé assure la désinfection, l'enlèvement de micropolluants, de la MON et de la couleur, avec des coûts énergétiques beaucoup moins élevés que pour l'OI .Cependant, il est important de faire remarquer que l'ensemble des techniques que nous avons rapporté ne font que stocker la pollution, voir la déplacer, mais en aucun cas ne permettent sa disparition. Ceci nous conduit alors à aborder l'alternative qu'offrent les techniques d'oxydations avancées.

III- LES TECHNIQUES D'OXYDATION AVANCEES (TOA)

III.1. Les techniques d'oxydations avancées (TOA) :

Les techniques d'oxydations avancées sont des procédés de traitement des eaux. Ils ont connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO₂ et autres composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, les techniques permettent au moins la dégradation des polluants les plus toxiques en composés bioassimilables, et/ou d'abaisser la charge polluantes. Les TOA sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière (procédés membranaires ou adsorption sur du charbon actif). Elles fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et à pression ambiante. Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques (ANDREOZZI et al., 1999).

Toutes les TOA sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles °OH, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs et capables de dégrader les molécules les plus récalcitrantes.

Les techniques d'oxydation fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes :

- H₂O₂ / Fe²⁺, aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- H₂O₂ / Fe³⁺ et H₂O₂ / (Fe^{+III}(C₂O₄)₃)³⁻ / UV, apparentées au procédé de Fenton.
- H₂O₂ / Fe²⁺ / UV, ou procédé Photo Fenton.
- O₃ / H₂O₂.
- O₃, O₃ / UV ou O₃ / Mn²⁺ / acide Oxalique, qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation.
- H₂O₂ / UV.
- TiO₂ / UV aussi connu sous le nom de photocatalyse hétérogène.

D'autres procédés ont émergé ces dernières années et peuvent être classés parmi les TOA, comme par exemple la sonolyse ou la radiolyse (électrolyse) (PETRIER et FRANCONY, 1997). Nous allons présenter brièvement le principe physico-chimique des techniques rapportées ci-dessus et qui permettent d'aboutir à la génération de radicaux hydroxyles.

III.2.Principe de fonctionnement des principales techniques d'oxydations avancées :

III.2.1. Procédé Fenton :

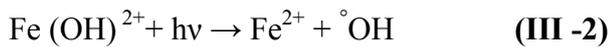
Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton (FENTON.1894). Cependant, il continu de faire l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement des eaux (RIVAS et al., 2004). Il permet ainsi de produire des radicaux hydroxyles à partir d'H₂O₂ et de Fe²⁺.



Les radicaux ^oOH générés par cette réaction peuvent ensuite dégrader les polluants organiques dissous dans l'effluent à traiter par un mécanisme de dégradation radicalaire à étape multiple. Ce procédé a déjà prouvé son efficacité pour la dégradation et la minéralisation de nombreux polluants. De plus, le fer et le peroxyde d'hydrogène sont des réactifs relativement peu onéreux et non toxiques. Les inconvénients de ce procédé sont d'une part, la génération de boues ferrugineuses et d'autre part, la nécessité de contrôler le pH de manière très stricte pour un bon déroulement de la réaction.

III.2.2. Procédé Photo Fenton :

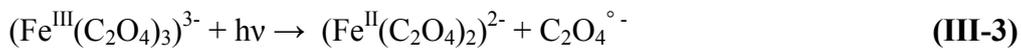
Le procédé Fenton est aujourd'hui moins étudié que le procédé Photo Fenton, qui a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années (DA HORA MACHADO et al., 2004). La réaction de base de cette variante du procédé Fenton est toujours la **réaction (III-1)**, mais en présence d'un rayonnement UV ($\lambda > 300$ nm). L'efficacité du procédé de Fenton est grandement améliorée. En présence d'un rayonnement UV, l'hydrolyse de complexes formés par Fe³⁺ entraîne la régénération de Fe²⁺ consommés par la **réaction (III-1)** et produit des radicaux hydroxyles additionnels selon la **réaction (III -2)** :



On a donc grâce à l'irradiation une régénération du catalyseur Fe^{2+} et une source supplémentaire de $\text{}^{\circ}\text{OH}$. Le procédé Photo Fenton est plus efficace que le procédé Fenton, mais présente les mêmes inconvénients.

III.2.3. Procédé UV / Fe^{3+} – Oxalate / H_2O_2 :

C'est une amélioration assez récente apportée au procédé Photo Fenton. Des études ont montré que ce procédé était plus efficace que le Photo Fenton traditionnel (SAFARZADEH-AMIRI et al., 1997). Il est fondé sur la série de réactions suivantes :



Le radical peroxyde d'oxygène est un composé très oxydant est induit la dégradation de composés organiques de la même façon que $\text{}^{\circ}\text{OH}$. L'irradiation du complexe Fe^{3+} –Oxalate produit du dioxyde de carbone et des ions ferreux Fe^{2+} qui, combinés à du peroxyde d'hydrogène, procurent une source continue de réactifs de Fenton.

III.2.4. H_2O_2 / UV :

Le peroxyde d'hydrogène est introduit dans l'effluent à traiter. Le mélange subit ensuite une irradiation UV. Les longueurs d'onde choisies sont généralement dans le domaine de l'UVC (≈ 254 nm) (MAZELLIER et al., 2004) ou de l'UVA (≈ 365 nm) (MURUGANANDHAM et SWAMINATHAN, 2004). Certains auteurs ont aussi utilisé une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression présentant des raies d'émissions en UVA, B et C (MALIK et SANYAL, 2004). Le rayonnement UV provoque le clivage homolytique de la molécule d' H_2O_2 :



Le principal inconvénient de cette technique est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de génération °OH à partir de H₂O₂.

III.2.5. Ozonation :

L'ozone se décompose rapidement dans l'eau en une suite de réactions aboutissant à la formation d'espèces radicalaires très réactives : °OH (radical hydroxyle), O₂° (radical superoxyde), HO₂° (radical hydroperoxyde), etc. Cependant, les radicaux hydroxyles sont les plus intéressants pour l'oxydation de polluants. La réactivité de O₂° et de HO₂° avec des composés organiques étant moins cinétique (ALEBOYEH et al., 2005).

Dans l'eau, l'ozone moléculaire est instable. Outre son fort pouvoir d'oxydation induisant des réactions avec de nombreux substrats organiques ou minéraux, l'ozone peut se décomposer en espèces radicalaires sous l'effet des ions hydroxydes. Ces deux modes de décomposition de l'ozone sont schématisés par la **figure III -1** et constituent ce que l'on appelle les modes d'action directs et d'action radicalaire de l'ozone.

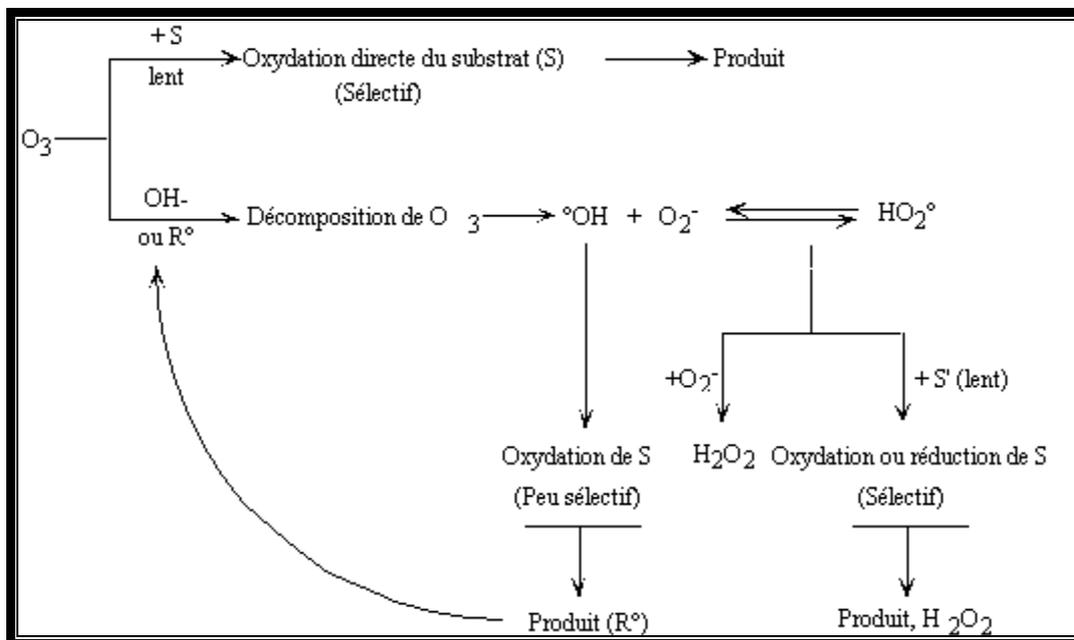
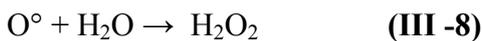


Figure III -1 : Mode d'action de l'ozone dans l'eau (HOIGNE et BADER 1978)

Les ions hydroperoxydes HO_2^- , forme basique de H_2O_2 , peuvent jouer le même rôle d'initiateur que les ions hydroxydes dans le cycle de décomposition de l'ozone et sont même beaucoup plus réactifs. L'ajout de peroxyde d'hydrogène dans un procédé d'ozonation augmentera donc la vitesse de décomposition de l'ozone et la production de radicaux hydroxyles. Le pH de la solution traitée est aussi primordial car c'est la forme basique du peroxyde d'hydrogène qui intervient dans le mécanisme réactionnel. Sa concentration est dépendante du pH ($\text{pK}_a \text{H}_2\text{O}_2/\text{HO}_2^- = 11,6$).

III.2.6. O_3 / UV :

Le procédé O_3 / UV, un peu plus complexe que les précédents, produit des radicaux hydroxyles par plusieurs voies réactionnelles. Les réactions initiales généralement citées sont les suivantes :



Ce schéma réactionnel permet de comprendre que le système O_3 / UV peut être assimilé à un couplage des procédés d'oxydation O_3 et H_2O_2 / UV. La production de radicaux hydroxyles dépend donc à la fois de la décomposition de l'ozone dans l'eau et de celle de H_2O_2 sous l'effet du rayonnement UV.

III.2.7. Insuffisance des TOA précédemment rapportées :

Les TOA les plus employées par les industries rejetant des effluents aqueux sont, pour l'instant, les systèmes $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et O_3/UV . Chacune de ces techniques ayant un mécanisme de fonctionnement assez semblable, elles sont généralement soumises aux mêmes inconvénients : piégeage des ions radicalaires par les ions carbonates omniprésents dans les eaux par exemple, absorption d'une partie du rayonnement UV par les molécules organiques présentes en solution, dépendance aux conditions de pH et coût des installations de traitement. Cependant, leurs avantages sont non négligeables car ces techniques permettent de dégrader des composés récalcitrants qui ne sont détruits par aucune autre méthode de traitement. De nombreuses équipes travaillent donc à la mise au point de TOA alternatives, parmi lesquelles on trouve la photocatalyse hétérogène.

III.3. La photocatalyse hétérogène :

III.3.1. Catalyse, catalyseur, catalyse hétérogène, photocatalyse : Définitions

➤ **Catalyse :**

La catalyse est l'action par laquelle une substance accélère une réaction chimique par sa seule présence, en se retrouvant intacte à l'issue de celle-ci. Cette substance est appelée catalyseur et est utilisée en très petite quantité par rapport aux réactifs en présence.

➤ **Catalyseur :**

Un catalyseur est une substance qui augmente notablement la vitesse d'une réaction sans être transformé d'une manière définitive. Il est transformé de façon transitoire dans le processus réactionnel puis, du moins en principe, totalement régénéré. La présence du catalyseur ne modifie pas l'enthalpie libre de la réaction considérée, donc l'état d'équilibre susceptible d'être atteint en fin de réaction. Ceci implique que le catalyseur d'une réaction catalyse également la réaction inverse, mais ce dernier reste cinétiquement défavorable (**SCACCHI et al., 1996**).

➤ **Catalyse hétérogène :**

Il existe une très grande variété de catalyseurs, chacun adapté à la réaction souhaitée. Selon qu'ils sont solubles ou non dans le milieu réactionnel en jeu, on parle de catalyse homogène ou de catalyse hétérogène.

➤ **Photocatalyse :**

Le terme photocatalyse, il est défini comme une modification de la vitesse d'une réaction chimique sous l'action de la lumière en présence d'une substance appelé « photocatalyseur ».

III.3.2. Le photocatalyseur : TiO_2

Le dioxyde de titane est le semi-conducteur le plus utilisé en photocatalyse. C'est le matériau le plus polyvalent pour la dégradation de polluants et présente des nombreux avantages : non toxique, stable, peu coûteux.

TiO₂ existe sous plusieurs formes allotropiques, c'est-à-dire des réseaux cristallins de même formule chimique mais de configurations géométriques différentes. Parmi ces formes cristallines, quatre sont naturelles : anatase, rutile, brookite et TiO₂(B) (monoclinique). Deux autres formes ont été synthétisées sous haute pression à partir du rutile : TiO₂(II) (structure similaire au PbO₂) et TiO₂(H) (structure hollandite) (HERRMANN, 2006).

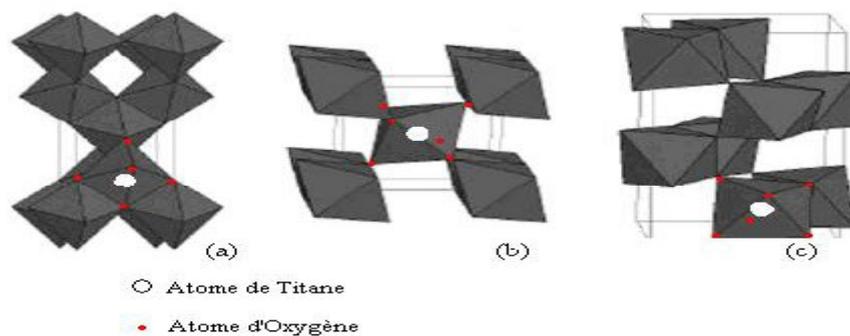


Figure III -2 : Structure cristalline des trois formes allotropiques les plus courantes de TiO₂ : (a) anatase, rutile (b) et brookite (c) (BAUER et al., 1999)

L'anatase et le rutile sont utilisés en photocatalyse, l'anatase restant la forme la plus active pour cette application. Certains auteurs ont suggéré que cette augmentation de l'activité photocatalytique était liée au niveau de Fermi un peu plus élevé, à une capacité d'adsorption de l'oxygène plus faible et à un plus fort degré d'hydroxylation (nombre d'ions hydroxyles adsorbés en surface) de l'anatase par rapport au rutile (BICKLEY et al., 2003). De plus, des études ont montré que l'activité du mélange rutile/anatase était parfois supérieure à des photocatalyseurs formés rutile ou d'anatase pur. De nombreux autres solides (oxydes et sulfures) peuvent être utilisés comme photocatalyseurs en occurrence : ZnO, CeO₂, CdS, ZnS, etc. Mais leur activité photocatalytique est moindre (HERRMANN, 2006).

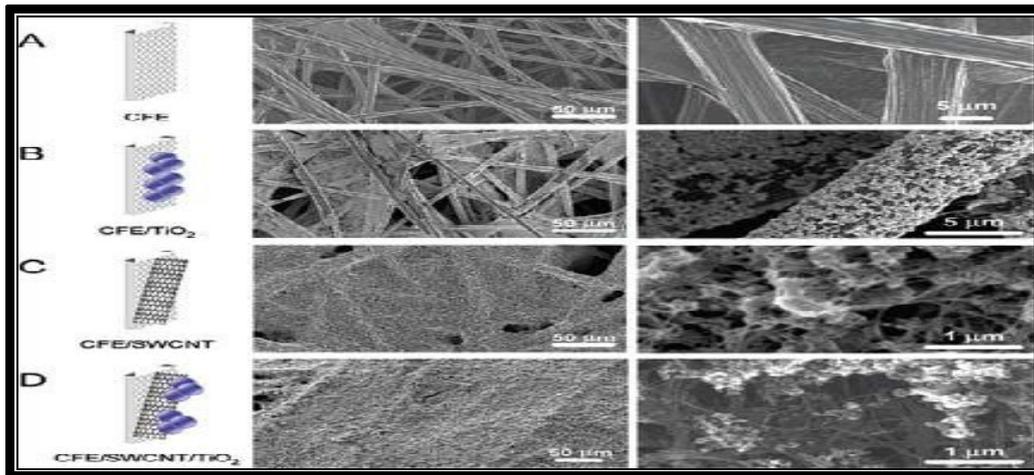


Figure III -3 : TiO_2 supporté sur différents supports, image par MEB.

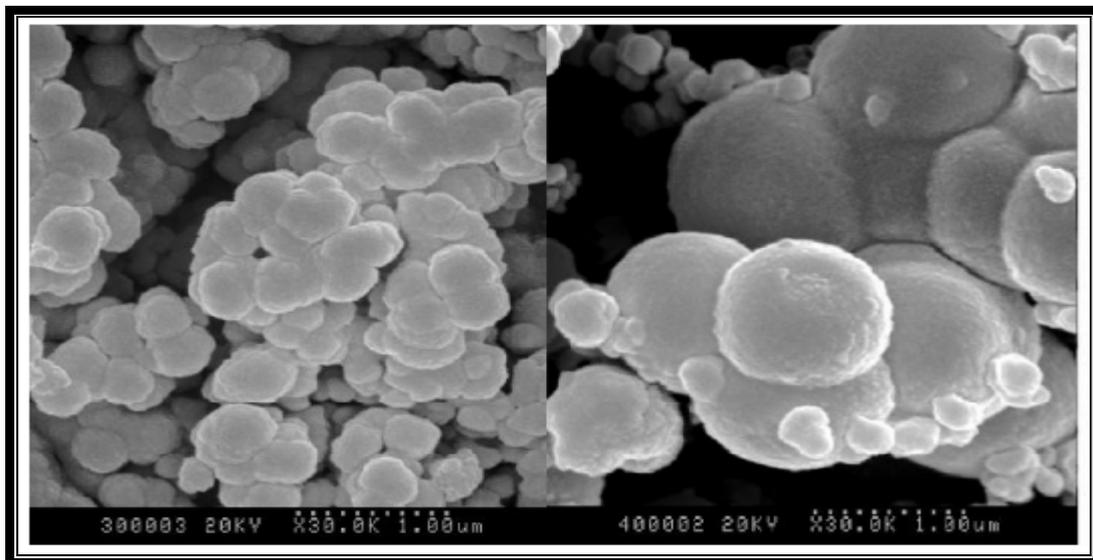


Figure III -4 : Morphologie de TiO_2 en poudre préparé par méthode Sol-Gel, agrandissement par MEB (Y.BESSEKHOUD et al., 2004).

III.3.3. Photocatalyse , Différentes applications spécifique à la photocatalyse :

➤ Différentes applications spécifiques à la photocatalyse existent :

- Application dans le revêtement auto-nettoyant de surfaces (verre, métaux, bétons, ciments,...)
- Purification de l'eau
- Potabilisation de l'eau

- Purification de l'air
- Elimination des odeurs
- Détoxification des eaux de rinçage du matériel agricole ou industriel
- Décoloration d'effluents aqueux colorés (industries textiles).

III.3.4. Principe de la photocatalyse hétérogène :

Le principe de la photocatalyse repose sur l'action simultanée des photons, émis soit par le soleil soit par une lampe UV, et d'une couche catalytique qui permet la destruction des molécules. Le catalyseur le plus utilisé est le dioxyde de titane (TiO_2). Il peut être utilisé, soit sous forme de poudre dans l'eau (destruction de polluants, pesticides, colorants) avec séparation et recyclage en fin de traitement, soit sous forme déposée sur support (fibres de verre, tissus, plaques).

La photocatalyse peut induire de nombreux types de réactions : oxydations partielles (HERRMANN et al., 1979) ou totales (HERRMANN et al., 1993 ; HERRMANN, 1999) déshydrogénations, transfert d'hydrogène (FUJISHIMA et HONDA 1972), échanges isotopiques (HERRMANN et al., 1987), déposition métallique (HERRMANN et al., 1988), destruction de polluants en phase aqueuse ou gazeuse (HERRMANN et al., 1993). Ces deux derniers points impliquent l'appartenance de la photocatalyse à l'ensemble des TOA employées en traitement de l'eau ou de l'air.

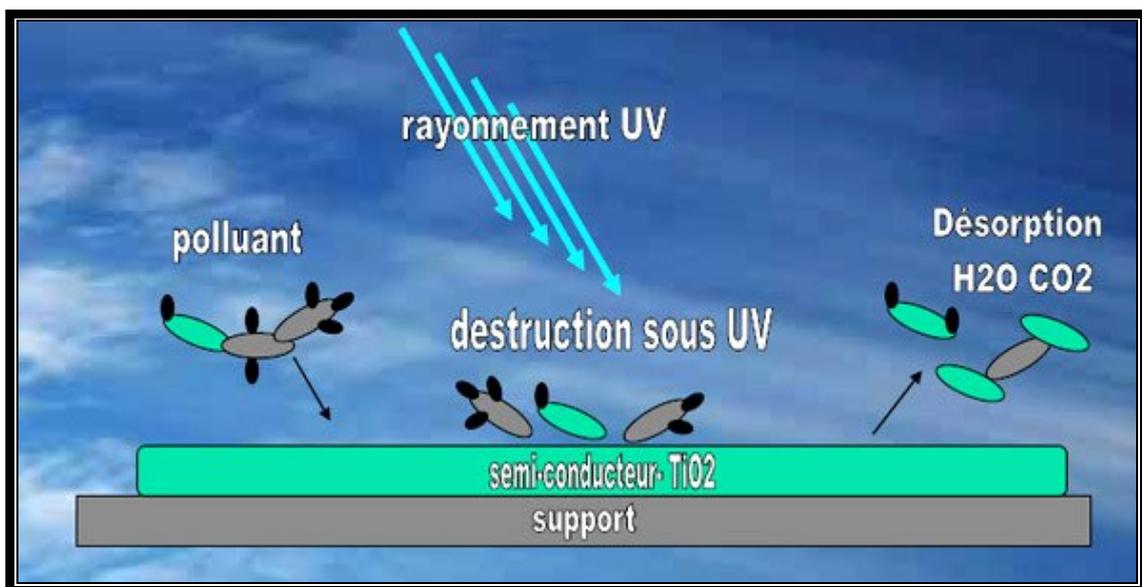


Figure III -5 : Principe de la photocatalyse hétérogène.

La photocatalyse peut avoir lieu en milieu aqueux, gazeux ou en phase liquide organique pure (HERRMANN, 2006). Comme toute réaction de catalyse hétérogène, les réactions photocatalytiques peuvent être décomposées en cinq étapes (HERRMANN et PICHAT 1989) :

- 1- Transfert des molécules de la phase liquide (ou gazeuse) vers la surface à travers la couche limite.
- 2- Adsorption en surface de TiO_2 .
- 3- Réaction de la molécule adsorbée.
- 4- Désorption des produits de réaction.
- 5- Transfert des produits de la couche limite vers la solution.

Globalement une réaction photocatalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction catalysée par un matériau semi-conducteur excité, à la surface duquel sont adsorbés les réactifs.

La réaction photocatalytique est initiée par l'absorption de photons par le matériau semi-conducteur. C'est la seule différence avec un procédé de catalyse hétérogène classique activée par élévation thermique. L'absorption d'un photon d'énergie supérieure à la largeur de la bande interdite induit la promotion d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction et la formation d'un trou positif sur la bande de valence (MILLS et LE HUNTE 1997). La formation de paires électron/trou (e^- / h^+) à la surface du semi-conducteur est à l'origine de son activité photocatalytique.

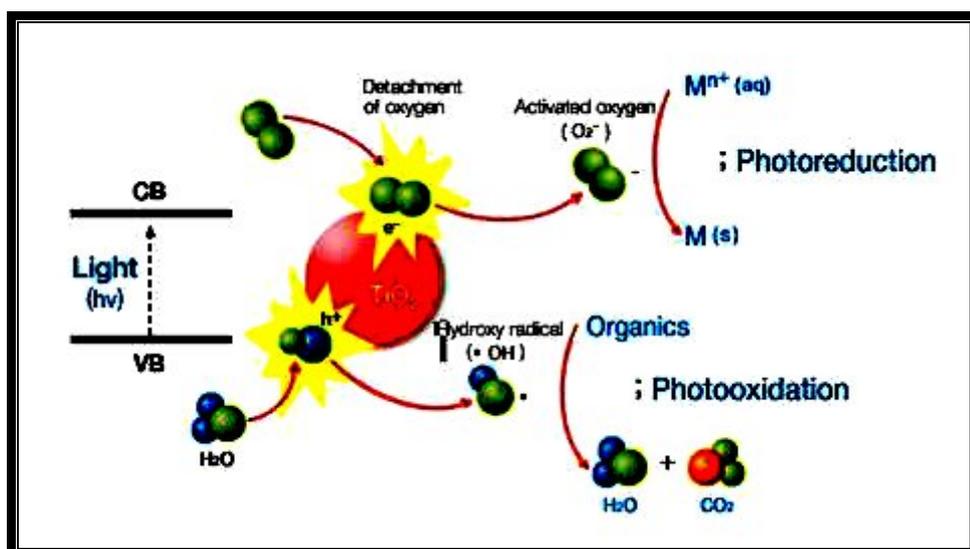


Fig III -6 : Mécanisme de base d'une dégradation photocatalytique.

III.3.5. Les composés organiques traités par photocatalyse :

Depuis les premières expériences de photocatalyse en oxydation ménagée il y a plus de trente cinq ans (FORMENTI et al., 1970), de nombreuses équipes ont étudié la dégradation d'une grande quantité de composés organiques dans l'eau (BLAKE, 2001). Nous dresserons ici un bref inventaire des grandes familles de composés organiques dont la dégradation photocatalytique a été étudiée.

III.3.5.1. Acides carboxyliques :

Le traitement photocatalytique des acides carboxyliques concerne un grand nombre d'industries (nucléaire, agroalimentaire, etc.) où ils sont, entre autres, abondamment employés comme agents nettoyants. Les acides carboxyliques sont progressivement dégradés en CO₂ et H₂O. Seul l'acide formique l'est en une seule étape (MUGGLI et DING, 2001). Pour les acides carboxyliques à chaînes plus longues, les sous-produits de dégradation formés sont d'autres acides carboxyliques, des alcools, des aldéhydes ou des alcanes. Les intermédiaires formés semblent dépendre de la teneur en oxygène dissout dans la solution. La dégradation peut avoir lieu en l'absence ou en présence d'oxygène, mais les mécanismes de dégradation peuvent être différents.

Les vitesses de dégradation observées peuvent dépendre du pH de la solution, par exemple l'acide maléique (*cis*-HOOC-C=C-COOH), l'acide fumarique (*trans*-HOOC-C=CCOOH), ou l'acide oxalique (HOOC-COOH). Pour un pH inférieur au PZC (Point de Zéro Charge, aussi appelé « point de charge nulle ») de TiO₂, soit environ 6.8, la surface de TiO₂ est chargée positivement. L'adsorption de composés chargés négativement (par exemple les acides carboxyliques, si le pH de la solution est supérieur à leur pKa) est favorisée et la cinétique de dégradation suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood (FRANCH et al., 2002). Pour un pH supérieur au PZC, la surface de TiO₂ est chargée négativement et l'adsorption des acides carboxyliques (et de tout autre composé chargé négativement) est défavorisée. La dégradation des trois diacides précédemment cités a tout de même été réalisée à rendement correct pour un pH supérieur au PZC de TiO₂. Lors de la dégradation des acides carboxyliques, l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h⁺ de la bande de valence de TiO₂ est connue sous le nom de réaction « photo-Kolbe » (FRANCH et al., 2002).

III.3.5.2. Phénols, acide benzoïque et dérivés (composés aromatiques) :

La dégradation du phénol et de ses dérivés a été largement étudiée (ROBERT et al., 2000) car ces composés sont présents dans de nombreux effluents industriels. Leur structure est relativement simple et comporte un cycle aromatique.

Le mécanisme de dégradation du phénol peut varier suivant sa concentration initiale. Dans une gamme de concentration inférieure à 100 mg/L, le mécanisme privilégié est l'attaque par les radicaux $^{\circ}\text{OH}$ et l'hydroxylation du cycle comme première étape de la dégradation (ARAÑA., 2001). Pour des concentrations très élevées, supérieures à 1g/L, la surface de TiO_2 est plus largement couverte par le phénol adsorbé et moins de photons parviennent à activer la surface du catalyseur. Le mécanisme de destruction du phénol par génération de radicaux hydroxyles et hydroxylations successives devient alors minoritaire. Cependant, le phénol est tout de même dégradé par la formation de composés peroxydés à la surface du catalyseur (ARAÑA et al., 2001).

En règle générale, la cinétique de dégradation photocatalytique d'un composé aromatique est influencée par le nombre, la nature électronique, et dans certains cas, par la position des substituants. Mentionnons le cas de l'hydroquinone et du catéchol, car ils sont détectés comme intermédiaires de dégradation du phénol. La plupart du temps, les positions para, ortho ou meta des substituants $-\text{NO}_2$, $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$ ou $-\text{COOH}$ n'influencent pas les vitesses de dégradation photocatalytique des composés aromatiques qui les portent, excepté pour la famille des dihydroxybenzènes, à laquelle appartiennent le catéchol (1,2-dihydroxybenzène) et l'hydroquinone (1,4-dihydroxybenzène) ainsi que le résorcinol (1,3-dihydroxybenzène). Dans ce cas, la vitesse de dégradation photocatalytique décroît dans l'ordre résorcinol > hydroquinone > catéchol.

Les acides polycarboxyliques comprenant un cycle aromatique (acide 1,2,3- , 1,2,4-benzène tricarboxylique, ou 1, 2, 3,5-benzène tétracarboxyliques) se dégradent suivant le modèle cinétique de LH et sont totalement minéralisés par photocatalyse (ASSABANE et al., 2000). La première étape de dégradation est l'hydroxylation du cycle benzénique après attaque par un radical hydroxyle $^{\circ}\text{OH}$, ou l'attaque directe des fonctions carboxyliques par les trous positifs h^+ de la bande de valence de TiO_2 (réaction photo-Kolbe).

III.3.5.3. Composés chlorés :

Plusieurs composés chlorés comme le trichloréthylène, le tétrachloréthylène, le 1,3-dichlorobenzène, le dichlorométhane, le 2- ou 4-chlorophénol, ou le 2, 4-dichlorophénol sont largement employés comme solvants industriels. Ils sont toxiques et persistants dans l'environnement et ont causé de nombreuses pollutions des eaux et des sols. C'est la grande stabilité de la liaison C-Cl qui explique la non-biodégradabilité et la persistance de ces molécules.

La dégradation de ces composés par photocatalyse a été étudiée. Elle est possible mais demande un contrôle soigné des intermédiaires de réaction. Certaines études ont en effet démontré la présence d'autres composés organochlorés très toxiques parmi les sous-produits de dégradation de ces composés (**JARDIM et al., 1997**). La minéralisation complète a toutefois été atteinte. La minéralisation de ces composés organochlorés par photocatalyse commence par l'hydroxylation du cycle aromatique puis aboutit à l'ouverture du cycle et à la formation de composés aliphatiques. Les premiers intermédiaires réactionnels classiques sont des organochlorés de type chlorophénol, mais aussi du phénol, de la benzoquinone ou de l'hydroquinone.

III.3.5.4. Composés azotés :

La dégradation des composés azotés comme les amines ou les amides par photocatalyse conduit à la formation de NH_4^+ , NO_3^- ou N_2 selon le pH, la concentration en oxygène dissout et l'état d'avancement de la réaction. Par exemple, les groupements amines et amides sont majoritairement minéralisés en ions NH_4^+ alors que les groupes hydroxylamine sont photocatalytiquement convertis en ions NO_3^- (**NOHARA et al., 1996**). Il a aussi été prouvé que, dans le cas de composés (ici l'amarante, colorant alimentaire) présentant une fonction azoïque (double liaison -N=N-), l'azote de la double liaison était directement minéralisé et dégagé sous forme de diazote N_2 (**KARKMAZ et al., 2004**). La rupture de la liaison C-N semble plus rapide que la rupture de la liaison C-C par photocatalyse.

Il faut également aborder le cas du cycle triazinique, comportant trois atomes de carbone et trois atomes d'azote, comme le montre la formule développée de l'acide cyanurique.

Acide cyanurique

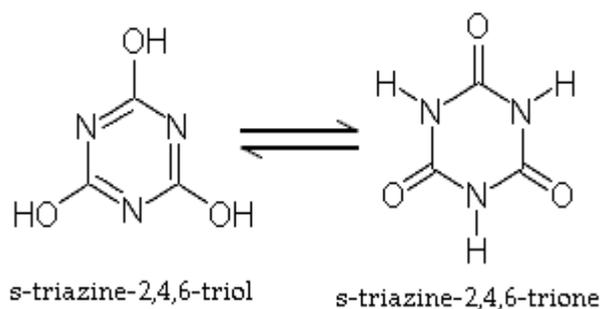


Figure III -7 : formes de l'acide cyanurique.

Le cycle triazinique, de part sa très grande stabilité chimique, est une des seules structures non dégradables par photocatalyse. Avec les composés contenant des liaisons fluor-carbone. Ces liaisons C-F sont elles aussi très stables et non dégradables photocatalytiquement (**MINERO et al., 1997**).

III.3.5.5. Composés soufrés :

La photodégradation des composés soufrés a été assez peu étudiée, bien qu'ils soient présents en quantités importantes dans les résidus pétroliers responsables de nombreuses pollutions aquatiques. A part quelques travaux récents (**DEMEESTERE et al., 2005**), le sujet est assez peu exploré dans la littérature. L'oxydation photocatalytique du 2-méthylthiophène a, par exemple, été effectuée dans une suspension aqueuse de TiO_2 , auquel un solvant a été ajouté pour dissoudre le composé. Des intermédiaires hydroxylés tels que les hydroxythiophènes ont été détectés, suggérant une dégradation par attaque de radicaux hydroxyles sur le cycle thiophène. Des études concernant la dégradation d'un pesticide organique contenant des atomes de soufre ont montré que les groupements soufrés étaient convertis en ions sulfates SO_4^{2-} (**LACHHEB et al., 2002**).

III.3.5.6. Substances humiques :

Les substances humiques sont une famille de macromolécules organiques à la structure générale complexe et mal définie. Elles sont constituées d'un réseau de chaînes carbonées et de fonctions souvent oxygénées ; carbonyles, acide carboxylique, hydroxyle, phénol, méthoxyle, ou quinone (**SCHULTEN et al., 1991**). La dénomination «substances humiques» regroupe les acides fulviques et les acides humiques. Ce sont ces molécules qui sont responsables de la coloration brun-

jaune de certaines eaux naturelles. Elles représentent aussi une partie de la matière organique d'effluents industriels comme les lixiviats de décharge. Ces molécules sont formées naturellement durant la dégradation biologique de fibres végétales ou de résidus bactériens (STEVENSON, 1994).

Les substances humiques sont hydrophobes, elles sont donc très facilement adsorbées sur du TiO_2 . La constante d'adsorption des acides humiques sur TiO_2 est 200 fois supérieure à celle constatée pour l'acide salicylique (PALMER et al., 2002). Cela peut s'expliquer par la présence de nombreux groupes fonctionnels à la surface des substances humiques facilitant la chimisorption sur les grains de TiO_2 . Lorsque TiO_2 est saturé, les auteurs ont rapporté que le nombre maximal de molécules d'acide humique liées à TiO_2 est de 0,0026 mol/g de TiO_2 . Cette valeur est 30 fois inférieure à celle de l'acide salicylique car l'encombrement stérique des acides humiques est bien supérieur.

L'affinité des acides humiques avec TiO_2 étant importants, la compétition entre ces substances et les autres composés en solution modifie les cinétiques de dégradation. Certains auteurs ont constaté que la présence de substances humiques pouvait, dans le cas de dégradation par photolyse, augmenter les cinétiques de dégradation de polluants. Cela s'explique par la formation de radicaux hydroxyles lorsque les substances humiques sont soumises à un rayonnement lumineux (phénomène naturel de génération de radicaux hydroxyles dans les cours d'eau). Les acides humiques se comportent alors comme des photosensibilisateurs. Certains auteurs ont même décrit la possibilité d'élaborer un procédé catalytique Acides Humiques/ TiO_2 . Cependant, la présence de substances humiques peut aussi provoquer une forte diminution de la vitesse de dégradation de composés polluants voire une inhibition complète de TiO_2 à partir de 30 mg/L, les substances humiques jouant le rôle de pièges à radicaux. Elles consomment ainsi les radicaux hydroxyles formés à la surface du TiO_2 où elles sont adsorbées et inhibent la dégradation des polluants présents en solution (MARINAS et al., 2001).

La vitesse moyenne de minéralisation, calculée d'après la production de CO_2 semble quasiment indépendante de la concentration initiale pour ces mêmes auteurs. La minéralisation totale par photocatalyse de substances humiques est possible et conduit à la formation de nombreux intermédiaires réactionnels, dont certains sont biodégradables, ce qui est intéressant pour les traitements biologiques et certains réfractaires à la photocatalyse (environ 10 % du COT « carbone organique total » initial) (PALMER et al., 2002)

III.3.5.7. Pesticides :

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés (**Burrows et al., 2002**). Ils sont donc peu biodégradables et actifs à très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement réglementés. La dégradation photocatalytique de nombreux pesticides a déjà été entreprise, ils sont, la plupart du temps, totalement minéralisés si le temps d'irradiation est suffisamment long. Seuls les pesticides contenant un cycle triazinique, stable aux attaques oxydantes, ne sont pas totalement minéralisés (**MINERO et al., 1997**) . Le sous-produit organique final est l'acide cyanurique, non toxique. Certaines équipes mettent en garde contre l'apparition de sous-produits de dégradation plus toxiques que le produit initial (**KONSTANTINOU et ALBANIS, 2003**).

III.3.5.8. Colorants :

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays en voie de développement ayant une forte activité textile. 700000 tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la moitié étant constituée par des colorants azoïques (**BAUER et al., 2001**). La part rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total (**GALINO et al., 2001**). Les colorants textiles sont souvent peu biodégradables et s'accumulent dans l'environnement. Les colorants alimentaires semblent en revanche plus accessibles à la biodégradation. La première étape de la dégradation photocatalytique de colorants azoïques est parfois la rupture du double liaison - N=N-, provoquant une décoloration de l'effluent (**LOW et al., 1991**). Le modèle de LH semble adapté pour décrire la cinétique de photodégradation de bon nombre de colorants (**ALATON et BACIOGLU 2001**).

A ce niveau, nous pouvons conclure que la photo-catalyse hétérogène basée sur TiO₂ offre une véritable opportunité pour le traitement des eaux, car elle permet de traiter un large panel de polluants. Cependant, dans la pratique, l'efficacité dépend de différents facteurs comme on va le voir dans le prochain chapitre.

IV-PHOTOCATALYSE HETEROGENE A BASE DE TiO₂ : EFFET DE QUELQUES PARAMETRES.

On ne peut parler d'une dégradation efficace de polluant organique sans parler de quelques paramètres influençant les cinétiques de disparition des polluants. La plupart des effets ont été étudiés en solution synthétique et avec des conditions expérimentales contrôlées afin d'éviter toute interaction entre variables multiples. Des molécules model sont souvent utilisées pour réaliser les expériences.

IV.1.Facteurs influençant la dégradation photocatalytique:

IV.1.1. Effet de la concentration initiale en substrat :

Il est important à la fois d'un point de vue du mécanisme et d'applications, d'étudier la dépendance de la vitesse de réaction photocatalytique sur la concentration en substrat. Il est généralement observé que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation de la concentration du substrat jusqu'à un certain niveau au-delà du quelle une nouvelle augmentation de la concentration induit une diminution de la vitesse (SAQUIB et MUNEER, 2003). La vitesse de dégradation dépend de la capacité à produire des radicaux °OH à la surface du catalyseur et à la probabilité de ces derniers à réagir avec les molécules du polluant (Tableau IV-1).

Tableau IV-1 : Effet de la concentration en polluant sur l'activité catalytique de catalyseur V₂O₅/TiO₂, l'efficacité est exprimée en % de dégradation. (RAUF et SALMAN ASHRAF, 2009).

[polluant] (µM)	Toluidine Blue		Safranin Orange		CrystalViolet	
	k_{app} (min ⁻¹)	% Decoloration	k_{app} (min ⁻¹)	% Decoloration	k_{app} (min ⁻¹)	% Decoloration
80	0.0065	15	0.0063	8.0	-	-
70	0.0070	22	-	-	-	-
60	0.0076	30	-	-	-	-
50	0.0412	57	-	-	-	-
40	-	-	0.0124	13.5	0.0039	6.5
30	-	-	0.0190	15.5	0.0067	8
20	-	-	0.0240	16.5	0.0106	19

Lorsque la concentration initiale en substrat augmente, la probabilité de réaction entre les OH° et les molécules polluantes augmente et induit un avancement du processus d'oxydation. Ainsi, la vitesse de dégradation croît. Inversement, l'efficacité de la dégradation diminue au delà d'une valeur critique de concentration. L'une des raisons en est l'occupation des sites actifs à la surface du catalyseur par les molécules à dégrader. Une autre possibilité est l'absorption du rayonnement lumineux par le substrat lui-même à la place du catalyseur. En effet, à haute concentration, une grande quantité d'UV ou d'UV-Visible est absorbée par les molécules et n'arrive pas sur TiO₂. Dans ce cas, les molécules jouent le rôle de filtre optique et la capacité de production des radicaux (°OH, O₂°) est limitée. (GRZECHULSKA et MORAWSKI, 2002).

Le processus de dégradation prend place majoritairement sur la face où l'irradiation est maximale (appelée zone de réaction), sur la face opposée, la réactivité est restreinte due à la faible mobilité des charges dans TiO₂.

Ainsi, à de fortes concentrations, la dégradation au sein de la solution (loin de la zone de réaction) diminue, induit par le retard de pénétration de la lumière et la perte de radicaux libres qui ont une durée de vie très limitée. Par conséquent, dans le cas de forte concentration en polluant, il est impératif d'augmenter la surface d'échange en catalyseur c'est-à-dire augmenter sa concentration. (SAQUIB et MUNEER, 2003).

IV.1.2. Effet de la concentration initiale en TiO₂:

Que se soit en statique ou en dynamique et quelque soit le type de réacteur utilisé, la vitesse de dégradation est directement proportionnelle à la quantité de catalyseur utilisée; ce qui indique un régime hétérogène. Cependant, il a été observé qu'au-dessus d'une certaine concentration en catalyseur la vitesse de dégradation diminue et devient indépendante de la concentration de catalyseur. La plupart des études, rapporte une amélioration de l'efficacité de dégradation jusqu'à une limite de 400 à 500 mg/l⁻¹ en TiO₂ (SAQUIB et MUNEER, 2003). Seule une légère amélioration ou une diminution a été observée lorsque la concentration en TiO₂ arrive à 2000mg/l⁻¹.

L'utilisation de TiO₂ peut être rationalisée en termes de disponibilité des sites actifs et de lumière photo-activant irradiant la suspension. La disponibilité des sites actifs augmente avec l'augmentation de la concentration en TiO₂. En revanche, la capacité de la lumière à atteindre les particules en suspension s'amenuise. En outre, la diminution du pourcentage de dégradation lors

d'une trop forte concentration en catalyseur peut être la conséquence d'une dissipation des charges lors des collisions entre particules semi-conductrices (NEPPOLIAN et al., 2002). Pour certaines molécules organiques ou une concentration de 2000 mg/l⁻¹ de TiO₂ a été utilisée, une agglomération et une sédimentation des particules ont été observés. Dans ces conditions, une partie de la surface du catalyseur est devenue indisponible pour l'absorption de photons et de molécules ce qui relativise l'activation photocatalytique. Au contraire, l'augmentation continue du taux de dégradation photocatalytique d'une molécule appelée « Reactive Black 5 » jusqu'à 3500 mg/l⁻¹ TiO₂ a été observée (REUTERGARTH et IANGPHASUK, 1997). La concentration critique en catalyseur dépend de la géométrie des molécules, des conditions de travail du photoréacteur et du type d'irradiation (puissance et longueur d'onde). La quantité optimale de TiO₂, doit être ajustée afin d'éviter l'excès de catalyseur et permettre une absorption optimale des photons. Cette charge optimale est aussi dépendante de la concentration initiale en substrat. Sur le **tableau IV-2**, nous rapportons l'effet de la concentration en catalyseur sur une hétérojonction V₂O₅/TiO₂ et la dépendance de la cinétique vis-à-vis du polluant à dégrader. Comme le montre les essais de dégradation réalisés sur le système V₂O₅/TiO₂, lors de l'élimination du Toluidine blue, safranin orange et le crystal violet, la vitesse de dégradation a tendance à augmenter jusqu'à une valeur critique ([V₂O₅/TiO₂]= 2.5 g/L). Pour des concentrations en catalyseur plus grandes, la vitesse a tendance à diminuer. Ceci se traduit par une diminution du pourcentage de dégradation.

Tableau IV-2 : Effet de la concentration en catalyseur sur une hétérojonction V₂O₅/TiO₂ et la dépendance de la cinétique vis-à-vis du polluant à dégrader (RAUF et SALMAN ASHRAF, 2009).

Polluant	V ₂ O ₅ /TiO ₂ (g/L)				
	1.0	2.0	2.5	3.0	4.0
Toluidine Blue	15	40	47	41	27
Safranin Orange	8	11	21	12	-
Crystal Violet	6.5	12	-	17	15

IV.1.3. Effet du PH:

L'interprétation des effets du pH sur l'efficacité des processus de photodégradation de polluants est une tâche très difficile en raison de ses multiples rôles. Tout d'abord, elle est liée à l'état d'ionisation de la surface du catalyseur selon les réactions suivantes :



Les colorants, les acides et les amines organiques eux aussi changent de comportement vis-à-vis du pH. Les changements de pH peuvent ainsi influencer l'adsorption des molécules à la surface de TiO₂, cette étape est importante dans le processus d'oxydation photocatalytique. Bahnemann et al. (**BAHNEMANN et al., 1994**) ont déjà examiné l'influence des propriétés acido-basiques de quelques oxydes métalliques sur leurs activités photocatalytiques. Le point de zéro charge (pzc) de TiO₂ (Degussa P25) est de 6,8. Ainsi, la surface de TiO₂ est chargée positivement en milieu acide (pH <6,8), alors qu'elle est chargée négativement en milieu alcalin (pH > 6.8).

D'autre part, les radicaux hydroxyles peuvent être formés par la réaction entre l'hydroxyde et des trous. Les trous sont considérés comme les principales espèces d'oxydation à faible pH alors que les radicaux hydroxyles sont considérés comme la principale espèce oxydante à pH neutre ou élevé.

Il a été démontré que dans une solution alcaline, °OH est l'espèce la plus facilement générée par oxydation de OH⁻, donc l'efficacité du processus est logiquement renforcée dans ce milieu. Des résultats similaires sont rapportés dans le cas de la dégradation de composés azoïques ou de triazine (**SAQUIB et MUNEER, 2003**). Il convient de noter que, dans une solution alcaline, il existe une force de répulsion électrostatique entre les ions OH⁻ et la surface du catalyseur négativement chargée. Ce fait pourrait empêcher la formation de °OH, donc diminuer la photoxydation. Pour de très fort pH, une activation de la dégradation même en présence de composés azoïques anioniques pour lesquels l'adsorption sur une surface négative est très peu probable (**MILLS et al., 1993**). À faible pH, la réduction par les électrons de la bande conduction joue un rôle très important due au caractère réducteur de la liaison azoïque.

TiO₂ en particule a tendance à s'agglomérer en milieu acide et l'état de la surface disponible pour l'adsorption des polluants et l'absorption des photons est réduite (**FOX et DULAY, 1993**). Par

conséquent, le pH joue un rôle important tant dans les caractéristiques des eaux polluées, que dans le mécanisme de dégradation.

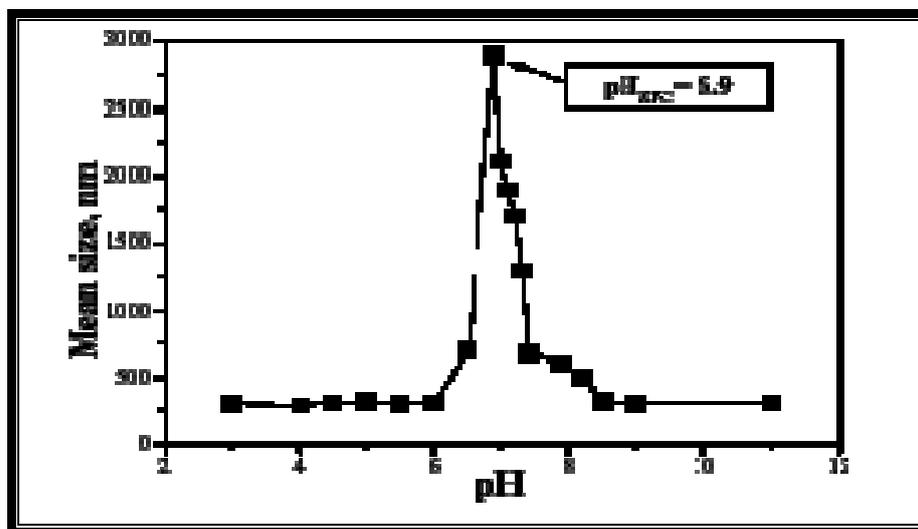


Figure IV.1 : Influence du pH sur la taille moyenne des particules de TiO₂ P25 en solution aqueuse ([TiO₂]=0,2 g/L) (LITTER, 1999)

À pH < 6, une forte adsorption de composés organiques (particulièrement les composés azoïque) est généralement observée induite par attraction électrostatique entre le polluant et la surface de TiO₂ qui est alors chargée positivement. À pH > 6.8, les molécules chargées négativement en milieu alcalines, voient leurs adsorptions perturbées due à une augmentation de la densité des groupements TiO⁻ du semi-conducteur. La force de répulsion ainsi développée fait que la molécule à dégrader est à peine adsorbée (STYLIDI et al., 2003). Pour les raisons décrites ci-dessus, l'activité photo catalytique de composés anioniques (principalement les molécules sulfonés) atteint son maximum en milieu acide, pour diminution dans une gamme de pH qui va de 7 à 11 (SAKTHIVEL et al., 2003). En outre, le taux de dégradation supérieur à pH acide considéré pour le système Vis/TiO₂/colorant organique est attribué au transfert efficace d'électrons induit par la complexations en surface du catalyseur. Cet effet est moins marqué en milieu neutre ou basique.

Inversement, certaines molécules ont des vitesses de dégradation optimale pour des pH 6 à 7 et une diminution de la dégradation en milieu acide et basique est observée. L'effet inhibiteur semble être plus marquée en milieu alcalin (pH = 11-13). À pH très élevé les radicaux hydroxyles sont rapidement piégés et n'ont pas la possibilité de réagir avec les molécules polluantes (DAVIS et HUANG, 1990).

Une explication supplémentaire pour l'effet du pH peut être liée à des changements dans la structure moléculaire du polluant. La protonation ou la déprotonation peuvent à l'origine du changement des propriétés d'adsorption et de la variation de l'activité d'oxydoréduction.

Pour conclure à ce niveau, l'effet du pH dépend avant tout du type de molécule à dégrader et de l'état de surface de TiO₂.

IV.1.4. Effet de l'intensité de la lumière et du temps d'irradiation:

Ollis et al. (OLLIS et al 1991) ont passé en revue différentes études portant sur l'effet de l'intensité de la lumière sur la cinétique des processus photocatalytiques et ont établi les observations suivantes :

- (i) à faibles intensités lumineuse (0-20 mW/cm²), la vitesse augmente linéairement avec l'augmentation de l'intensité de la lumière (première ordre),
- (ii) à intensité lumineuse intermédiaire et proche d'une valeur critique (environ 25 mW/cm²) (HERMANN, 1999), la vitesse dépendra de la racine carrée de l'intensité de la lumière (ordre 1/2),
- (iii) à haute intensité lumineuse, la vitesse est indépendante de l'intensité de la lumière.

À faible intensité lumineuse, les réactions permettant la formation des paires électron-trou sont prédominantes et les processus de recombinaison sont négligeables. Toutefois, l'accroissement de l'intensité de la lumière induit un accroissement de la probabilité de recombinaison des charges. par conséquent, bien que l'augmentation de la vitesse peut avoir lieu, le rendement quantique de conversion lui diminue (REUTERGARTH et IANGPHASU, 1997)

Il est évident que le pourcentage de dégradation augmente avec l'augmentation du temps d'irradiation. Cependant, la vitesse de réaction elle diminue avec le temps d'irradiation et suit une cinétique d'ordre 1. La compétition entre la dégradation de la molécule de base et les intermédiaires réactionnels sont à l'origine de ce ralentissement.

La lenteur de la cinétique de dégradation des polluants peut être expliquée à partir des raisons suivantes :

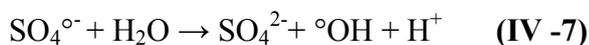
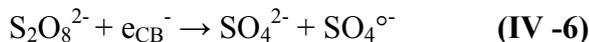
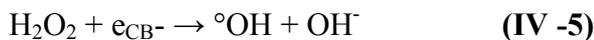
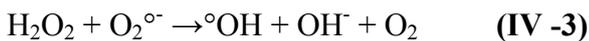
- (a) la difficulté de convertir des liaisons possédant N-atome en forme oxydée de type NO_x (BANDARA, 1997).

(b) la faible réactivité des courtes chaînes aliphatiques avec les radicaux °OH.

(c) la courte durée de vie du photocatalyseur en raison de l'occupation des sites actifs par des dépôts de sous-produits (carbone, etc.) ce qui induit la désactivation.

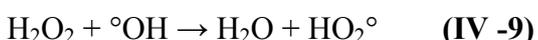
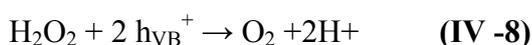
IV.1.5. Effet de la présence d'oxydant:

Il a été observé que H₂O₂ et S₂O₈²⁻ sont en générale bénéfique pour la photo-oxydation des polluants chimiques, notamment pour les composés (SAQUIB et MUNEER, 2003). Les réactifs radicalaires intermédiaires (°SO₄⁻ et °OH) formés à partir des réactions avec des électrons photogénérés peuvent exercer une double fonction: être eux-mêmes des oxydants et ce comporté comme capteurs d'électrons. Cette dernière fonction permet d'inhiber les processus de recombinaison des charges à la surface du semi-conducteur (GRÄTZE et al., 1990) selon les équations suivantes:



La solution peut être à l'occasion privée d'oxygène, soit en raison de la consommation d'oxygène ou de la lenteur du transfert massique de l'oxygène. L'addition de peroxyde augmente la réactivité par son apport en oxygène. La présence de S₂O₈²⁻ influence positivement la vitesse de minéralisation, et prévient la diminution du pH. Au contraire, dans la mesure où le substrat est concerné, l'activation peut être due à la fois à la diminution du pH et à l'action oxydante de S₂O₈²⁻ (AUGUGLIARO et al., 2002).

Toutefois, H₂O₂ peut aussi devenir un capteur de trous de la bande de valence et de °OH, lorsqu'elle se présente à haute concentration (DANESHVAR et al., 2003).



Puisque $h\nu_B^+$ et $^{\circ}\text{OH}$ sont de forts oxydants pour les molécules organiques, l'oxydation photocatalytique sera inhibée lorsque H₂O₂ atteindra un niveau trop élevé. En outre, H₂O₂ peut être adsorbée par les particules de TiO₂ et modifier sa surface, induisant une diminution de son activité catalytique.

L'utilisation d'additifs, en particulier H₂O₂, est dans certains cas, controversé car l'effet dépend fortement du substrat et des paramètres expérimentaux, l'utilité doit être correctement vérifiée avant la mise en œuvre du procédé (STYLIDI et al., 2003).

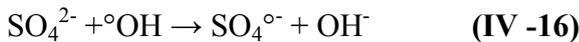
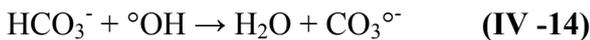
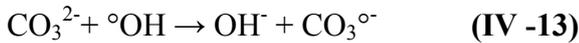
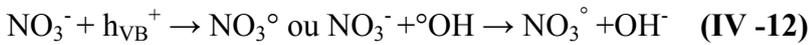
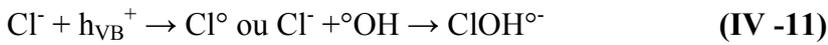
IV.1.6. Effet des acides humiques, des ions naturels et des solvants susceptibles de se trouver dans le milieu:

La présence d'ions inorganiques dissous est assez commune dans des eaux contenant des polluants organiques. Souvent, les eaux contiennent un mélange de polluants, des solvants organiques ainsi que des matières organiques dissoutes et des substances humiques. Si les eaux proviennent de sources différentes, elles formeront un mélange complexe de déchet. Ces substances peuvent être en concurrence sur les sites actifs de TiO₂ ou le désactiver. Différemment, ces molécules peuvent agir comme écran optique réduisant ainsi l'efficacité de réception des photons.

La dégradation photocatalytique de différentes classes de colorants par un system Vis/TiO₂ et en présence de nombreux solvants industriels couramment utilisés, d'acides, ainsi que par de nombreux minéraux naturellement abondants et de matière organique dissoute a été entreprise (DAVIS et HUANG, 1990). L'effet retardant des substances humiques peut être le résultat combiné de l'atténuation de la lumière, de la compétition pour les sites actifs et la désactivation de la surface du catalyseur (EPLING et LIN, 2002)

Enfin, divers solvants tels que l'acétonitrile et l'éthanol ont démontré un effet retardant sur la décoloration de la solution, même à de faibles concentrations (DANESHVAR et al., 2003) comme il a également été observé pour les phénols et les produits aromatiques. Parmi les espèces anioniques étudiées : HCl, NaCl, NaNO₃, HNO₃, H₃PO₄ et NaHCO₃. HCl a présenté la plus forte inhibition suivie de H₃PO₄. L'inhibition des anions peut être expliquée par la réaction des anions avec les trous et les radicaux hydroxyles agissant ainsi comme des capteurs (Eqs. (IV -11)- (IV -16)) et conduisant à la prolongation de la coloration du milieu.

Il est probable que les anions concurrence l'adsorption des colorants à la surface du catalyseur et empêche le processus photo-oxydant (**BAHNEMANN et al., 1997**). Dans ces conditions la formation de radicaux anioniques inorganiques peut se produire.



Bien que la réactivité de ces radicaux puisse être prise en considération, ils ne sont pas aussi réactives que h^+ et ${}^\circ\text{OH}$, par conséquent, l'effet retardant observé est toujours attribué à la forte adsorption des anions sur la surface de TiO₂ (**SÖKMEN et ÖZKAN, 2002**).

L'effet de plusieurs types d'ions métalliques en occurrence : Cu²⁺, Zn²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ et Cd²⁺ sur la photodégradation de quelques composés organiques en présence de TiO₂ et sous lumière visible a été étudié par Chen et al. (**CHEN et al., 2002**). Ils ont conclu que les ions Cu²⁺ et Fe³⁺ ont une forte incidence sur la suppression de la photodégradation dans tous les cas examinés, et ceux en modifiant l'interface de transfert d'électrons sous irradiation visible. Ils ont aussi noté que l'ajout de Cu²⁺ et Fe³⁺ diminue la réduction de O₂ par les électrons de la bande de conduction, bloquant ainsi la formation d'espèces oxygénées réactives (O₂^{•-} / [•]OOH, [•]OH), par conséquent, la photodégradation des polluants est fortement atténuée sous irradiation visible. Toutefois, d'autres ions métalliques tels que Zn²⁺, Cd²⁺ et Al³⁺ affectent légèrement la photoréaction par le biais d'une modification légère de l'adsorption des polluants.

Sur la base de la formation de radicaux hydroxyles par le biais de réactions photocatalytiques des ions Fe³⁺ et le produit de son hydrolyse en solution aqueuse (**FENG et NANSHENG, 2000**), il est supposé que la présence de Fe³⁺ dans le milieu réactionnel, en présence de TiO₂, devrait accroître la photoactivité.

Une augmentation de la vitesse de dégradation a été observée lors de l'utilisation du système Acide Rouge 1/ TiO₂/ Fe³⁺. Ce comportement bénéfique a été attribué à l'augmentation de l'adsorption du polluant à la surface de Fe-TiO₂. Ce point est également confirmé par le fait que

Fe⁺² ne possède aucun effet sur les propriétés cinétiques. L'effet bénéfique des ions Fe⁺³ a aussi été confirmé lors de la dégradation de la rhodamine B sur TiO₂.

Baran et al. (**BARAN et al., 2003**) a étudié la dégradation photocatalytique de plusieurs chromophores azoïques cationiques et anioniques en présence de TiO₂ et de FeCl₃. Ils ont constaté que les ions Fe³⁺ ont une influence positive sur la décoloration des chromophores anioniques, mais inhibent la dégradation des chromophores cationiques. En conclusion, le rôle des ions Fe³⁺ sur la dégradation photocatalytique démontre un comportement controversé et dépend des propriétés physico-chimiques du substrat.

La dégradation photocatalytique de la triazine azoïque MX-5B augmente légèrement en présence de 1 µM de Cu²⁺ et Ni²⁺ à pH = 2,4 (**HU et al., 2003**). Leurs formes réduites pourraient piéger les trous, ce qui explique la diminution de la recombinaison e⁻/h⁺ et permet une plus grande production de °OH. L'excès de Cu²⁺ et Ni²⁺ conduit à court-circuiter les réactions, qui crée un processus cyclique sans générer °OH et ce qui retarde la réaction. Cependant, à un pH = 10.8, la photodégradation de MX-5B est complètement inhibée par des traces de Cu²⁺ et Ni²⁺. Le dépôt de NiO₂ sur la surface de TiO₂ a été observé. Ce dernier, désactive le photocatalyseur.

Une compréhension des effets retardant non seulement permet l'évaluation de la faisabilité d'utiliser l'oxydation photocatalytique pour le traitement des eaux contaminées, mais permet également une réflexion sur le design de procédés photocatalytiques.

IV.2. Minéralisation photocatalytique :

IV.2.1. analyse des produits finaux :

Afin d'évaluer le degré de minéralisation atteint durant le traitement photocatalytique, la formation de CO₂ et des ions inorganiques sont généralement déterminés (**BIANCO-PREVOT et al., 2001 ; ZHANG et al., 1998**).

Toutefois, dans des eaux réelles, la présence des ions inorganiques et de CO₂ ne donne qu'une estimation globale sur le bon fonctionnement du traitement, mais ne fournit pas d'informations sur la véritable désintégration du contaminant. Dans ce cas, la détermination du

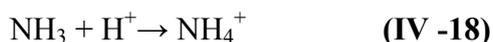
carbone organique total (COT) et/ou la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) ou de la demande biologique en oxygène (DBO) est généralement utilisée pour la surveillance de la minéralisation des polluants organiques de la solution irradiée (NEPPOLIAN et al., 2002 ; ZHANG et al., 1998). En général, pour des réactifs à de faibles concentrations ou pour des composés qui ne forment pas des intermédiaires importants, la minéralisation complète et la disparition des réactifs se produisent à des temps de demi-vie voisins. Pour de fortes concentrations ou une forte quantité d'intermédiaires, la minéralisation est plus lente que la dégradation de la molécule de base.

Jusqu'à présent, la minéralisation totale de molécules organiques par photocatalyse hétérogène a été observée pour la plupart des composés azoïques, même si les périodes d'irradiation sont relativement longues (SAKTHIVEL et al., 2003 ; STYLIDI et al., 2003). L'exception est observée pour la triazine en présence de colorants ou la minéralisation complète n'est pas obtenue ce qui est attribuée à la grande stabilité du noyau et de l'acide cyanurique comme dans le cas de l'herbicide s-triazine qui fort heureusement, n'est pas toxique.

Habituellement, la DCO ou le COT diminue avec l'augmentation du temps d'irradiation de même que NH⁴⁺ et NO₃⁻ augmentent aussi avec le temps d'irradiation. Toutefois, la formation de Cl⁻ et SO₄²⁻ augmente initialement pour rester inchangée par la suite. Les courbes de DCO ou de COT ont une forme exponentielle ou sigmoïdale. La forme sigmoïdale des courbes indique une corrélation avec la formation de sous-produits (STYLIDI et al., 2003). Cette tendance signifie que, durant les premières étapes du processus de dégradation, il n'y a qu'une légère diminution des paramètres de mesure (COT, DCO ou DBO) due au fait que les molécules de départ est décomposée pour produire des composés à faible poids moléculaire. Ces derniers contribuent encore à la DCO de la solution. Après une disparition importante des molécules de départ, la DCO diminue fortement (le segment linéaire de la courbe en forme de S) pour atteindre un plateau qui correspond à l'oxydation de composés plus stables, ceci indique une minéralisation complète des produits intermédiaires.

Pour les molécules chlorées, les ions Cl⁻ sont facilement libérés dans la solution et sont les premiers ions à apparaître au cours de la dégradation photocatalytique (SAKTHIVEL et al., 2003). Cela pourrait être intéressant dans un processus où la photocatalyse serait associée à un traitement biologique persistant aux composés chlorés. L'azote est minéralisé en NH⁴⁺, NO₃⁻ et N₂. La proportion dépend principalement du premier degré d'oxydation de l'azote, de la structure et du

temps d'irradiation du substrat (PUZENAT et al., 2003 ; NOHARA et al., 1997). En comparant les vitesses d'apparition des produits, NH⁴⁺ apparaît comme le produit primaire suivie de la formation de NO₃⁻ dans le cas des composés aminés. Les atomes d'azote dans les groupes amines peuvent conduire à des ions NH₄⁺ par attaques successives d'hydrogène :



La quantité totale d'azote contenant des ions présents dans la solution à la fin des expériences est généralement inférieure à celle attendue à partir de la stœchiométrie. Ceci indique qu'une certaine quantité de composé azoté reste adsorbée à la surface du photocatalyseur ou est transférée en phase gazeuse sous forme N₂ et/ou NH₃ (AUGUGLIARO et al., 2002 ; STYLIDI et al., 2003). La formation de N₂ à partir des composés azoïques peut être expliquée par le même processus que celui de la formation de NH⁴⁺ :



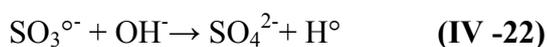
Quand l'azote est présent à l'état -3 comme pour les groupements amines ou cycle pyrazoline, il évolue spontanément vers NH⁴⁺ en maintenant son degré d'oxydation avant d'être lentement oxydé en nitrate (TANAKA et al., 1998). Dans les liaisons azoïques, l'azote se trouve au degré d'oxydation +1. Ce degré d'oxydation favorise l'évolution de gaz dinitré (N₂) par le processus à deux étapes déjà exprimé. L'évolution continue de N₂ pour une réaction de décontamination constitue le cas idéal et permet d'obtenir un produit final exempt d'azote.

Les composés contenant des atomes de soufre sont minéralisés en ions sulfate (AUGUGLIARO et al., 2002). Dans toutes les études reportées, la formation de SO₄²⁻ a toujours été observée et dans la plupart des cas, en quantité stœchiométrique même si des intermédiaires réactionnels organiques sont présent en fin de traitement.

La formation de SO₄²⁻ résulte directement de l'attaque du groupement sulfonyl. Le largage des ions sulfates est moins rapide que la cinétique de dégradation de la molécule primaire, mais plus rapide que la décroissance du COT. La formation non-stœchiométrique d'ions sulfates est

généralement attribuée à la forte adsorption sur la surface du photocatalyseur. Cette forte adsorption pourrait inhiber partiellement la vitesse de réaction, qui, toutefois, reste acceptable.

De manière générale, il est constaté que les anions nitrates ont peu d'effet sur la cinétique de dégradations contrairement aux sulfates, aux chlorures ou aux ions phosphates. Pour ces derniers l'effet désactivant se manifeste pour des concentrations supérieures à 10^{-3} mol dm⁻³ ou la désactivation atteint 20-70% d'inhibition. Cette dernière est due à l'adsorption concurrentielle de ces ions sur les sites photoactifs. La libération de SO₄²⁻ peut-être attribuée à l'attaque initiale des radicaux OH°:



L'attaque du groupement sulfonate est favorisée si la molécule est encreée à la surface du catalyseur par SO₃²⁻ (LACHHEB et al., 2002). L'atome d'hydrogène généré peut réagir avec d'autres radicaux ou groupements fonctionnels neutres comme les amines.

IV.2.2 .Évolution et nature des composés intermédiaires:

La minéralisation complète des pesticides ou d'autres molécules organiques sont généralement très difficiles à atteindre et la formation d'intermédiaires réactionnels est alors inévitable. Pour cette raison la connaissance et l'étude de la cinétique de formation des intermédiaires est cruciale. Les buts recherchés sont :

- (1) identifier quel composé spécifique va apparaître dans l'effluent
- (2) accroître notre connaissance sur les mécanismes de dégradation afin d'identifier quelle étape est déterminante.

L'identification des sous-produits est l'une des clés pour maximiser le processus global d'efficacité. Puisque la réactivité des radicaux hydroxyles est non-sélective, divers sous-produits sont formés à de faibles niveaux de concentration. Diverses techniques analytiques telles que la chromatographie liquide à haute performance (HPCL) (LACHHEB et al., 2002), la chromatographie en phase gazeuse/spectrométrie de masse (GC-MS) (STYLIDI et al., 2003), la chromatographie liquide/spectrométrie de masse (LC-MS), spectroscopie IR à transformer de

Fourier FT-IR et la résonance paramagnétique électronique (RPE) ont été utilisés pour la détermination des intermédiaires organiques.

En général, pour les sites à proximité de la liaison (C - N = N - lien) sont le domaine privilégié d'attaques photocatalytiques lors du processus de dégradation, tandis que la destruction des bandes C - N = et - N - N - conduit à la décoloration du milieu (**ZHANG et al., 1998**). Les intermédiaires aromatiques ont été identifiés pour la plupart des colorants. Ils sont soit des amines aromatiques ou des composés phénoliques. La formation de l'aminobenzenesulfonate indique la réduction du groupe azoïque avant l'ouverture des cycles aromatiques (**TANAKA et al., 2000**).

D'autre part, la formation de composés phénoliques, comme intermédiaires, est généralement observée lors de dégradations photocatalytiques d'autres composés aromatiques (**KONSTANTINOU et ALBANIS, 2003**). Plusieurs acides organiques aliphatiques ont été identifiés comme intermédiaires. Les principaux produits sont l'acide formique et l'acide acétique. D'autres acides organiques ont aussi été détectés en occurrence les acides oxaliques, glycoliques, glyoxyliques et maloniques. La formation de ces acides pourrait correspondre à l'ouverture des cycles aromatiques (naphtalène) et suivie de séquences d'oxydation qui conduisent progressivement à la formation d'acides à faible poids moléculaire et à l'émissions de CO₂. La formation de CO₂ a lieu par décarboxylation d'acides carboxyliques, selon la réaction dite de «photo-Kolbe».



Pour la plupart des composés intermédiaires la concentration maximale en acide acétique est plus importante que celle de l'acide formique, car l'acide formique est plus dégradable par les processus photocatalytique que l'acide acétique. Généralement des courbes en forme de cloche ont été obtenues dans certaines études concernant des naphtalènes ou des polluants comme les pesticides (**KONSTANTINOU et ALBANIS, 2003**).

La possibilité de générer des fragments moléculaires peuvent être plus toxiques que les molécules de base au cours de la dégradation photocatalytique (**JARDIM et al., 1997**) imposent de faire également des mesures de toxicité. En outre, si seulement la dégradation partielle est envisagée, l'évaluation de la toxicité de l'eau traitée est nécessaire. Des analyses de toxicité de solutions phototraités de pesticides ont indiqué que certain composés formés présentaient une toxicité avancée bien que tous les intermédiaires n'ont pas été identifié. Ce paramètre est important

d'un point de vue opérationnel. La toxicité de tous les intermédiaires transitoires a été comparée à celle observée pour la molécule mère. Une variété de systèmes de mesure de la toxicité existe, y compris celles fondées sur les bactéries et les algues, les cellules animales, les mammifères et les poissons. Deux d'entre eux, la méthode Microtox et l'inhibition respiratoire des bactéries « *Escherichia coli* », sont généralement utilisées dans les études de dégradation de polluants organiques par photocatalyse hétérogène.

Avec la méthode Microtox, la comparaison est effectuée par bioluminescence de la bactérie *Vibrio fischeri* en fonction du temps d'irradiation (REUTERGARTH et IANGPHASUK., 1997). Cette méthode est largement utilisée pour évaluer la toxicité d'un large éventail aquatique et terrestre de polluants. Cette technique semble être la meilleure méthode disponible pour la surveillance des effluents industriels. Elle est d'une grande sensibilité et fiabilité pour le dépistage de la toxicité. Alternativement, l'inhibition de la respiration des bactéries peut être utilisée (par exemple *Escherichia coli*). Ce test a été rapporté être bien adapté pour l'analyse de la toxicité des effluents. Il est à la fois facile à utiliser et capables de fournir des résultats reproductibles.

Conclusion Générale :

Le présent travail traite des différentes techniques de traitement des eaux tenant compte avant tous des familles de polluants pouvant être générés par une activité d'aquaculture en eaux douces.

Deux préoccupations majeures sont à considérer, la qualité de l'eau en aval doit être de qualité acceptable pour l'aquaculture et la qualité de l'eau en amont doit être la même qu'en aval. Les techniques conventionnelles les plus performantes pour le traitement des eaux que nous avons discutées, en occurrence la nanofiltration etc., sont très performantes. Cependant, bien que très adaptés pour la production d'eau potable, on ne peut imaginer utiliser ces techniques pour traiter des effluents domestiques ou industrielles avant qu'ils ne soient versés dans le milieu naturel.

Considérons que l'élevage aquacole est pratiqué majoritairement en milieu naturel, l'utilisation de techniques coûteuses ferait de cette activité une aventure économiquement désastreuse. Ainsi, s'offre à nous l'opportunité d'utiliser des techniques d'oxydation avancées pour améliorer la qualité de l'eau. Les différentes variantes ont été largement rapportées dans le chapitre III et leurs avantages et inconvénients discutés. A la lumière de la discussion, nous avons identifié la photocatalyse hétérogène basée sur l'utilisation de TiO_2 sous irradiation comme étant la technique la plus efficace et la moins coûteuse à utiliser. Cette technique s'inscrit aussi dans le cadre des énergies renouvelables puisqu'on utilise comme source d'irradiation le soleil.

L'efficacité de la photocatalyse dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, les plus importants sont : la nature des molécules à dégrader, la charge polluante, la concentration en catalyseur, le pH, le temps d'irradiation. La connaissance et la maîtrise des mécanismes d'élimination des polluants doit être impérative pour toute personne activant dans le secteur de l'aquaculture et respectueuse de l'environnement. Pour cette raison, nous offrons dans le présent document un aperçu sur des principes physico-chimiques appliqués aux traitements des eaux, avec la perspective d'utiliser la photocatalyse hétérogène basée sur TiO_2 comme moteur d'un développement durable s'inscrivant dans l'aquaculture.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES:

- ABDEL-WAHAB M.A. et GABER A. E.A. M., 1998:** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 114, Issue 3, pages 213-218.
- ALATON I.A., et BACIOGLU I.A., 2001 :** Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, Volume 141, Issue 2-3, pages 247-254.
- ALDERMAN, D.J., et al., 1994:** Chemicals used in mariculture. page100.
- ALEBOYEH, MOUSSA Y., ALEBOYEH H., 2005 :** Dyes and Pigments, Volume 66, Issue 2, pages 129-134.
- ALLSOPPM., JOHNSTONP., SANTILLOD., 2008 :** Greenpeace International. Une industrie mise au défi : Vers une aquaculture durable page 8.
- AMIRTHARAJAH A. et O'MELIA C.R., 1990:** Coagulation Processes: Destabilization, Mixing, and Flocculation, In: Water Quality and Treatment, fourth edition, New-York: McGraw-Hill, page1194.
- ANDREOZZI R., CAPRIO V., INSOLA, MAROTTA R., 1999:** Catalysis Today, Volume 53, Issue 1, pages 51-59.
- APTEL PH. et BUCKLEY C.A., 1996:** Categories of membrane operations , In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 2, McGraw-Hill, page 24.
- ARAÑA J., TELLO RENDÓN E., DOÑA RODRÍGUEZ J. M., HERRERA MELIÁN J. A., GONZALEZ DIAZ O., et PEREZ PEÑA J., :** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 30, Issues 1-2, 26 , pages 1-10.
- ASSABANE, ICHOU Y.A., TAHIRI H., GUILLARD C et HERMANN J.M., 2000 :** Applied Catalysis B: Environmental Volume 24, Issue 2, pages71-87.
- AUDINOS R. et ISOARD P., 1986 :** Glossaire des termes techniques des procédés à membrane , Société française de filtration, page142.
- AUGUGLIARO V., BAIOCCHI C., BIANCO-PREVOT A., GARCIA-LOPEZ E., LODDO V., MALATO S., MARCI G., PALMISANO L., PAZZI M., PRAMAURO E., 2002:** Chemosphere volume49, page1223.
- BAHNEMANN D.W., CUNNINGHAM J., FOX M.A., PELIZZETTI E., PICHAT P., SERPONE N., 1994:** Aquatic Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, page 261.
- BAHNEMANN D.W., CUNNINGHAM J., FOX M.A., PELIZZETTI E., PICHAT P., SERPONE N., 1994:** Aquatic Surface Photochemistry, Lewis Publishers, Boca Raton, page 261.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- BAIRD DJ., 1994:** Pest control in tropical aquaculture: an ecological hazard assessment of natural and synthetic control agents. *Mitteilung der internationalen Vereinigung für Limnologie*, pages 285-292.
- BANDARA J., MIELCZARSKI J.A., KIWI J., 1999 :** *Langmuir* volume 15, issue 22, Pages 7680-7687.
- BANDARA J., NADTOCHENKO V., KIWI J., PULGARIN C., 1997:** *Water Science and Technology* volume 35, page 87.
- BARAN W., MAKOWSKI A., WARDAS W., 2003:** *Chemosphere* volume 53, page 87.
- BAUER, JACQUES P., KALT A., 2001:** *Journal of Photochemistry and Photobiology, A: Chemistry*, volume 140, issue 1 , pages 87-92.
- BECKBÖLET M., OZKOSEMEN G., 1996:** *Water Research*, volume 33 issue 6, pages 189 -194.
- BEKBOLET M., SUPHANDAG A.S., UYGUNER C.S., 2002:** *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem.* 148 page 121.
- BELFORT G., DAVIS R.H., ZYDNEY A.L., 1994:** The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, In: *Journal of Membrane Science*, pages 1-58.
- BESSEKHOUD Y., ROBERT D., WEBER J. V. 2003:** *international journal of photoenergy*, Preparation of TiO₂ nanoparticles by Sol-Gel route , Volume 05, page 156.
- BIANCO-PREVOT A., BAIOCCHI C., BRUSSINO M.C., PRAMAURO E., SAVARINO P., AUGUGLIARO V., MARCI G., PALMISANO L., 2001 :** *Environ. Sci.Technol.* 35 page 971.
- BICKLEY R. I., GONZALEZ-CARRENO T., LEES J. S., PALMISANO L., TILLEY R. J. D., 1991:** *journal of Solid State Chemistry*, Volume 92, Issue 1, pages 178-190.
- BLAKE D.M., 2001:** *Bibliography of Work on the Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air.*
- BOUCHARD C. et SERODES J., 2002 :** *Production d'eau potable* , Notes de cours, Université Laval, page188.
- BOUCHARD, C., PERIN, G., RAHNI, M., PAINCHAUD, J., TREMBLAY, H., ELLIS, D., LEBRUN, R., LANTAGNE, G. 2003:** Évaluation des impacts de la nouvelle réglementation sur la production d'eau potable au Québec, *Vecteur Environnement*, 36 pages 70-89.
- BOYD CE., 1990:** *Water quality in ponds for aquaculture.* Auburn, AL, Alabama Agricultural Experiment Station, Auburn University.
- BOYD CE., 1995:** Potential of sodium nitrate to improve environmental conditions in aquaculture ponds. *World aquaculture*, pages38-40.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- BURRIDGE L. E., 2003:** A Review of Current Practices and Possible Environmental Effects, A Scientific Review of the Potential Environmental Effects of Aquaculture in Aquatic Ecosystems, volume 1, pages 97-125.
- BURRIDGE LE et HATA K., 1995:** A review of di-n-butylphthalate in aquatic environments: concerns regarding its use in salmonid culture. Journal of the World Aquaculture Society, pages 1-13.
- BURROWS H.D., CANDLE M.L., SANTABALLA J.A., STEENKEN S., 2002 :** journal of photochemistry and photobiology b: biology, volume 67, issue 2, pages 71-108.
- CHEN C., X.LI, MA W., ZHAO J., HIDAKA H., SERPONE N., 20002 :** J. Phys.Chem. B 106 page 318.
- CHEN D. et RAY A.K., 1999:** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 23, Issues 2-3, p 143-157.
- DA HORA MACHADO E., XAVIER T. P., DE SOUZA D. R., DE MIRANDA J. A., FLEURY MENDONÇA DUARTE E. T., RUGGIERO R., DE OLIVEIRA L., 2004 :** C. Sattler, Solar Energy, Volume77, Issue 5, pages583-589.
- DANESHVAR N., SALARI D., KHATAEE A.R., 2003:** Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem. 157 page 111.
- DAVIS A.P. et HUANG C.P., 1990:** Water Science and Technology, volume 21, page 455.
- DEMEESTERE K., DEWULF J., DE WITTE B., VAN LANGENHOVE H., 2005:** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 60, Issues 1-2, pages 93-106
- DIEBOLD U., 2003:** Surface Science Reports, Volume 48, Issues 5-8, pages 53-229.
- EDZWALD J.K. et TOBIASON J.E., 1999:** Enhanced coagulation: USA requirements and a broader view, In: Removal of humic substances from water, Conference proceedings, Trondheim.
- EPLING G.A., et LIN C., 2002:** Chemosphere volume 46, issue 4, pages 561-570 -937.
- FENG W., et NANSHENG D., 2000:** Chemosphere volume 41, page1137.
- FENTON H.J.H., 1894:** Journal of the Chemical Society, London, 65, pages 899-910.
- FORMENTI M., JUILLET F., TEICHERNER S.J., 1970 :** Comptes Rendus de l'Académie des Sciences de Paris, tome 270, pages138-141.
- FOX M.A., et DULAY M.T., 1993:** Chemical Review, volume 93 page 341.
- FRANCH M.I., AYLLON J.A., PERAL J., DOMENECH X., 2002 :** Catalysis Today , pages 76-221.
- FUJISHIMA A. et HONDA K., 1972 :** Nature 238, pages 37-38
- GALINO, JACQUES P., KALT A., 2001:** Chemosphere, volume 45, issue 6, 997-1005.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- GRÄSLUND S. et BENGTTSSON., 2001:** Chemicals and biological products used in south-east Asian shrimp farming, and their potential impact on the environment—a review. *The Science of the Total Environment* 280 : pages 93–131.
- GRÄTZEL C.K., JIROUSEK M., GRÄTZEL M., 1990:** *J. Mol. Catalysis* 60, page 375.
- GRZECHULSKA J. et MORAWSKI A.W., 2002:** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 38, page 45.
- GUILLARD C., LACHHEB H., HOUAS A., KSIBI M., ELALOUI E., HERMANN J.M., 2003:** *Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem.* 158 page 27.
- GUILLARD, DISDIER J., MONNET C., DUSSAUD J., MALATO S., BLANCO J., MALDONADO M. I., HERRMANN J.M., 2003:** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 46, Issue2, pages 319-332.
- HELLER, SCHWITZGEBEL J., PISHKO M., EKERDT J.G., 1994 :** In: Rose, T.L., Murphy, O., Rudd, E. and Conway, B.E., Editors, *Waste water treatment Proceedings in Environmental Catalysis*, The American Electrochemical Society, volume 94, pages 1-9.
- HERMANN J.M., 2002:** *Applied Catalysis B: Environmental*, volume 39, page 75.
- HERRMANN J. M., GUILLARD C., PICHAT P., 1993 :** *Catalysis Today*, Volume 17, Issues 1-2 , pages 7-20.
- HERRMANN J.M., 2002 :** *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 39, Issue 1, pages 75-90.
- HERRMANN J.M., et PICHAT P., 1989 :** Chapter 8, N. Serpone & E. Pelizzetti, pages 217-250.
- HERRMANN J.M., 1999:** *Catalysis, Today* volume 53, pages 115-129
- HERRMANN J.M., COURBON H., PICHAT P., 1987:** *Journal of Catalysis*, Volume 108, Issue 2, pages 426-432
- HERRMANN J.M., DISDIER J., MOZZANEGA M.N., PICHAT P., 1979:** *Journal of Catalysis*, Volume 60, Issue 3, pages 369-377
- HERRMANN J.M., DISDIER J., PICHAT P., 1988 :** *Journal of Catalysis*, Volume 113, Issue 1, pages 72-81
- HERRMANN J.M., GUILLARD C., PICHAT P., 1993:** *Catalysis today*, pages 7-20.
- HOIGNE J. ET BADER H., 1987:** *Progress in Water Technology* 10(5/6), pages 657-671.
- HOLMSTRÖM K., GRÄSLUND S., WAHLSTRÖM A., POUNGSHOMPOO S., BENGTTSSON B-E. KAUTSKY, N., 2003:** Antibiotic use in shrimp farming and implications for environmental impacts and human health. *International Journal of Food Science and Technology* 38: pages 255–266.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- HONG S. et ELIMELECH M., 1997:** Chemical and physical aspects of natural organic matter (NOM) fouling of nanofiltration membranes, In: Journal of Membrane Science, pages 159-181.
- HU C., J.C. YU, HAO Z., WONG P.K., 2003:** Applied Catalysis B: Environmental, volume 46, page 35.
- ISIL A.B., YUKSEL I., 1996:** Journal Environmental Science Health A 31 page 123.
- JARDIM W. F., MORAES S. G., TAKIYAMA M. M. K., 1997:** Water Reserch, Volume 31 Issue 7, pages 1728-1732.
- KARKMAZ M., PUZENAT E., GUILLARD C. et J. M. HERRMANN, 2004 :** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 51, Issue 3, pages 183-194.
- KONSTANTINOOU I.K., ET ALBANIS T.A., 2003:** Applied Catalysis, volume 42, issue 4, pages 319-335.
- LABANOWSKI J., FEUILLADE-CATHALIFAUD G., 2003 :** Proceedings Sardinia International waste Management and Landfill Symposium, Cagliari, Italy ; pages 6-10.
- LACHHEB H., PUZENAT E., HOUAS A., KSIBI M., ELALOUI E., GUILLARD C., HERRMANN J.M., 2002 :** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 39, Issue 1, pages 75-90.
- LEGRINI O., OLIVEROS E., BRAUN A. M., 1993:** Chemical Review, volume 93, issue 2, pages 671- 698.
- LHOMME L., BROSILLON S., WOLBERT D., DUSSAUD J., 2005 :** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 61, Issues 3-4, 9, pages 227-235.
- LITTER M. I., 1999:** Heterogeneous photocatalysis, transition metal ions in photocatalytic systems, Applied Catalysis B : Environmental, pages 89-114.
- MALIK P. K. ET SANYAL S. K., 2004:** Separation and Purification Technology, Volume 36, Issue 3, pages 167-175.
- MALLEVIALLE J., ODENDAAL P.E., WIESNER M.R., 1996:** The emergence of membranes in water and waste water treatment, In: Water Treatment Membrane Process, Chapitre 1, McGraw-Hill, page 10.
- MANILAL V.B., HARIDAS A., ALEXANDER R., SURENDER G.D., 1992 :** Water Research volume 26 issue 2, pages 1035-1038.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- MAZELLIER P., RACHEL A., MAMBO V., 2004:** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 163, Issue 3, p389-393.
- METCALF et EDDY, 1991:** Wastewater engineering: treatment, disposal, reuse, In: McGraw-Hill, New York, page 1334.
- MILLS A., R.H.DAVIS, WORSLEY D., 1993:** Chem. Soc. Rev. Volume 22 page 417.
- MILLS et LE HUNTE S., 1997:** Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chem. 108, pages 1-35.
- MINERO, ET MAURINO V., PELIZZETTI E., 1997:** Res Chem Intermed 23, page 291.
- MUGGLI D. S., ET DING L., 2001:** Applied Catalysis B: Environmental, Volume 32, Issue 3, pages 181.
- MUISE B., 2000:** Chemical Use by the Eastern Canadian Aquaculture Industry, Environnement Canada.
- MUNEKAGEY. et SHIN-ICHIROK., 2005:** Antibiotic resistance in bacteria from shrimp farming in mangrove areas. The Science of the Total Environment 349: pages 95–105.
- MURUGANANDHAM M., SWAMINATHAN M., 2004:** Dyes and Pigments, Volume 62, Issue 3, p269-275.
- NEPPOLIAN B., CHOI H.C., SAKTHIVEL S., ARABINDOO B., MURUGESAN V., 2002:** Chemosphere 46 page 1173.
- NOHARA K., HIDAKA H., PELIZZETTI E., SERPONE N., 1996 :** Catalysis letters volume 36, pages 115-118.
- NOHARA K., HIDAKA H., PELIZZETTI E., SERPONE N., 1997:** Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem. 102 page 265.
- OHNO T., SARUKAWA K., TOKIEDA K., MATSUMURA M., 2003 :** Journal of Catalysis, Volume 203, Issue 1 , pages 82-86.
- OLLIS D.F., PELIZZETTI E., SERPONE N., 1991 :** Environmental Sciences and Technologies volume 25, page 1523.
- PALMER F.L., EGGINS B.R., COLEMAN H.M., 2002 :** Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, volume 148 , pages 137-143.
- PERALTA-HERNÁNDEZ J.M., MEAS-VONG Y., RODRÍGUEZ F. J, CHAPMAN T. W., 6-
LMALDONADO M., GODÍNEZ L. A., 2006:** Water Research, Volume 40, Issue 9, pages 1754-1762.
- PETRIER C. et FRANCONY A., 1997:** Ultrasonics Sonochemistry, Volume 4, pages 295-300.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

- PONTIE M. et COLL., 2001** : Les techniques séparatives à membranes – Théorie, applications et perspectives , Paris : Union Internationale pour les applications de l'électricité, page 212.
- POULIOS I., MICROPOULOU E., PANOU R., KOSTOPOULOU E., 2003** : Applied Catalysis B: Environmental, volume 41, page 345.
- PRAMMER B., 1998** : Directive 98/83/CE relative to the quality of waters for human use, Official Bulletin of the EC, European Union, Brussels; page 32.
- PUZENAT E., LACHEB H., KARKMAZ M., HOUAS A., GUILLARD C., HERMANN, J.M. 2003**: Int. J. Photoenergy 5 page51.
- RAUFM.A. et SALMAN ASHRAFS., 2009**: fundamental principles and application of hétérogeneous photocatalytic degradation of dyes in solution, chemical engineering journal 151 pages 10-18.
- REUTERGARTH L.B. et IANGPHASUK M., 1997**: Chemosphere 35 page 585.
- RIVAS F. J., NAVARRETE V., BELTRÁN F. J., GARCÍA-ARAYA J. F., 2004**: Applied Catalysis B: Environmental, Volume 48, Issue 4, pages 249-258.
- SAFARZADEH-AMIRI A., BOLTON J. R., CATER S. R., 1997**: Water Research, Volume 31, Issue4, pages 787-798.
- SAKKAS V.A. ET ALBANIS T.A., 2003** : Applied Catalysis, B: Environmental, volume 46, issue 1, pages 175-188,
- SAKTHIVEL S., NEPPOLIAN B., SHANKAR M.V., ARABINDOO B., PALANICHAMY M., MURUGESAN V., 2003**: Solar Energy Mater. Solar Cells 77 pages 65.
- SANDAA RA, TORSVIK VL, GOKSOYR J., 1993**: Transferable drug resistance in bacteria from fish farm sediments. Canadian journal of microbiology, pages1061-1065.
- SAQUIB M. et MUNEER M., 2003**: Dyes Pigments volume 56, pages 37–49.
- SCACCHI G., BOUCHY B., FOUCAUT J.F., ZAHRAA O., 1996** : Cinétique et catalyse, Lavoisier Tec&Doc, Paris.
- SCHINDELIN A.J., et FRIMMEL F.H., 2000**: Environmental Science and Pollution Research International volume7, issue 4, pages 205-221.
- SCHULTEN H.R., PLAGÉ B., SCHNITZER M., 1991** : Naturwissenschaften volume 78, issue 7, pages 311-312.
- SHARMA R.R., AGRAVAL R., CHELLAM S., 2003**: Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters , In: Journal of Membrane Sciences, page 20.
- SHOURONG Z., QINGGUO H., JUN Z., BINGKUN W., 1997**: Journal of Photochemistry and Photobiology l. A: Chem.108 page 235.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIES

SILLET., 2001 : Thèse de doctorat, INSA Lyon

SÖKMEN M., ALLEN D.W., HEWSON A.T., CLENCH M.R., 2001 : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, volume 141, issue 1, pages 63-67.

SÖKMEN M., et ÖZKAN A., 2002 : Journal of Photochemistry and Photobiology. A: Chem. 147 page 77.

STAFFORD U., GRAY K.A., et KAMAT P.V., 1997: Journal of catalysis volume 167, Issue 1, pages 25-32.

STEVENSON F.J., 1994: Humus chemistry: genesis, composition, reactions, Wiley, New York.

STYLIDI M., KONDARIDES D.I., VERYKIOS X.E., 2003 : Applied Catalysis B : Environmental, volume40, page271.

TANAKA K., PADERMPOLE K., HISANAGA T., 1998: Water Research, Volume 40, pages 327.

TARR M.A., LINDSEY M.E., LU J., XU G., 2000: International Conference on Remediation of Chlorinated and Recalcitrant Compounds, 2nd, Monterey, California, pages181-186.

WALLING C., 1975: Acc. Chem. Res. 8 page125.

WANG K., HSIEY Y, CHOU M., CHANG C., 1999 : Applied Catalysis, B : Environmental, Volume 21, Issue 1, pages 1-8.

WEBER E.J., L ADAMS R., 1995: Environmental Science and Technology volume 29 issue 5 , pages 1163-1170.

WISNIOWSKI J., ROBERT D., SURMACZ GORSKA J., MIKSCH K., WEBER J.V., 2002 : Journal of Photochemistry and Photobiology, A : Chemistry, volume 152 , pages 267-273.

Xu Y., Langford C.H., 2001 : Langmuir volume17 page897.

ZHANG F., ZHAO J., SHEN T., HIDAKA H., PELIZZETTI E., SERPONE N., 1998: Applied Catalysis B: Environmental, volume 15, page 147.

ZHANG L., LIU C.Y., REN X.M., 1995: Journal of Photochemistry and Photobiology A 85 page 239.

ZIOLLI R. L. ET JARDIM W. F., 2003 : Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, Volume 155, Issues 1-3, pages 243-252.

Résumé:

La présente revue aborde la possible application des processus d'oxydation avancés (POA) pour le traitement d'effluent d'aquaculture. Dans le but d'étudier cette possibilité, les différentes sources d'empoisonnement liées aux activités biogéniques et anthropogènes ont été rapportées, en particulier ceux relatives à l'activité d'aquaculture elle-même. Le choix problématique des techniques de traitement de l'eau a été corrélé aux différentes familles de contaminants. Les technologies conventionnelles de traitement des eaux telles que la micro et nano-filtration et/ou la coagulation/floculation ont été rapportées prenant en considération leurs avantages et inconvénients. Les POA les plus importants : H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton), H_2O_2 / Fe^{3+} , $H_2O_2 / (Fe^{+III}(C_2O_4)_3)^{3-}/UV$, $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ (photoFenton), O_3 , O_3 / H_2O_2 , O_3 / UV or $O_3 / Mn^{2+} /$ acide oxalique et H_2O_2 / UV ont été présentés. Une attention particulière a été portée sur la catalyse hétérogène basée sur TiO_2 irradié par une lumière UV. Des paramètres affectant l'efficacité ont été rapportés. Cette technique a l'avantage d'être basée sur les énergies renouvelables. Cette revue vise à concentrer l'attention du vétérinaire sur la qualité de l'eau et la sauvegarde de l'environnement permettant ainsi à l'aquaculture d'être une activité verte.

Abstract:

The present review focused on the possible application of the advanced oxidation processes (AOPs) for aquaculture effluent treatment. In the aim to investigate this possibility, the different poisoning sources related to biogenic and anthropogenic activities have been reported, in particular those concerning the aquaculture activity itself. Family contaminants were related to the problematic choice of the water treatment techniques. Conventional technology of water treatment such as micro and nano filtration and/or coagulation-flocculation were reported taking into account their advantages and inconvenients. The most important AOPs : H_2O_2 / Fe^{2+} (Fenton), H_2O_2 / Fe^{3+} , $H_2O_2 / (Fe^{+III}(C_2O_4)_3)^{3-}/UV$, $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ (photoFenton), O_3 , O_3 / H_2O_2 , O_3 / UV or $O_3 / Mn^{2+} /$ Oxalic acid and H_2O_2 / UV were presented. A special attention was taken for heterogeneous catalysis based on TiO_2 irradiated by UV light. Parameters affecting the efficiency of the photoefficiency were reported. This technique has the advantage to be based on renewable energy. This review aimed to focus the attention of the veterinarian on the water quality and environmental safety leading to the aquaculture to be a green activity.

Key words: aquaculture, effluents, Advanced Oxidation Process (AOP), heterogeneous photocatalysis

الملخص:

يتناول هذا البحث إمكانية تطبيق عملية الأكسدة المتقدمة من أجل معالجة المياه المستعملة في تربية المائيات وذلك بهدف دراسة هذه العملية ومختلف حالات التسمم المتعلقة بالمياه، خاصة في مجال تربية المائيات. مختلف المشاكل التقنية في مجال طريقة معالجة المياه المتعلقة بمختلف مصادر التسمم والتلوث، التقنيات التقليدية في مجال معالجة المياه مثل التصفية الدقيقة، التخثير، الترشيح، تم دراستها مع الأخذ بعين الاعتبار الإيجابيات والسلبيات. أهم طرق الأكسدة المتقدمة تم عرضها: H_2O_2 / Fe^{2+} (فونتون)، H_2O_2 / Fe^{3+} ، $H_2O_2 / (Fe^{+III}(C_2O_4)_3)^{3-}/UV$ ، $H_2O_2 / Fe^{2+} / UV$ (فوتوفنتون)، O_3 ، O_3 / H_2O_2 ، O_3 / UV or $O_3 / Mn^{2+} /$ حمض الأوكساليك و H_2O_2 / UV مع إعطاء إهتمام خاص بطريقة التحفيز الغير متجانس التي تعتمد على ثاني أكسيد التيتان والأشعة فوق البنفسجية. هذا البحث له ميزة أنه يعتمد على الطاقة المتجددة. ويهدف هذا البحث على تركيز إهتمام البيطرة إلى نوعية المياه وحماية البيئة وتكون تربية المائيات أكثر نشاطا. كلمات مفتاح: تربية المائيات، الأكسدة المتقدمة، التحفيز الضوئي غير المتجانس