

UNIVERSITE DU QUEBEC  
INSTITUT NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
CENTRE EAU TERRE ENVIRONNEMENT

**TRAITEMENT PHOTOCATALYTIQUE DES EAUX CONTAMINEES  
PAR DES RESIDUS MEDICAMENTEUX**

Par

Anne CARABIN

Baccalauréat de microbiologie – Université Laval

Mémoire présenté pour l'obtention du grade de  
Maître es sciences (M.Sc.)  
en sciences de l'eau

**Jury d'évaluation**

Directeur de recherche

Monsieur Patrick DROGUI (INRS – ETE)

Codirecteur de recherche

Monsieur Didier ROBERT (ICPEES)

Examineur interne

Madame Satinder Kaur BRAR (INRS – ETE)

Examineur externe

Monsieur Manuel RODROGUEZ (U. LAVAL)

Décembre 2014

© *Droits réservés de Anne Carabin*



## REMERCIEMENTS

Premièrement, je souhaiterais exprimer à mon directeur de recherche M. Patrick Drogui, ma profonde gratitude pour avoir accepté de diriger mes travaux de recherche. Je voudrais aussi le remercier chaleureusement pour son excellent encadrement, ses précieux conseils et sa disponibilité. Le savoir et la rigueur scientifique qu'il a su me transmettre, durant ma maîtrise, constituent une excellente formation pour ma future carrière.

Je voudrais remercier particulièrement M. Robert pour avoir accepté de m'avoir initié à la photocatalyse, de m'avoir reçue dans ses laboratoires à Saint-Avoid et enfin d'évaluer mon mémoire. Je souhaiterais aussi remercier M. Manuel Rodriguez et Mme Satinder Kaur Brar pour avoir accepté d'évaluer mon mémoire. Je suis reconnaissante des conseils et corrections que vous allez pouvoir me prodiguer, dans le cadre de votre tâche d'examineur externe et interne.

Je suis particulièrement reconnaissante envers l'équipe du laboratoire du 4<sup>ème</sup> et plus spécifiquement M. Stéphane Prémont et Lise Rancourt pour les judicieux conseils analytiques et leur compréhension. En outre, je désirerais remercier M. Stéphane Moise pour la justesse et la précision de ses analyses.

Je tiens aussi à remercier chaleureusement mes collègues de mon équipe de recherche du LEEPO (Laboratoire d'Électrotechnologies Environnementales et Procédés Oxydatifs) et particulièrement M. Nam Tran, M. Ahmad Dirany et anciennement Mme Rimeh Daghbir.

Par ailleurs, je désirerais souligner l'excellence de l'enseignement des professeurs du centre INRS-ÉITÉ qui m'a permis d'acquérir des connaissances utiles et concrètes en sciences de l'eau.

Je désirerais souligner le soutien de mes amies Patricia Gomez, Ikbel Mouedhen et Catherine Bédard, qui m'ont toujours encouragée et écoutée avec patience. En outre, je souhaiterais aussi remercier mon fiancé, Thibaud pour son soutien, son opinion avisée et sa compréhension, durant cette étape enrichissante professionnelle et personnelle qu'est la maîtrise en sciences de l'eau.



## RÉSUMÉ

Au cours de ces dernières années, la présence des résidus médicamenteux dans les eaux est devenue une des problématiques environnementales majeures. Au nombre de ces polluants se trouve la carbamazépine (CBZ), un antiépileptique qui se démarque par son omniprésence dans les eaux. Ainsi, la nécessité de développer des traitements appropriés capables de la dégrader est devenue une priorité. La photocatalyse a notamment démontré son efficacité dans l'élimination de cet antiépileptique.

Cette étude du procédé photocatalytique appliquée au traitement de la CBZ se décompose en plusieurs grandes étapes, soit l'étude des paramètres photocatalytiques par méthode itérative, la modélisation mathématique et statistique, l'évaluation de l'effet de certains cations et anions et enfin la validation du procédé sur des effluents réels.

L'impact du type et de la concentration en photocatalyseur ainsi que du pH et de l'intensité lumineuse sur l'élimination de la CBZ ont premièrement été évalués.

Par la suite, une optimisation mathématique et statistique a été réalisée. Les conditions optimales définies telles qu'à pH 5, avec 1,14 g/L de P90 et 10 mg/L de CBZ, durant 90 min de traitement ont permis d'éliminer 94,7 % de la concentration initiale de CBZ.

Subséquemment, l'effet de trois cations métalliques ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) et deux anions ( $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) sur les performances épuratoires du système a été évalué. Ces éléments se distinguent par leur influence spécifique sur le procédé.

Enfin, le procédé a été appliqué sur des effluents municipaux issus du traitement secondaire et artificiellement contaminés par de la CBZ. Le procédé photocatalytique a notamment permis l'élimination de 96,6 % de la concentration initiale de CBZ.



## ABSTRACT

Since some pharmaceutical compounds are recalcitrant to wastewater treatments, the occurrence of pharmaceutical residues in water has become one of the major environmental issues. Carbamazepine (CBZ), a persistent pharmaceutical compound cannot be effectively removed (< 10%) by conventional wastewater treatment plants (WWTPs). An advanced oxidation process such as photocatalysis has proved its effectiveness for treating CBZ contaminated water.

This study investigates the removal of this molecule using a photocatalytic process. This work is divided into several parts. Firstly, different operating parameters were investigated, such as type (P90, P25, UV100, PC500, and ST01) and concentration of commercial photocatalysts, pH, treatment time and light intensity.

Thereafter, using this preliminary study, a mathematical and statistical optimization has been carried out by employing four photocatalytic parameters. Optimal experimental conditions has been determined as pH 5, P90 concentration of 1,14 g/L, minimal CBZ concentration of 10 mg/L and treatment time of 90 min. This optimization has enabled a 94,7 % CBZ degradation.

Subsequently, under these optimal conditions, the effects of three metal cations ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  et  $\text{Cu}^{2+}$ ) and two anions ( $\text{SO}_4^{2-}$  et  $\text{NO}_3^-$ ) has been assessed in order to understand how those elements could affect this photocatalytic process. It has been demonstrated that each of these ions has its own influence on this treatment.

Finally, this photocatalytic process has been applied to municipal effluents, which had been artificially contaminated by CBZ. Using municipal effluents as a matrix, a CBZ removal of 96,6 % has been achieved.





# TABLE DES MATIÈRES

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| <b>1</b> | <b>INTRODUCTION.....</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>LA PROBLEMATIQUE DES RESIDUS MEDICAMENTEUX .....</b>   | <b>3</b>  |
| 2.1      | PRESENCE DE RESIDUS PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX.....  | 3         |
| 2.1.1    | <i>Situation à travers le monde .....</i>   | <i>3</i>  |
| 2.1.2    | <i>Situation au Canada .....</i>  | <i>5</i>  |
| 2.1.3    | <i>Législation à travers le monde et au Canada .....</i>  | <i>8</i>  |
| 2.2      | PROVENANCE DES RESIDUS MEDICAMENTEUX DANS LES EAUX.....   | 10        |
| 2.2.1    | <i>Cause de la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux.....</i>                                     | <i>10</i> |
| 2.2.2    | <i>Composés récalcitrants.....</i>  | <i>13</i> |
| 2.2.3    | <i>Cause de leur persistance .....</i>  | <i>26</i> |
| <b>3</b> | <b>LA CARBAMAZEPINE (CBZ).....</b>  | <b>35</b> |
| 3.1      | PRESENCE DE LA CBZ DANS LES EAUX .....  | 35        |
| 3.1.1    | <i>Situation à travers le monde .....</i>   | <i>36</i> |
| 3.1.2    | <i>Situation au Canada .....</i>  | <i>37</i> |
| 3.2      | METABOLISME DE LA CBZ .....   | 40        |
| 3.3      | DEVENIR DANS L'ENVIRONNEMENT, ÉCOTOXICOLOGIE ET EVALUATION DU RISQUE ENVIRONNEMENTAL DE LA CBZ.....           | 44        |
| 3.3.1    | <i>Devenir dans l'environnement .....</i>   | <i>44</i> |
| 3.3.2    | <i>Écotoxicologie .....</i>   | <i>45</i> |
| 3.3.3    | <i>Évaluation du risque environnemental .....</i>   | <i>47</i> |
| 3.4      | ÉLIMINATION DE LA CBZ ET DE SES METABOLITES PAR DES METHODES CONVENTIONNELLES DE TRAITEMENT D'EFFLUENTS ..... | 48        |
| <b>4</b> | <b>ÉLIMINATION DE LA CBZ PAR DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA) .....</b>                                 | <b>53</b> |
| 4.1      | DESCRIPTION DES POA.....  | 53        |
| 4.1.1    | <i>Réactif de Fenton .....</i>  | <i>54</i> |
| 4.1.2    | <i>Procédé de Peroxonation.....</i>   | <i>54</i> |
| 4.1.3    | <i>Procédés sonochimiques.....</i>  | <i>55</i> |
| 4.1.4    | <i>Procédés d'oxydation électrochimiques .....</i>  | <i>55</i> |
| 4.2      | COMPARAISON DES POA .....   | 55        |
| 4.3      | DESCRIPTION DE LA PHOTOCATALYSE .....   | 60        |
| 4.4      | PARAMETRES EXPERIMENTAUX INFLUENÇANT LE PROCESSUS PHOTOCATALYTIQUE .....                                      | 62        |
| 4.4.1    | <i>Type et concentration de photocatalyseur .....</i>   | <i>62</i> |

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.4.2    | <i>Effet de la concentration initiale en CBZ</i> .....   | 67        |
| 4.4.3    | <i>Intensité lumineuse et longueurs d'onde</i> .....   | 69        |
| 4.4.4    | <i>Qualité de l'eau</i> .....  | 73        |
| 4.4.5    | <i>Traitement de la CBZ par photocatalyse</i> .....  | 76        |
| <b>5</b> | <b>HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS DE RECHERCHE ET DÉMARCHE</b>   |           |
|          | <b>EXPÉRIMENTALE</b> .....   | <b>79</b> |
| 5.1      | HYPOTHESES DE RECHERCHE.....   | 79        |
| 5.1.1    | <i>Hypothèse 1</i> .....   | 79        |
| 5.1.2    | <i>Hypothèse 2</i> .....   | 79        |
| 5.1.3    | <i>Hypothèse 3</i> .....   | 80        |
| 5.2      | OBJECTIFS DE RECHERCHE.....  | 80        |
| 5.2.1    | <i>Objectif global</i> .....   | 80        |
| 5.2.2    | <i>Objectifs spécifiques</i> .....   | 80        |
| 5.2.3    | <i>Démarche expérimentale</i> .....  | 81        |
| 5.2.4    | <i>Originalité de la démarche expérimentale</i> .....  | 81        |
| <b>6</b> | <b>MÉTHODOLOGIE</b> .....  | <b>83</b> |
| 6.1      | PREPARATION DES SOLUTIONS SYNTHETIQUES .....   | 83        |
| 6.1.1    | <i>Préparation de la solution synthétique de CBZ</i> .....   | 83        |
| 6.1.2    | <i>Préparation des solutions synthétiques (CaSO<sub>4</sub>, CaNO<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>)</i> ..... | 84        |
| 6.2      | ÉCHANTILLONNAGE ET CARACTERISATION DES EAUX USEES MUNICIPALES.....   | 84        |
| 6.3      | PHOTOCATALYSEURS A BASE DE TiO <sub>2</sub> .....  | 85        |
| 6.4      | MONTAGE ET CARACTERISTIQUE DE LA CELLULE PHOTOCATALYTIQUE .....  | 86        |
| 6.5      | PROCEDURE EXPERIMENTALE .....  | 88        |
| 6.6      | METHODOLOGIE DE PLAN D'EXPERIENCE .....  | 89        |
| 6.6.1    | <i>Plan factoriel</i> .....  | 89        |
| 6.6.2    | <i>Plan central composite</i> .....  | 90        |
| 6.7      | METHODES ANALYTIQUES.....  | 90        |
| 6.7.1    | <i>Mesures des paramètres opératoires</i> .....  | 90        |
| 6.7.2    | <i>Mesures du carbone organique</i> .....  | 92        |
| 6.7.3    | <i>Mesure de la CBZ par Spectrophotométrie</i> .....   | 92        |
| 6.7.4    | <i>Mesure de la CBZ et de ses sous-produits par LC/MS-MS</i> .....   | 93        |
| 6.7.5    | <i>Mesure de la concentration des radicaux hydroxyles (Méthode utilisant RNO)</i> .....  | 94        |
| <b>7</b> | <b>RÉSULTATS ET DISCUSSIONS</b> .....  | <b>97</b> |
| 7.1      | METHODE ITERATIVE.....   | 97        |
| 7.1.1    | <i>Type de photocatalyseur</i> .....   | 97        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 7.1.2    | <i>Cinétique de dégradation photocatalytique de la CBZ</i> .....   | 103        |
| 7.1.3    | <i>Effet de la concentration en photocatalyseur</i> .....  | 105        |
| 7.1.4    | <i>Effet du pH</i> .....   | 108        |
| 7.1.5    | <i>Effet de la concentration en CBZ</i> .....  | 110        |
| 7.1.6    | <i>Effet de l'intensité de la lumière</i> .....  | 114        |
| 7.2      | MODELISATION MATHEMATIQUE ET STATISTIQUE .....   | 116        |
| 7.2.1    | <i>Détermination de la contribution de chacun des paramètres grâce à la méthodologie du plan factoriel</i> ..... | 117        |
| 7.2.2    | <i>Optimisation des paramètres grâce à la méthodologie du plan central composite</i> .....                       | 122        |
| 7.2.3    | <i>Détermination du pourcentage de minéralisation et analyse des sous-produits</i> .....                         | 130        |
| 7.2.4    | <i>Évaluation préliminaire de la réutilisation du photocatalyseur</i> .....                                      | 132        |
| 7.3      | COMPARAISON AVEC LE SIMULATEUR SOLAIRE ATLAS SUNTEST CPS <sup>+</sup> .....                                      | 134        |
| 7.4      | QUANTIFICATION DES RADICAUX HYDROXYLES A L'AIDE DE LA MOLECULE DE RNO .....                                      | 136        |
| 7.5      | EFFET DES CATIONS ET DES ANIONS .....  | 139        |
| 7.5.1    | <i>Effet des cations</i> .....   | 139        |
| 7.5.2    | <i>Effet des anions</i> .....  | 146        |
| 7.6      | APPLICATION DU PROCEDE PHOTOCATALYTIQUE AU TRAITEMENT D'EFFLUENTS REELS.....                                     | 150        |
| 7.7      | ANALYSES ECONOMIQUES .....   | 153        |
| <b>8</b> | <b>CONCLUSION</b> .....  | <b>155</b> |
|          | <b>RECOMMANDATIONS</b> .....   | <b>158</b> |
|          | <b>BIBLIOGRAPHIE</b> .....   | <b>159</b> |
|          | <b>ANNEXE A:</b> .....   | <b>175</b> |
|          | <b>ANNEXE B :</b> .....  | <b>176</b> |



# LISTE DES TABLEAUX

|   |    |
|---|----|
| TABLEAU 1 : MÉDIANES (MAXIMUMS) DES CONCENTRATIONS RETROUVÉES EN ALLEMAGNE, AUTRICHE, POLOGNE, ESPAGNE, FRANCE ET EN SUISSE DANS LES EAUX DE SURFACE (RIVIÈRES) [ $\mu\text{G/L}$ ]. CES VALEURS ONT ÉTÉ ÉTABLIES GRÂCE AU PROJET POSEIDON. ADAPTÉ DE (UNION EUROPÉENNE, 2004).....   | 4  |
| TABLEAU 2 : COMPARAISON DES RÉSULTATS OBTENUS ENTRE LA PRÉSENTE ÉTUDE DE MDDELCC ET LES AUTRES ÉTUDES RÉALISÉS SUR LA PRÉSENCE DE SUBSTANCES PHARMACEUTIQUES DANS LES EAUX DE SURFACE (APPROVISIONNEMENT D'EAU POUR LES USINES DE PRODUCTION D'EAU POTABLE) (MDDELCC, SUIVI 2008-2009).....   | 6  |
| TABLEAU 3 : SUIVI DES CONCENTRATIONS MAXIMALES POUR PLUSIEURS PRODUITS PHARMACEUTIQUES ET QUELQUES HORMONES (MDDELCC, SUIVI 2008-2009).....   | 7  |
| TABLEAU 4 : CONCENTRATIONS MOYENNES, MEDIANS (A) OU MAXIMALES (B) DÉTECTÉES DANS LES AFFLUENTS ET EFFLUENTS POUR TROIS COMPOSÉS APPARTENANT À LA CLASSE DES ANALGÉSIFIQUES ET ANTI-INFLAMMATOIRES.....  | 15 |
| TABLEAU 5 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS RETROUVÉES DANS LES AFFLUENTS ET EFFLUENTS POUR DIFFÉRENTS PAYS POUR DEUX MÉDICAMENTS À USAGE HYPOLIPIDÉMIANT.....   | 19 |
| TABLEAU 6 : CONCENTRATIONS MOYENNES DETECTÉES POUR DEUX ANTIBIOTIQUES DANS LES AFFLUENTS ET EFFLUENTS DE TYPE MUNICIPAL.....  | 22 |
| TABLEAU 7 : CONCENTRATIONS DE 17A-ÉTHYNYLESTRADIOL ET 17-B-ESTRADIOL RETROUVÉES DANS LES AFFLUENTS ET LES EFFLUENTS.....  | 25 |
| TABLEAU 8: COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DE PLUSIEURS TRAITEMENTS D'ASSAINISSEMENT CONVENTIONNELS ET AVANCÉS POUR LES COMPOSÉS SUIVANTS : IBU (IBUPROFÈNE), DICL (DICLOFÉNAC), BEZF (BÉZAFIBRATE), CLOF (ACIDE CLOFIBRIQUE), E2 (17B-ESTRADIOL), EE2 (17A-ÉTHYNYLESTRADIOL), SMX (SULFAMÉTHOZOLE), ROX (ROXITHROMYCINE), CARB (CARBAMAZÉPINE), DIAZ (DIAZÉPAM). ADAPTÉ DE (UNION EUROPÉENNE, 2004)..... | 31 |
| TABLEAU 9 : DESCRIPTION SOMMAIRE DES CARACTÉRISTIQUES DES TYPES DE TRAITEMENTS POUVANT ÊTRE UTILISÉS POUR ÉLIMINER LES COMPOSÉS PHARMACEUTIQUES.....  | 32 |
| TABLEAU 10 : QUANTITÉ VENDUE DE CBZ EN 2007 ET CONCENTRATIONS PRÉSENTES DANS LES EFFLUENTS MUNICIPAUX DE PLUSIEURS PAYS INDUSTRIALISÉS.....   | 36 |
| TABLEAU 11 : FRÉQUENCES DE DÉTECTION ET CONCENTRATIONS MAXIMALES DÉTECTÉES DE CBZ DANS LES EFFLUENTS MUNICIPAUX DANS DIFFÉRENTES PROVINCES DU CANADA. ADAPTÉ DE (MDDELCC, SUIVI 2008-2009).....   | 38 |
| TABLEAU 12 : CONCENTRATIONS MOYENNES DE CBZ DÉTECTÉES DANS LES EAUX DE SURFACE AU QUÉBEC ET EN ONTARIO.....   | 39 |
| TABLEAU 13 : CONCENTRATIONS MOYENNES DE CBZ RETROUVÉES DANS CERTAINES VILLES AU CANADA DANS L'EAU DESTINÉE À LA CONSOMMATION (SEGURA <i>ET AL.</i> , 2011).....   | 40 |
| TABLEAU 14 : STRUCTURE CHIMIQUE DES MÉTABOLITES DE LA CBZ AINSI QUE LEUR « LOG $K_{OW}$ » RESPECTIFS. ADAPTÉ DE (MIAO <i>ET AL.</i> , 2005).....  | 43 |
| TABLEAU 15 : TESTS DE TOXICITÉ AIGUS, EFFECTUÉS SUR SIX ESPÈCES AVEC DES EFFLUENTS MUNICIPAUX CONTAMINÉS PAR DE LA CBZ. ADAPTÉ DE (BENOÎT FERRARI <i>ET AL.</i> , 2003).....  | 46 |
| TABLEAU 16 : TESTS DE TOXICITÉ CHRONIQUES, EFFECTUÉS SUR SIX ESPÈCES AVEC DES EFFLUENTS MUNICIPAUX CONTAMINÉS PAR DE LA CBZ. ADAPTÉ DE (BENOÎT FERRARI <i>ET AL.</i> , 2003).....   | 46 |
| TABLEAU 17 : RATIOS DE RISQUES AIGUS ET CHRONIQUES CALCULÉS POUR LA FRANCE ET EN ALLEMAGNE DANS LES EAUX DE SURFACE ET DANS LES EFFLUENTS.....  | 48 |

|   |     |
|---|-----|
| TABLEAU 18 : CONCENTRATIONS DÉTECTÉES DANS LES AFFLUENTS, EFFLUENTS, BIOSOLIDES NON TRAITÉS ET TRAITÉS POUR LA CBZ ET SES PRINCIPAUX MÉTABOLITES EN ONTARIO, ADAPTÉ DE (MIAO <i>ET AL.</i> , 2005) .....                              | 51  |
| TABLEAU 19 : ÉNUMÉRATION DES AVANTAGES ET DES INCONVÉNIENTS POUR CHACUN DES PROCÉDÉS D' OXYDATION AVANCÉE (ZAVISKA F, 2009) .....   | 56  |
| TABLEAU 20 : PROCÉDÉS D' OXYDATION AVANCÉE APPLIQUÉS AU TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DE LA CBZ, POUR DIFFÉRENTES MATRICES .....  | 57  |
| TABLEAU 21 : CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS PHOTOCATALYSEURS UTILISÉS DANS LA LITTÉRATURE. LES BANDES INTERDITES ET LES POTENTIELS REDOX POUR CES SEMI-CONDUCTEURS ONT ÉTÉ DÉTERMINÉS À PH 7 (R. DAGHRIR <i>ET AL.</i> , 2012B)..... | 63  |
| TABLEAU 22 : CARACTÉRISTIQUES DES DEUX PHASES CRISTALLINES DU TiO <sub>2</sub> (R. DAGHRIR <i>ET AL.</i> , 2012B) .....   | 64  |
| TABLEAU 23 : CONCENTRATIONS TYPQUES POUR CERTAINS MÉTAUX DANS LES EAUX USÉES ACHÉMINÉES AUX STATIONS D'ÉPURATION MUNICIPALES. ADAPTÉ DE (BLAIS, 2013).....  | 73  |
| TABLEAU 24 : CONCENTRATIONS TYPQUES DE CERTAINS ÉLÉMENTS DANS LES EAUX USÉES ACHÉMINÉES AUX STATIONS D'ÉPURATION MUNICIPALES. ADAPTÉ DE [33] .....  | 74  |
| TABLEAU 25 : COMPARAISON DES DIFFÉRENTES ETUDES RECENTES RÉALISÉES SUR LA PHOTOCATALYSE DE LA CBZ DANS DIVERSES MATRICES .....  | 77  |
| TABLEAU 26 : PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DE LA CBZ .....   | 83  |
| TABLEAU 27 : CARACTÉRISTIQUES DE CHACUN DES CINQ PHOTOCATALYSEURS UTILISÉS DANS CES TRAVAUX DE MAÎTRISE (MASSON, 2012).....   | 86  |
| TABLEAU 28 : ESSAIS D' ADSORPTION POUR CHACUN DES PHOTOCATALYSEURS AVEC 1 G/L DE TiO <sub>2</sub> AVEC [CBZ] = 10 MG/L À PH 7 ....  | 98  |
| TABLEAU 29 : TEMPS DE DEMI-VIE « T <sub>1/2</sub> » DE LA CBZ EN CONDITIONS OPTIMALES POUR CHACUN DES PHOTOCATALYSEURS ([CBZ] = 10 MG/L, PH 7) .....  | 107 |
| TABLEAU 30 : DÉTERMINATION DES COEFFICIENTS DE LA DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE.....  | 113 |
| TABLEAU 31 : ANALYSE DE LA VARIANCE EFFECTUÉE POUR L'ESTIMATION DE LA DROITE DE RÉGRESSION .....  | 114 |
| TABLEAU 32 : MATRICE D' EXPÉRIENCE EXPÉRIMENTALE « 2 <sup>4</sup> » POUR CALCULER L'EFFET DE CHACUN DES PARAMÈTRES EXPÉRIMENTAUX .....  | 118 |
| TABLEAU 33 : PARAMÈTRES POUR L'OPTIMISATION DU PROCÉDÉ PHOTOCATALYTIQUE À L'AIDE DU PLAN CENTRAL COMPOSITE .....  | 122 |
| TABLEAU 34 : EXPÉRIENCES EFFECTUÉES AU COURS DU PLAN CENTRAL COMPOSITE AVEC LES POURCENTAGES DE DÉGRADATION OBTENUS EXPÉRIMENTALEMENT VERSUS LES POURCENTAGES DE DÉGRADATION OBTENUS .....  | 123 |
| TABLEAU 35 : RÉSULTATS DE L' ANOVA POUR UN MODÈLE POLYNOMIAL QUADRATIQUE, EFFECTUÉE PAR LE LOGICIEL DESIGN EXPERT <sup>®</sup> POUR LE MODÈLE QUADRATIQUE DE SURFACE RÉPONSE .....  | 124 |
| TABLEAU 36 : CARACTÉRISATION DE L'EFFLUENT À LA SORTIE DU TRAITEMENT SECONDAIRE DE L'USINE D'ÉPURATION DE SAINT-NICOLAS (SECTEUR CHAUDIÈRE EST) .....   | 150 |
| TABLEAU 37 : VALEURS DE PH, D' UNITÉ DE COULEUR VRAIE ET DE TURBIDITÉ DÉTERMINÉES POUR L'EFFLUENT BRUT ET L'EFFLUENT TRAITÉ (APRÈS LES 90 MIN D'IRRADIATION).....   | 151 |

# LISTE DES FIGURES

|  |    |
|--|----|
| FIGURE 1 : CONCENTRATIONS MOYENNES, MÉDIANES ET MAXIMALES RETROUVÉES DANS LES EAUX DE SURFACE. CETTE FIGURE A ÉTÉ RÉALISÉE EN FONCTION DE PLUS D'UNE DIZAINE D'ÉTUDES PROVENANT DE LA LITTÉRATURE (FENT <i>ET AL.</i> , 2006) ..5  | 5  |
| FIGURE 2 : SCHÉMATISATION DU CYCLE DE VIE DES MÉDICAMENTS DE LA CONSOMMATION AU DÉVERSEMENT DANS LE MILIEU RÉCEPTEUR (BOCALY, 2010).....   | 10 |
| FIGURE 3: TAUX D'ÉLIMINATION MOYENS EN POURCENTAGES (EN ABCISSE) POUR LES BOUES ACTIVÉES (O) ET LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE (X) POUR DIFFÉRENTS ANALGÉSIIQUES ET ANTI-INFLAMMATOIRES COMPILÉS À TRAVERS LA LITTÉRATURE (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). L'ASTÉRISQUE DÉSIGNE LES COMPOSÉS POUR LESQUELS UN TAUX D'ÉLIMINATION NÉGATIF A AUSSI ÉTÉ RENCONTRÉ. ....   | 14 |
| FIGURE 4 : TAUX MOYENS D'ÉLIMINATION EN POURCENTAGES (EN ABCISSE) POUR LES BOUES ACTIVÉES (O) ET LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE (X) POUR DIFFÉRENTS MÉDICAMENTS RÉGULATEURS DE LIPIDES ET À USAGE PSYCHIATRIQUE COMPILÉS À TRAVERS LA LITTÉRATURE (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). L'ASTÉRISQUE DÉSIGNE LES COMPOSÉS POUR LESQUELS UN TAUX D'ÉLIMINATION NÉGATIF A ÉTÉ RENCONTRÉ.....  | 18 |
| FIGURE 5 : TAUX D'ÉLIMINATIONS MOYENS EN POURCENTAGES (EN ABCISSE) POUR LES BOUES ACTIVÉES (O) ET LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE (X) POUR DIFFÉRENTS ANTIBIOTIQUES COMPILÉS À TRAVERS LA LITTÉRATURE (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). L'ASTÉRISQUE DÉSIGNE LES COMPOSÉS POUR LESQUELS UN TAUX D'ÉLIMINATION NÉGATIF A ÉTÉ RENCONTRÉ.....   | 21 |
| FIGURE 6 : TAUX D'ÉLIMINATIONS MOYENS EN POURCENTAGES (EN ABCISSE) POUR LES BOUES ACTIVÉES (O) ET LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE (X) POUR DIFFÉRENTS MÉDICAMENTS COMPILÉS À TRAVERS LA LITTÉRATURE (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). L'ASTÉRISQUE DÉSIGNE LES COMPOSÉS POUR LESQUELS UN TAUX D'ÉLIMINATION NÉGATIF A AUSSI ÉTÉ RENCONTRÉ (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012).....  | 23 |
| FIGURE 7 : TAUX D'ÉLIMINATION MOYEN EN POURCENTAGES (EN ABCISSE) POUR LES BOUES ACTIVÉES (O) ET LES BIORÉACTEURS À MEMBRANE (X) POUR DIFFÉRENTS ANTAGONISTES DE RÉCEPTEURS ET HORMONES COMPILÉS À TRAVERS LA LITTÉRATURE (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). L'ASTÉRISQUE DÉSIGNE LES COMPOSÉS POUR LESQUELS UN TAUX D'ÉLIMINATION NÉGATIF A ÉTÉ RENCONTRÉ (VERLICCHI <i>ET AL.</i> , 2012). ....                              | 24 |
| FIGURE 8 : BOX PLOT REPRÉSENTANT LES DIVERSES CONCENTRATIONS DANS LES EFFLUENTS RAPPORTÉES DANS LA LITTÉRATURE DE QUATRE HORMONES E1 (ESTRONE), E2 (ŒSTRADIOL), E3 (ESTRIOL) ET EE2 (17A-ÉTHYNYLESTRADIOL), ADAPTÉE DE (SUN <i>ET AL.</i> , 2014) .....  | 25 |
| FIGURE 9 : COEFFICIENTS DE SORPTION ( $K_p$ ) POUR DES BOUES MUNICIPALES, MESURÉS EN MODE BATCH ET LES COEFFICIENTS DE PARTITION OCTANOL-EAU ( $K_{ow}$ ) POUR QUELQUES PRODUITS PHARMACEUTIQUES (UNION EUROPÉENNE, 2004) .....  | 28 |
| FIGURE 10 : REPRÉSENTATION DES CONSTANTES DE BIODÉGRADATION DANS UN RÉACTEUR AÉROBIE AVEC DES BOUES ACTIVÉES DE STATIONS D'ÉPURATION ÂGÉES $\geq 8$ JOURS. LA LIGNE ROUGE INDIQUE LA LIMITE DE BIODÉGRADABILITÉ ÉTABLIE À $0,100 \text{ L} / \text{G}_{SS} \cdot \text{D}$ OÙ MOINS 20 % DE DÉGRADATION EST OBTENUE. LA LIGNE VERTE INDIQUE LÀ OÙ PLUS DE 90 % DE DÉGRADATION EST ATTEINTE (JOSS <i>ET AL.</i> , 2006). .... | 29 |
| FIGURE 11 : STRUCTURE CHIMIQUE DE LA CBZ (ZHANG <i>ET AL.</i> , 2008).....   | 35 |

|  |    |
|--|----|
| FIGURE 12 : SCHÉMATISATION DE LA MÉTABOLISATION DE LA CBZ ET FORMATION DE PRINCIPAUX MÉTABOLITES (REITH <i>ET AL.</i> , 2000).....   | 41 |
| FIGURE 13 : MÉTABOLISATION DE LA CBZ PAR LE CORPS ET POURCENTAGE RELATIF POUR CHACUN DES PRINCIPAUX MÉTABOLITES (ZHANG <i>ET AL.</i> , 2008).....  | 42 |
| FIGURE 14 : SCHÉMATISATION DE LA PHOTODÉGRADATION DE LA CBZ. LES NUMÉROS FONT RÉFÉRENCE AUX COMPOSÉS SUIVANTS : I :ACRIDINE; II :CBZ-10,11-EPOXIDE; III :10-HYDROXY-10,11-DIHYDROXY-CBZ; IV :10,11-DIHYDRO-10,11-CIS-DIHYDROXY-CBZ; V : 10,11-DIHYDRO-10,11-TRANS-DIHYDROXY-CBZ (DE LAURENTIIS <i>ET AL.</i> , 2012). IV ET V DÉSIGNE LA MOLÉCULE CBZ-DIOL (AUSSI UN MÉTABOLITE) (DE LAURENTIIS <i>ET AL.</i> , 2012)..... | 45 |
| FIGURE 15 : COMPARAISON DES CONCENTRATIONS MÉDIANES DANS LES AFFLUENTS ET LES EFFLUENTS TRAITÉS PAR UN PROCÉDÉ DE BOUES ACTIVÉES D'UNE USINE D'ÉPURATION (CASP) ET PAR UN BIORÉACTEUR À MEMBRANE (MBR) (CLARA <i>ET AL.</i> , 2004) .....  | 49 |
| FIGURE 16 : COMPARAISON DE L'ADSORPTION DE LA CBZ POUR QUATRE TEMPS DE RÉTENTION DES BOUES (1 JOUR, 4 JOURS, 17 JOURS ET 29 JOURS) (CLARA <i>ET AL.</i> , 2004) .....  | 50 |
| FIGURE 17 : MÉCANISMES RÉACTIONNELS DU COUPLAGE OZONE ET PEROXYDE D'HYDROGÈNE MENANT À LA FORMATION DE RADICAUX LIBRES (DORÉ, 1989) DANS (ZAVISKA, 2012).....  | 54 |
| FIGURE 18: COMPARAISON DE DIFFÉRENTS POA POUR UNE DÉGRADATION DE 90 % DE LA CONCENTRATION INITIALE DU TCE. LE COÛT EST EXPRIMÉ POUR 1000 GALLONS D' EAUX USÉES SOIT 3790 L D'EAUX USÉES. LE DÉTAIL DU CALCUL PEUT ÊTRE RETROUVÉ DANS (MAHAMUNI <i>ET AL.</i> , 2010) .....   | 59 |
| FIGURE 19 : SCHÉMATISATION DES RÉACTIONS IMPLIQUÉES DANS LE MÉCANISME PHOTOCATALYTIQUE (HERRMANN, 1999)...   | 61 |
| FIGURE 20 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN TiO <sub>2</sub> /K SUR LA CONSTANTE DE VITESSE POUR UN RÉACTEUR PHOTOCATALYTIQUE DE TYPE ANNULAIRE (M. N. CHONG <i>ET AL.</i> , 2009B) .....   | 67 |
| FIGURE 21 : ÉVOLUTION DE LA VITESSE DE DÉGRADATION DE LA CBZ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CBZ (MENG NAN CHONG <i>ET AL.</i> , 2012) .....  | 68 |
| FIGURE 22: RELATION ENTRE LA LONGUEUR D'ONDE ET LA VITESSE D'OXYDATION DU POLLUANT POUR DES LAMPES MONOCHROMATIQUES (HERRMANN, 2010). LE TERME « E <sub>G</sub> » FAIT RÉFÉRENCE À LA BANDE INTERDITE .....  | 70 |
| FIGURE 23: ÉVOLUTION DE LA VITESSE D'OXYDATION PHOTOCATALYTIQUE EN FONCTION DE L'INTENSITÉ LUMINEUSE (HERRMANN 2010) .....   | 71 |
| FIGURE 24 : CHAÎNE LIQUIDE DE TRAITEMENT DE LA STATION D'ÉPURATION DES EAUX USÉES DE SAINT-NICOLAS .....   | 85 |
| FIGURE 25 : RÉACTEUR UTILISÉ COMPRENANT LES TROIS LAMPES, LA PLAQUE AGITATRICE ET LE MÉLANGE RÉACTIONNEL .....   | 87 |
| FIGURE 26 : SIMULATEUR SOLAIRE SUNTEST CPS+ .....  | 87 |
| FIGURE 27 : TURBIDIMÈTRE HACH UTILISÉ POUR LES MESURES DE TURBIDITÉ LORS DE L'ÉVALUATION DU PROCÉDÉ OPTIMISÉ SUR LES EFFLUENTS.....  | 91 |
| FIGURE 28 : PHOTOGRAPHIE DU SPECTROPHOTOMÈTRE UV-VISIBLE UTILISÉ POUR QUANTIFIER LA CBZ.....   | 93 |
| FIGURE 29 : LC-MS-MS UTILISÉ LORS DE CES TRAVAUX POUR DES DOSAGES DE CBZ ET DE SES SOUS-PRODUITS .....   | 94 |
| FIGURE 30: CONCENTRATION RÉSIDUELLE EN CBZ DANS LE SURNAGEANT EN FONCTION DU TEMPS D'ADSORPTION AVEC LE ST01 ([CBZ]= 10 MG/L, PH 7, [TiO <sub>2</sub> ] = 1 G/L) .....   | 98 |



|  |     |
|--|-----|
| FIGURE 31 : COMPARAISON DE LA PHOTOLYSE (DP), DE L'ADSORPTION (AD) ET DE LA PHOTOCATALYSE (PC) POUR LES DEUX PHOTOCATALYSEURS P25 ET P90, COMPOSÉS DE DIFFÉRENTS RATIOS D'ANATASE ET DE RUTILE .....   | 99  |
| FIGURE 32 : COMPARAISON DE LA PHOTOLYSE (DP), DE L'ADSORPTION (AD) ET DE LA PHOTOCATALYSE (PC) POUR LES TROIS PHOTOCATALYSEURS PC500, UV100 ET ST01 COMPOSÉS UNIQUEMENT D'ANATASE .....  | 100 |
| FIGURE 33: COMPARAISON DE L'EFFICACITÉ DES CINQ PHOTOCATALYSEURS POUR LA DÉGRADATION DE LA CBZ ([CBZ] = 10 MG/L, [TiO <sub>2</sub> ] = 1 G/L, PH 7) .....  | 101 |
| FIGURE 34 : SCHÉMATISATION DU MÉCANISME DE SÉPARATION DES CHARGES PHOTOGÉNÉRÉES. LE MÉCANISME A CORRESPOND À L'ANCIEN MODÈLE DE SÉPARATION DES CHARGES VERSUS LE NOUVEAU MÉCANISME B PROPOSÉ PAR HURUM <i>ET AL.</i> 2003 (HURUM <i>ET AL.</i> , 2003) ..... | 102 |
| FIGURE 35 : VÉRIFICATION DU MODÈLE DE LANGMUIR-HINSHELWOOD REPRÉSENTANT LA VITESSE DE DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN CBZ.....  | 104 |
| FIGURE 36 : COMPARAISON DES CONSTANTES DE VITESSE À 365 NM AVEC [CBZ] = 10 MG/L EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN UV100, ST01 ET PC500 (COMPOSÉS UNIQUEMENT D'ANATASE) .....  | 105 |
| FIGURE 37 : ÉVOLUTION DE LA CONSTANCE DE VITESSE DU PREMIER ORDRE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN PHOTOCATALYSEUR P25 ET P90 (COMPOSÉS DE DIFFÉRENTS RATIOS D'ANATASE ET DE RUTILE) .....   | 106 |
| FIGURE 38 : ÉVOLUTION DE LA CONSTANCE CINÉTIQUE DU P25 EN FONCTION DU PH INITIAL (RÉALISÉ AVEC [P25] = 1 G/L, [CBZ] = 10 MG/L, 60 MIN DE TRAITEMENT) .....   | 108 |
| FIGURE 39 : POURCENTAGES DE DÉGRADATION ET ÉVOLUTION DES CONSTANTES DE VITESSE EN FONCTION DU PH INITIAL (RÉALISÉ AVEC [P90] = 1,5 G/L[CBZ] = 10 MG/L, 60 MIN DE TRAITEMENT) .....   | 109 |
| FIGURE 40 : EFFET DE LA CONCENTRATION EN POLLUANT SUR LA DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION (PH 5, [P90] = 1,5 G/L) .....   | 111 |
| FIGURE 41 : INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN CBZ SUR LA CONSTANCE DE VITESSE APPARENTE DU PREMIER ORDRE....  | 112 |
| FIGURE 42 : INVERSE DE LA VITESSE DE RÉACTION INITIALE EN FONCTION DE L'INVERSE DE LA CONCENTRATION INITIALE EN CBZ.....   | 113 |
| FIGURE 43 : EFFET DE LA DISTANCE ET DE LA PUISSANCE SUR LA CONSTANCE DE VITESSE APPARENTE DU PREMIER ORDRE (PH 5, [P90] = 1,5 G/L ET [CBZ] = 10 MG/L ET 90 MIN DE TRAITEMENT).....   | 115 |
| FIGURE 44 : DROITE DE RÉGRESSION LINÉAIRE LIANT LES VALEURS PRÉDITES (EN ORDONNÉE) PAR LE MODÈLE ET CELLES DÉTERMINÉES EXPÉRIMENTALEMENT (EN ABCISSE) .....  | 120 |
| FIGURE 45 : CONTRIBUTION (%) DES PARAMÈTRES ET DE LEURS INTERACTIONS SUR LA RÉPONSE « Y ».....   | 121 |
| FIGURE 46 : COMPARAISON DE LA DÉGRADATION DE LA CBZ À TRAVERS LA VARIATION DES DEUX PARAMÈTRES À PH 5 ET AVEC 1,14 G/L DE P90. EN ORDONNEE EST PRESENTE LE TEMPS ET EN ABCISSE LA CONCENTRATION EN CBZ.....  | 126 |
| FIGURE 47 : COMPARAISON ENTRE LES RÉPONSES PRÉDITES PAR LE MODÈLE (ORDONNÉE) ET CELLES OBTENUES EXPÉRIMENTALEMENT (ABCISSE) EN POURCENTAGE DE DÉGRADATION. ....  | 127 |
| TABLEAU 48 : VALEURS OPTIMALES DÉTERMINÉES PAR LE LOGICIEL DESIGN EXPERT® 7.....   | 127 |
| FIGURE 49 : POURCENTAGES DE DÉGRADATION DE LA CBZ EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN P90 (1 À 1,30 G/L), PRÉSENTÉE EN ABCISSE ET DU TEMPS D'IRRADIATION (75 MIN À 90 MIN), PRÉSENTÉ EN ORDONNÉE (EN CONDITIONS OPTIMALES : PH 5 ET [CBZ] = 10 MG/L). ....    | 129 |

|   |     |
|---|-----|
| FIGURE 50 : SCHEMA PROPOSE DE LA DEGRADATION PHOTO-CATALYTIQUE DE LA CBZ EN FONCTION DES DIFFERENTES MASSES DETECTEES AU MS, DANS LES CONDITIONS OPTIMALES ([CBZ] = 20 MG/L,PH=5, [P90] = 1,14 G/L) .....   | 131 |
| FIGURE 51 : COMPARAISON DES CYCLES D'UTILISATION DU P90 POUR LA DEGRADATION DE LA CBZ (PH 5, [CBZ]=10 MG/L, [P90] = 1,14 G/L) .....   | 132 |
| FIGURE 52: COMPARAISON DES DIFFERENTS CYCLES D'UTILISATION ET DES DIVERSES METHODES DE REGENERATION DU PHOTOCATALYSEUR .....  | 133 |
| FIGURE 53 : COMPARAISON DES ESSAIS EFFECTUÉS AVEC LE SIMULATEUR SOLAIRE À DIFFÉRENTES INTENSITÉS (PHOTOCATALYSE : PC ET PHOTOLYSE : DP) ET CEUX RÉALISÉS AVEC LE RÉACTEUR PHOTOCATALYTIQUE UTILISANT LES LAMPES MONOCHROMATIQUES À 365 NM (PH 5, [P90] = 1,14 G/L, [CBZ] = 10 MG/L) ..... | 135 |
| FIGURE 54 : ÉVOLUTION DE LA CONCENTRATION EN RNO [MG/L] EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION [MIN] .....  | 137 |
| FIGURE 55 : DÉTERMINATION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE PAR RÉGRESSION LINÉAIRE.....  | 137 |
| FIGURE 56 : CONCENTRATION D'ESPÈCES RÉACTIVES OXYDANTES [MMOL/L] EN FONCTION DU TEMPS D'IRRADIATION [MIN].  | 138 |
| FIGURE 57:EFFET DES CATIONS METALLIQUES ET DE LEUR CONCENTRATION SUR LA DEGRADATION DE LA CBZ ([CBZ] = 10 MG/L , PH 5, [P90] = 1,14 G/L, 90 MIN D'IRRADIATION) .....  | 139 |
| FIGURE 58 : SCHÉMATISATION DES BANDES DE CONDUCTION ET DES BANDES DE VALENCE DANS LE TiO <sub>2</sub> À PH 7 AVEC LE POTENTIEL STANDARD DE RÉDUCTION DES CHARGES PHOTOGÉNÉRÉES (H <sup>+</sup> ET E <sup>-</sup> ) ET DE CERTAINS MÉTAUX. ....  | 141 |
| FIGURE 59:DEGRADATION DE LA CBZ [%] EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN CUIVRE ([CBZ] = 10 MG/L, PH 5, [P90] = 1,14 G/L, 60 MIN D'IRRADIATION).....  | 142 |
| FIGURE 60 : ÉVOLUTION DE LA CONSTANTE CINÉTIQUE EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE EN CUIVRE ([CBZ] = 10 MG/L, PH 5, [P90] = 1,14 G/L, 60 MIN D'IRRADIATION). ....  | 143 |
| FIGURE 61 : COMPARAISON DE LA PHOTOLYSE (DP), DE L'ADSORPTION (AD) ET DE LA PHOTOCATALYSE (PC) EN PRÉSENCE DE CUIVRE ET SANS CUIVRE.....  | 144 |
| FIGURE 62 : POURCENTAGES DE DÉGRADATION DE LA CBZ APRÈS 60 MIN D'IRRADIATION EN CONDITIONS OPTIMALES ([P90] = 1,14 G/L ET PH 5, [CBZ]=10 MG/L) EN ABSENCE ET EN PRÉSENCE DE SULFATE ET DE NITRATE.....  | 147 |
| FIGURE 63 : POURCENTAGES DE DÉGRADATION DE LA CBZ ET CONSTANTE APPARENTE DU PREMIER ORDRE (K <sub>APP</sub> ) EN FONCTION DE LA CONCENTRATION EN IONS SULFATE (DONNÉES PRISES À 60 MIN DE DÉGRADATION AVEC [CBZ] = 10 MG/L, [P90] = 1,14 G/L ET PH 5).....                                | 149 |
| FIGURE 64 : POURCENTAGE D'ABATTEMENT DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT), DE LA CBZ, DE LA TURBIDITÉ ET DE LA COULEUR VRAIE. POURCENTAGES DÉTERMINÉS PAR RAPPORT À LA CARACTÉRISATION INITIALE (EFFLUENT BRUT) .....   | 152 |
| FIGURE 65 : COMPARAISON DES SPECTRES D'ABSORPTION DE DÉGRADATION PHOTOCATALYTIQUE EN PRÉSENCE ET EN ABSENCE DE CUIVRE (À 0 MIN APRÈS L'ADSORPTION ET À 90 MIN D'IRRADIATION) .....  | 175 |
| FIGURE 66 : SCAN MOYEN DU CHROMATOGRAPHE DE MASSES (MS) (ÉCHANTILLON À 0 MIN) .....   | 176 |
| FIGURE 67 : SCAN MOYEN DU CHROMATOGRAPHE DE MASSES (MS) (ÉCHANTILLON À 45 MIN) .....  | 177 |
| FIGURE 68 : SCAN MOYEN DU CHROMATOGRAPHE DE MASSES (MS) (ÉCHANTILLON À 90 MIN) .....  | 178 |

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AD : Adsorption

CBZ : Carbamazépine

CLOF : Acide clofibrigue

COT : Carbone organique total

DICL : Diclofénac

DP : Photolyse

E2 : 17- $\beta$ -Estradiol

EE2 : 17- $\alpha$ -éthynylestradiol

EORs : Espèces oxydantes réactives

EPA : Agence environnementale américaine (*Environmental Protection Agency*)

IBU : Ibuprofène

LC/MS/MS : Chromatographie en phase liquide couplé à la spectrométrie de masse

LH : Langmuir-Hinshelwood

MDDELCC : Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les changements climatiques

MS : Spectromètre de masse

PC : Photocatalyse

PCC : Plan Central Composite

PF : Plan factoriel

PPCP : Produits pharmaceutiques et de soins personnels

POA : Procédés d'oxydation avancée

ROX : Roxithromycine

SMX : Sulfaméthoxazole

UV : Rayons ultraviolets



# 1 INTRODUCTION

À l'ère d'une industrialisation grandissante et en perpétuelle évolution technique, des nouveaux produits font chaque jour leur entrée sur le marché. L'industrie pharmaceutique est un exemple de ces industries, qui est en constant développement de nouvelles molécules afin de répondre à la demande croissante des patients et consommateurs. Il existe une très grande diversité de médicaments, consommés par la population, à différentes fréquences, et ce, particulièrement dans les pays développés. Par conséquent, devant cette importante utilisation de produits pharmaceutiques par la population, il peut être suspecté que ces composés puissent être relâchés dans l'environnement là où une activité anthropique est présente. En effet, les composés pharmaceutiques peuvent être relâchés dans l'environnement à travers trois différentes routes : (i) par le déversement des eaux usées, (ii) par les sites d'enfouissement sanitaire et (iii) par l'usage agricole via l'excrétion des médicaments par les animaux. Le rejet des eaux usées constitue la principale voie d'entrée des produits pharmaceutiques dans l'environnement. En effet, les eaux usées peuvent être contaminées par les composés pharmaceutiques à cause de l'excrétion par le corps du composé à un certain pourcentage, via l'élimination dans les toilettes. Ces eaux usées contaminées sont amenées par le réseau d'assainissement aux stations d'épuration où ces effluents seront traités avant d'être rejetés dans le milieu récepteur. Cependant, le volume et la diversité des composés retrouvés sur le marché complexifient l'efficacité du traitement. En effet, certaines de ces molécules sont susceptibles, à cause de leurs caractéristiques physico-chimiques de passer à travers les différentes étapes de la filière de traitement d'épuration. Ces composés seront ainsi rejetés, dans l'environnement, à l'état de trace via les effluents.

Un de ces polluants persistants, classé comme anticonvulsant et antiépileptique, est la carbamazépine (CBZ). Celle-ci est couramment retrouvée dans les effluents des usines d'épuration, dans les eaux de surface ou souterraines. Ce composé a été détecté dans plusieurs pays à des concentrations de l'ordre du nanogramme par litre ou du microgramme par litre (Thomas Heberer, 2002b, Jos *et al.*, 2003, C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003, Thomas A. Ternes, 1998). Ce contaminant est notamment retrouvé dans les eaux de surface en Europe, en Amérique du Nord et du Sud, au Japon et en Corée du Sud (Zhang *et al.*, 2008). De nombreuses études ont été effectuées sur la récalcitrance de cette molécule et rendent compte d'un enlèvement inférieur à 10 % (Zhang *et al.*, 2008). Son omniprésence est notamment due à sa faible biodégradabilité et sa faible adsorption sur les

boies d'épuration. Ainsi, pour ces raisons, cet antiépileptique a été proposé comme indicateur de contamination anthropique dans les eaux (Clara *et al.*, 2004).

Par conséquent, face à ces problèmes environnementaux, de nouveaux procédés de traitement doivent être mis en place afin d'empêcher toute contamination supplémentaire des milieux aquatiques. Les procédés d'oxydation avancée ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) représentent une alternative intéressante. En effet, ceux-ci permettent de minéraliser ce médicament grâce à la création *in-situ* de radicaux, notamment les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ces derniers sont des espèces très réactives, capables d'attaquer la plupart des composés organiques avec des constantes de vitesse de l'ordre de  $10^{-6} - 10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$  (Andreozzi *et al.*, 1999).

La photocatalyse est un procédé d'oxydation avancée (POA) qui combine les radiations lumineuses avec un photocatalyseur (généralement à base de  $\text{TiO}_2$ ). Le principe de l'oxydation photocatalytique est basé sur l'absorption des photons par le photocatalyseur et la séparation des charges qui en découlent. En effet, l'énergie apportée par les photons permet le déplacement des électrons de la bande de valence à la bande de conduction, générant ainsi une séparation des charges (excès d'électrons dans la bande de conduction et un déficit dans la bande de valence «  $h^+$  »). Dans ces conditions, il peut y avoir oxydation directe du polluant grâce aux trous «  $h^+$  » ou oxydation indirecte via la formation de radicaux libres. Ces radicaux libres sont capables de dégrader le polluant, d'une façon non spécifique.

Ce procédé a démontré son efficacité pour le traitement des polluants récalcitrants, à l'échelle laboratoire. Ainsi, des recherches supplémentaires et un approfondissement sont nécessaires, afin d'en faire peut-être une solution concrète aux problèmes des polluants réfractaires. C'est dans cette optique d'avancement scientifique que tente de s'inscrire ces travaux de maîtrise, visant principalement à optimiser et à valider sur des effluents secondaires le traitement de la carbamazépine par photocatalyse hétérogène.

Dans ce contexte, et afin de répondre à cet objectif, le présent mémoire se décomposera en plusieurs chapitres. Le premier chapitre s'intéresse à la problématique globale des résidus médicamenteux, le deuxième chapitre traite de la présence de la carbamazépine dans l'environnement tandis que le troisième chapitre porte sur l'élimination de ce composé par les procédés d'oxydation avancée. Le quatrième chapitre présente les hypothèses et les objectifs particuliers à cette étude. Le cinquième chapitre expose la méthodologie utilisée lors de ces travaux et le sixième présente les résultats et les interprétations qui en découlent. Enfin, les points importants de ce mémoire sont présentés dans la conclusion.

## 2 LA PROBLÉMATIQUE DES RÉSIDUS MÉDICAMENTEUX

### 2.1 Présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux

#### 2.1.1 Situation à travers le monde

Aux États-Unis, plus de 3000 produits pharmaceutiques sont, en ce moment, approuvés à des usages médicaux (Benotti *et al.*, 2009). Des études récentes ont rapporté la présence de 80 – 100 produits pharmaceutiques appartenant à diverses classes d'effet (anti-inflammatoires, bêtabloquants, antiépileptiques, régulateurs de lipides, antibiotiques, etc.) ainsi que certains de leurs métabolites, et ce, dans différents compartiments aquatiques et dans de nombreux pays (Fent *et al.*, 2006). Ternes (1998) a démontré la présence de 32 médicaments dans les effluents et les eaux de surface en Allemagne (Thomas A. Ternes, 1998) (Fent *et al.*, 2006). Aux États-Unis, Kolpin *et al.*, (2002) ont montré qu'au moins un contaminant organique, provenant du rejet des effluents, a été trouvé dans 80% des 139 ruisseaux et rivières échantillonnés. Ceci indique ainsi qu'uniquement 20% des lieux échantillonnés sont exempts de contamination provenant des effluents (Kolpin *et al.*, 2002). Par ailleurs, certaines études ont aussi révélé la contamination de l'eau du robinet par les produits pharmaceutiques. Par exemple, Leung *et al.*, (2013) ont échantillonné l'eau du robinet provenant de 13 villes en Chine afin de pouvoir y détecter la présence de 32 résidus médicamenteux. Au moins un de ces composés a été décelé dans 89% des échantillons, indiquant une importante contamination à l'échelle des nanogrammes/Litre (Leung *et al.*, 2013). Ainsi, la présence de composés pharmaceutiques à l'état de trace dans l'environnement est devenue une problématique de ces dernières années (Union Européenne, 2008). C'est pour cette raison que ce problème intéresse désormais le grand public, au-delà de la communauté scientifique. Par exemple, l'Organisation mondiale de la santé a publié en 2012, un rapport visant à déterminer les effets potentiels sur l'Homme, à travers la consommation d'eau potable contaminée à l'état de trace par des résidus médicamenteux (World Health Organization, 2013). L'Union Européenne semble également concernée par cette problématique. Par conséquent, plusieurs projets européens accessibles au public, combinant les expertises de divers chercheurs européens, ont été réalisés au cours des dernières années. Le projet KNAPPE (*Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Product in Environmental Waters*), publié en 2008, a permis d'établir l'état des connaissances ainsi que d'identifier les lacunes sur cette problématique (Union Européenne, 2008). Deuxièmement, le projet POSEIDON (*Assessment of Technologies for the removal of*

*pharmaceuticals and Personal Care product in Sewage and Drinking Water Facilities to improve the indirect Potable Water Reuse*) a permis d'évaluer si la consommation et la réutilisation d'eaux ayant été en contact avec des effluents municipaux potentiellement contaminés par des PPCP (produits pharmaceutiques et produits de soins personnels) comportaient un risque pour la santé humaine. Le tableau 1 présente certains résultats du projet POSEIDON.

**Tableau 1 : Médianes (maximums) des concentrations retrouvées en Allemagne, Autriche, Pologne, Espagne, France et en Suisse dans les eaux de surface (rivières) [µg/L]. Ces valeurs ont été établies grâce au projet POSEIDON. Adapté de (Union Européenne, 2004)**

| Composés           | Allemagne       | Autriche         | Espagne | France           | Suisse      | Finlande         |
|--------------------|-----------------|------------------|---------|------------------|-------------|------------------|
| <b>Diclofénac</b>  | 0,15<br>(1,20)  | 0,020<br>(0,064) | n.a     | 0,018<br>(0,041) | 0,020-0,150 | 0,015<br>(0,040) |
| <b>Ibuprofène</b>  | 0,070<br>(0,53) | n.d              | n.a     | 0,023<br>(0,120) | nd-0,150    | 0,010<br>(0,065) |
| <b>Bézafibrate</b> | 0,350<br>(3,1)  | 0,020<br>(0,160) | n.a     | 0,102<br>(0,430) | n.a         | 0,005<br>(0,025) |

n.d. non détectable / n.a. non disponible

Le tableau 1 permet de noter qu'une contamination des eaux de surface par le diclofénac, l'ibuprofène et le bézafibrate a dans la plupart des cas été observée. Les concentrations maximales ont été décelées en Allemagne et les concentrations minimales ont été observées en Finlande pour ces composés.

La figure suivante présente les valeurs médianes, moyennes et maximales des concentrations retrouvées dans plus d'une dizaine d'études pour plusieurs produits pharmaceutiques (sauf la caféine) appartenant à différentes classes de médicaments.



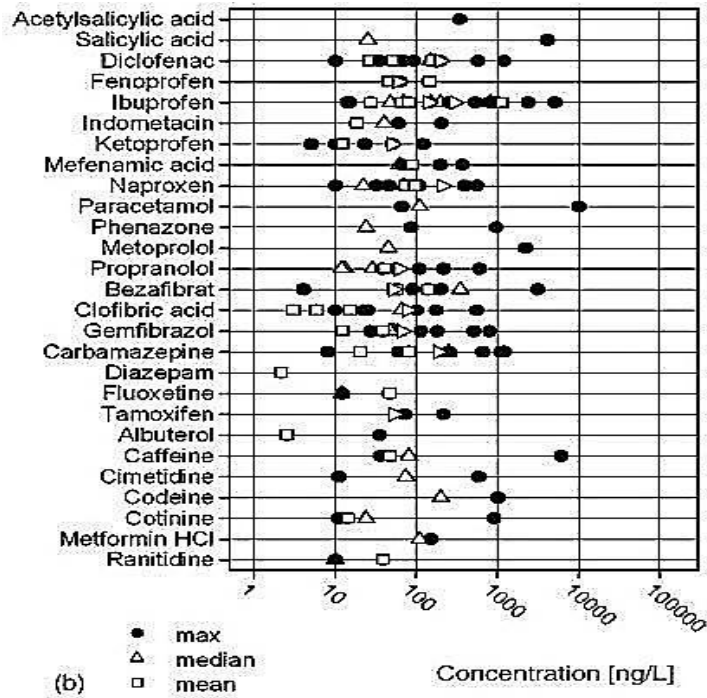


Figure 1 : Concentrations moyennes, médianes et maximales retrouvées dans les eaux de surface. Cette figure a été réalisée en fonction de plus d'une dizaine d'études provenant de la littérature (Fent et al., 2006)

Cette figure permet de mettre en valeur la différence quant aux concentrations détectées par les diverses études dans les eaux de surface, parfois presque d'un facteur 1000. En effet, la contamination des eaux par les produits pharmaceutiques peut dépendre d'une multitude de facteurs tels que l'importance de la consommation de ces composés, de la distance séparant l'échantillonnage d'un déversement d'effluent, de l'efficacité du traitement d'assainissement à éliminer les polluants, des conditions physico-chimiques environnementales, etc. En outre, la caféine est fréquemment rencontrée, et ce, dans de nombreux pays. Par exemple, Kolpin et al, (2002) ont déterminé que la caféine était présente entre 61,9 à 70,6 % dans les 139 rivières échantillonnées aux États-Unis, à des concentrations inférieures aux µg/L. Étant donné qu'une multitude d'études font état de la contamination des eaux (effluents, eaux de surface, eaux souterraines) par les résidus pharmaceutiques, et ce, dans de nombreux pays sur plusieurs continents, une discussion plus exhaustive sera effectuée dans les sections suivantes.

### 2.1.2 Situation au Canada

Au Québec, un suivi a été effectué par le MDDELCC (Ministère du Développement Durable, Environnement et Lutte contre les changements climatiques) afin de documenter la présence de

produits pharmaceutiques, d'hormones et de soins personnels dans les eaux usées ainsi que dans les réseaux d'eau potable pour la période de 2003-2009. Cette étude s'inscrit dans le programme de surveillance sur la qualité de l'eau potable et présente les résultats d'analyse de suivi de 13 stations de production d'eau potable et dix stations d'assainissement. Dans cette étude, 33 produits et de soins personnels ainsi que six hormones ont été analysés. Le tableau 2 ci-dessous présente les substances les plus communément retrouvées dans les eaux de surface, selon l'étude du MDDELCC. Les comparaisons entre les concentrations maximales retrouvées ont été effectuées avec quatre études canadiennes récentes (C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003) (Brun *et al.*, 2006) (Lissemore *et al.*, 2006, Sosiak *et al.*, 2005).

**Tableau 2 : Comparaison des résultats obtenus entre la présente étude de MDDELCC et les autres études réalisés sur la présence de substances pharmaceutiques dans les eaux de surface (approvisionnement d'eau pour les usines de production d'eau potable) (MDDELCC, Suivi 2008-2009)**

| Substance détectée dans plus de 10% des échantillons d'eau de surface (fréquence de détection) | Fréquence de détection de la substance dans les autres études [%]<br><i>(C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003) (Brun et al., 2006) (Lissemore et al., 2006) (Sosiak et al., 2005)</i> | Concentration maximale dans la présente étude [µg/L] | Gamme des concentrations maximales dans les autres études [µg/L]<br><i>(C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003) (Brun et al., 2006) (Lissemore et al., 2006) (Sosiak et al., 2005)</i> |
|--|--|--|---|
| <b>17-β-Estradiol (30%)</b>  | 0  | 0,017  | < 0,003   |
| <b>Acétaminophène (22%)</b>  | 19   | 2,1  | 3,6   |
| <b>Acide salicylique (16%)</b>   | 25   | 2,3  | 17  |

|                         |        |       |               |
|-------------------------|--------|-------|---------------|
| <b>Caféine (56%)</b>    | 100    | 0,720 | 0,466         |
| <b>Ibuprofène (56%)</b> | 0 – 40 | 0,076 | < 0,030 – 6,4 |
| <b>Naproxène (38%)</b>  | 0 – 69 | 0,155 | < 0,125 – 4,5 |

À travers ce tableau, il est possible d'observer que des différences peuvent être observées pour toutes les fréquences de détection entre les quatre études canadiennes et cette étude provinciale. Cependant, pour les concentrations maximales, le même ordre de grandeur a été obtenu pour chaque composé. Certains composés tels l'acétaminophène et l'acide salicylique sont présents dans les eaux de surface, à des concentrations plus importantes que d'autres molécules (2,1 et 2,3 µg/L). Par ailleurs, la caféine semble plus présente, mais en moins grande concentration dans les eaux. Le tableau ci-dessous présente quelques autres résultats de cette étude du MDDELCC, montrant les concentrations maximales observées dans les effluents, dans les eaux brutes des stations de production d'eau potable et pour celles traitées destinées à la consommation humaine.

**Tableau 3 : Suivi des concentrations maximales pour plusieurs produits pharmaceutiques et quelques hormones (MDDELCC, Suivi 2008-2009)**

| Substance       | Concentrations maximales [µg/L] |                          |                            |
|-----------------|---------------------------------|--------------------------|----------------------------|
|                 | Eaux usées                      | Eaux brutes <sup>a</sup> | Eaux traitées <sup>b</sup> |
| <b>Hormones</b> | <b>N = 47</b>                   | <b>N = 56</b>            | <b>N = 56</b>              |
| Estrone         | 0,130                           | 0,002                    | <0,00005                   |
| 17β- Estradiol  | 0,071                           | 0,017                    | 0,006                      |
| Testostérone    | 0,098                           | <0,004                   | <0,004                     |
| Estriol         | 0,330                           | <0,002                   | <0,002                     |

| <b>Produits pharmaceutiques</b> | <b>N = 23</b> | <b>N = 32</b> | <b>N = 32</b> |
|---------------------------------|---------------|---------------|---------------|
| Acétaminophène                  | 36            | 2,1           | <0,010        |
| Ibuprofène                      | 5,94          | 0,076         | 0,075         |
| Acide salicylique               | 15,30         | 2,30          | 0,068         |
| Naproxène                       | 36,80         | 0,155         | <0,011        |
| Sulfaméthoxazole                | 0,200         | 0,012         | <0,005        |

a : Eaux brutes alimentant des stations de production d'eau potable, b : Eaux traitées destinées à la consommation humaine

Ce tableau permet de mettre en valeur la contamination de l'eau potable en produits pharmaceutiques, malgré les traitements de potabilisation. Selon le suivi du MDDELCC dans les eaux usées, les composés présentant des valeurs supérieures à 1 µg/L sont l'acétaminophène, l'ibuprofène, l'acide salicylique et le naproxène. Ainsi, ceci pourrait en partie expliquer les concentrations relativement importantes d'acétaminophène et d'acide salicylique (2,1 et 2,3 µg/L) mesurées dans les eaux brutes alimentant les usines de production d'eau potable. Par ailleurs, il est possible de remarquer qu'il existe une contamination en micropolluants dans l'eau traitée. L'ibuprofène et l'acide salicylique ont été mesurés (0,075 et 0,068 µg/L, respectivement) dans les eaux traitées destinées à la consommation humaine.

### 2.1.3 Législation à travers le monde et au Canada

Aux États-Unis, l'Agence de protection de l'environnement (EPA) a établi des normes pour plus de 90 contaminants dans l'eau destinée à la consommation humaine. Par ailleurs, le *Safe Drinking Act* prévoit des recherches constantes, afin de déterminer des contaminants potentiels, non régulés, mais qui pourraient l'être si suffisamment de preuves scientifiques sont apportées. Cette liste CCL (*Contaminant candidate list*) est publiée périodiquement et au moins cinq contaminants y sont ajoutés. La liste CCL-3 inclut désormais un médicament (érythromycine), la nitroglycérine et neuf hormones naturelles et synthétiques (17α-estradiol, 17β-estradiol, 17-α-éthynylestradiol, équilénine, estriol, estrone, mestranol et noréthindrone) (Richardson *et al.*, 2011). Par ailleurs, aux États-Unis, la FDA (*Federal Food Administration*) a émis une directive quant à une évaluation environnementale d'un produit pharmaceutique commercialisé si celui-ci

est susceptible de se retrouver dans l'environnement à une concentration supérieure à 1 µg/L (FDA - CDER, 1998).

Au Canada, depuis 2001, les substances nouvelles devant être commercialisées au Canada et qui sont réglementées par la loi canadienne sur les aliments et drogues, sont soumises au règlement sur les substances nouvelles. Ce dernier règlement s'insère dans la *loi canadienne sur la protection de l'environnement* (Santé Canada, 2014). Cette dernière exige une évaluation environnementale pour les nouveaux produits pharmaceutiques, les additifs alimentaires, produits de santé naturels, médicaments vétérinaires, cosmétiques, les thérapies biologiques et génétiques via le règlement sur les renseignements sur les substances nouvelles (Roger Breton *et al.*, 2003).

Au Québec, le *règlement sur la qualité de l'eau potable* (RQEP) est en vigueur depuis juin 2001, plusieurs fois modifié en 2002, 2004, 2005, 2008 et en 2012 a établi des normes et des contrôles en matière de qualité d'eau. Ce règlement, s'inscrivant dans la *loi sur la qualité de l'environnement*, s'applique à tout réseau desservant plus de 20 personnes. Un contrôle physico-chimique est obligatoire consistant à mesurer dans le réseau de distribution, 19 substances inorganiques et 42 substances organiques. Les fréquences et lieux d'échantillonnage, les paramètres analysés ainsi que le nombre minimal d'échantillons, pour les polluants organiques et inorganiques, sont en fonction du réseau de distribution et donc de la population desservie (Blais, 2013). Suite au rapport de suivi des PPCP (produits de soins personnels et composés pharmaceutiques) entre 2003-2009 (MDDELCC, Suivi 2008-2009), aucune recommandation n'a été faite quant à la mise en place de traitements avancés spécifiques pour les stations de production d'eau potable. Par ailleurs, dans ce rapport, il est mentionné qu'il n'est pas prévu d'ajouter des normes supplémentaires relativement aux contaminants émergents dans le *règlement sur la qualité de l'eau potable*.

Dans l'ensemble de la législation européenne visant à protéger l'environnement comprenant la directive-cadre sur l'eau (2000/60/EC), la directive sur l'eau de consommation (98/83/EC), la directive sur l'eau de baignade (2006/7/EC), la directive sur l'eau souterraine (2006/118/EC) et la directive sur le traitement des eaux urbaines usées résiduelles, aucun produit pharmaceutique n'est inclus dans la liste des substances prioritaires à contrôler (Union Européenne, 2008). Cependant, en 2013, trois nouvelles substances pharmaceutiques ont été ajoutées, non pas à cette liste de polluants à surveiller, mais à la «liste de surveillance». Ces deux hormones et cet anti-inflammatoire soit le 17-β-estradiol (E2), le 17-α-éthynylestradiol et le diclofénac (EE2) vont ainsi être surveillés sur des bases fréquentes afin de potentiellement

pouvoir éventuellement être ajoutés dans le futur à cette liste des substances prioritaires à contrôler.

## 2.2 Provenance des résidus médicamenteux dans les eaux

### 2.2.1 Cause de la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux

La présence de produits pharmaceutiques a été suspectée dans les eaux depuis plus de 20 ans. Cependant, cette contamination a pu être identifiée et quantifiée depuis dix ans en raison de l'évolution des techniques analytiques, qui permettent désormais de quantifier des concentrations de l'ordre du microgramme par litre ou du nanogramme par litre (Kleywegt *et al.*, 2007). La présence de ces résidus médicamenteux provient de plusieurs voies distinctes. La figure ci-dessous présente ces multiples chemins interconnectés par lesquels, la contamination des eaux est susceptible de se produire.

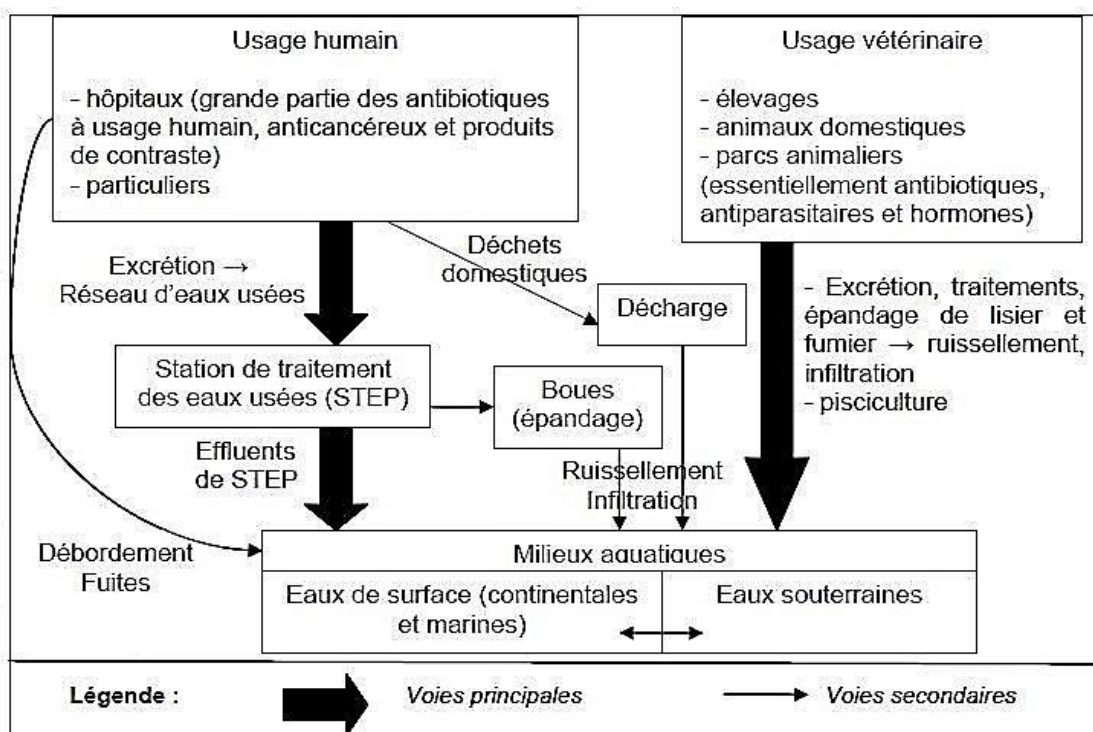


Figure 2 : Schématisation du cycle de vie des médicaments de la consommation au déversement dans le milieu récepteur (Bocaly, 2010)

Le marché pharmaceutique est en constant développement, et ce, dans les pays développés et émergents (IMS Health, 2011). Ainsi, la consommation de produits pharmaceutiques par la population s'accroît, entraînant la présence de résidus pharmaceutiques dans les eaux.

La principale entrée des médicaments à usage humain dans l'environnement est par le déversement des effluents des usines d'épuration dans les eaux de surface (Caliman *et al.*, 2009). En effet, les affluents municipaux reçoivent les eaux usées provenant des résidences connectées, des hôpitaux et des industries (celles-ci doivent respecter des normes de déversement).

Concernant les affluents provenant des hôpitaux et des maisons connectées à des réseaux d'égouts municipaux, l'entrée de médicaments dans les eaux est due à l'excrétion de ces composés par les individus. En effet, lorsqu'une personne ingère un médicament, celui-ci peut être métabolisé par le corps ou rester sous une forme inchangée. Il est à noter que, dans certains cas, le principe actif, n'est pas le médicament lui-même, mais un composé dérivé provenant de la transformation par le corps. Par exemple, le clofibrate est un agent hypolipémiant couramment prescrit qui est pharmacologiquement inactif. Cependant c'est l'acide clofibrigue, le métabolite qui permet de créer l'effet curatif recherché (Daughton *et al.*, 1999). Lorsqu'il y a métabolisation par le corps, des nouvelles molécules dérivées, appelées métabolites, seront alors excrétées et par conséquent rejetées dans le réseau municipal d'assainissement. La transformation de la molécule mère dépend principalement de sa configuration chimique ainsi que de son mode d'action (Bound *et al.*, 2005). Par exemple, l'ibuprofène sera excrété à hauteur de 10% tandis que l'aténolol le sera à un pourcentage de 90% (Bound *et al.*, 2005). Ces différents rendements de métabolisation vont influencer les concentrations relatives de chacun de ses composés ainsi que de leurs métabolites dans les eaux.

Parallèlement à la consommation de médicaments, le rejet des médicaments non utilisés dans les poubelles, l'évier ou les toilettes contribue secondement à la présence de produits pharmaceutiques dans les eaux. Cette entrée inopportune dans l'environnement dépend notamment, des bonnes ou mauvaises habitudes des patients et de l'efficacité des médecins à prescrire la quantité adéquate de médicament (Bound *et al.*, 2005). Aux États-Unis, une enquête a été effectuée auprès de 500 consommateurs permettant de mieux évaluer les habitudes de consommation de la population. Ce sondage révèle que 1,4% des gens interrogés retournaient les médicaments non utilisés à la pharmacie, 54% les jetaient et 35,4% s'en débarrassaient via les toilettes ou l'évier (Kuspis *et al.*, 1996). Par ailleurs, une étude similaire

réalisée en Angleterre a montré que 63,2 % des personnes interrogées jetaient leurs médicaments à la poubelle, 21,8 % les ramenaient à la pharmacie et 11,5 % s'en débarrassaient dans les toilettes ou l'évier. Un faible pourcentage d'individus les acheminait directement aux sites d'enfouissement municipaux (Bound *et al.*, 2005). Ce rejet de produits pharmaceutiques par la population dans l'évier, les toilettes et la poubelle contribue ainsi fortement à augmenter la quantité de médicaments acheminés aux usines d'épuration.

Les médicaments jetés dans la poubelle et acheminés aux sites d'enfouissement sanitaire peuvent être aussi une source non négligeable de résidus médicamenteux. Puisque certains sites d'enfouissement sanitaires ne possèdent pas toutes les mesures de protection adéquates, telles que des collectes de lixiviats et des barrières de protection, il y a un danger d'infiltration dans le sol des composés pharmaceutiques. Il a été prouvé dans la littérature que les concentrations en médicaments pouvaient être de l'ordre des microgrammes par litre ou des nanogrammes par litre (Kummerer, 2004). Une étude de Schneider *et al.*, (2001), rapportée par Kummerer (2004), a étudié les concentrations de certains produits pharmaceutiques dans les lixiviats municipaux. Ces premiers auteurs ont détecté des concentrations maximales de 2,9 µg/L d'acide clofibrique, de 1,8 µg/L de diclofénac, de 20,7 µg/L d'ibuprofène, de 1,6 d'indométacine, de 2,1 µg/L de pentoxifylline et de 3,0 µg/L de primidone dans deux lixiviats de sites d'enfouissement municipal en Allemagne (Kummerer, 2004). Par ailleurs, cette étude a aussi montré que les analgésiques et les antirhumatiques (diclofénac, ibuprofène et paracétamol) sont les classes de médicaments les plus couramment rencontrés dans cette matrice (Kummerer, 2004). Ainsi, si les mesures de protection des sites d'enfouissement municipaux ne sont pas ou plus adéquates, une contamination des sols et des eaux souterraines par ces composés pharmaceutiques est à envisager. Par exemple, deux articles d'Eckel *et al.*, (1993) et d'Holm *et al.*, (1995) rapportés par Kummerer (2004), ont montré que la contamination de l'eau souterraine par ces lixiviats, parfois chargés par des médicaments, atteint des concentrations supérieures à quelques milligrammes par litre (Kummerer, 2004).

Une autre voie d'entrée dans l'environnement est par l'épandage des boues d'épuration à des fins agricoles. Celles-ci sont récoltées, traitées et peuvent être épandues, si celles-ci respectent certaines normes environnementales. Au Québec, les boues d'épuration municipales sont en majorité traitées par incinération. Ainsi, uniquement une faible partie de ces matières résiduelles fertilisantes (MRF) est valorisée à l'échelle de la province. Ces MRF sont classés selon trois critères soit les contaminants chimiques, les pathogènes et les odeurs. La décision quant à la valorisation ou non de ces boues, repose sur la teneur et la concentration de ces divers



contaminants. Cependant, le critère régulant les composés toxiques ne comprend l'analyse d'aucun résidu pharmaceutique (Blais, 2013). À cause de l'épandage de ces biosolides, certains composés sont ainsi susceptibles d'être présents sur les terres destinées à la production agricole. Par la suite, à la suite de la pluie et de la percolation, cette eau contaminée a ainsi le potentiel de rejoindre les nappes phréatiques.

La principale contamination des médicaments à usage animal est causée par l'excrétion des animaux (bovidés, volailles), la pisciculture et le ruissellement (Caliman *et al.*, 2009) (Richardson *et al.*, 2011). En effet, certains médicaments et stimulateurs de croissance sont utilisés dans ces élevages afin de prévenir les maladies et augmenter la taille des animaux (Richardson *et al.*, 2011). Ainsi, par l'excrétion de ces molécules et de leurs métabolites par les animaux, celles-ci peuvent être retenues par le sol, transportées par ruissellement jusqu'à l'eau de surface ou percolées à travers le sol, jusqu'à des nappes phréatiques. Contrairement à l'excrétion des médicaments à usage humain, ces composés sont directement excrétés à la surface du sol et ne peuvent donc être traités par une usine d'épuration. L'adsorption de ces composés sur le sol dépend principalement de leur caractère hydrophile ou hydrophobe, de la quantité et de la nature de la matière organique dans le sol (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013).

## **2.2.2 Composés récalcitrants**

Les composés pharmaceutiques les plus fréquemment retrouvés dans les effluents des usines de traitements des eaux sont des analgésiques, des anti-inflammatoires, des antibiotiques/biostatiques, des antiépileptiques, des régulateurs de lipides sanguins, des produits de contraste (rayons X), des agents cytostatiques et des contraceptifs oraux (Thomas Heberer, 2002a). Une variété de ces produits pharmaceutiques appartenant à chacune de ces classes a été détectée dans l'environnement.

Dans les pays étudiés, plus de 80 composés pharmaceutiques sont présents dans les effluents, les eaux de surface et les eaux souterraines (Thomas Heberer, 2002a). Il est aussi important de mentionner que pour un même composé, les concentrations déterminées pour divers compartiments aquatiques peuvent varier et sont dépendantes des procédés d'assainissement utilisés, des conditions environnementales, etc.

Les pourcentages d'élimination des composés pharmaceutiques, à travers leurs passages dans les usines d'épuration, varient grandement. Ces pourcentages de dégradation vont de 7% pour la carbamazépine (antiépileptique) à 96% pour le propranolol (bêta-bloquant pour le traitement

de l'hypertension). La plupart des pourcentages de dégradation avoisinent en moyenne les 60% (Daughton *et al.*, 1999). Cependant, il est important de rappeler que la disparition de la molécule peut se faire de plusieurs façons : (i) par dégradation en un composé de plus faible masse moléculaire (ii) par séquestration physique sur les solides (iii) en se conjuguant, mais pouvant être hydrolysée et revenir sous la forme initiale du composé. Ainsi, en suivant uniquement le composé, il n'est pas possible de conclure que ce composé a été totalement éliminé (Daughton *et al.*, 1999).

Afin d'effectuer une compilation la plus exhaustive possible, les résidus médicamenteux seront présentés selon leur classe d'effet physiologique. Considérant, le nombre important de résidus pharmaceutiques détectés dans les eaux, il sera ici présenté plusieurs composés posant un problème environnemental de par leur omniprésence dans les divers compartiments aquatiques. Pour chacune de ces classes de produits pharmaceutiques, les taux d'élimination de quelques composés sont présentés pour les systèmes de boues activées (o) et pour les réacteurs biologiques à membrane (x). La figure 3 suivante présente les différents taux d'élimination, retrouvés dans la littérature, pour quelques analgésiques et anti-inflammatoires.

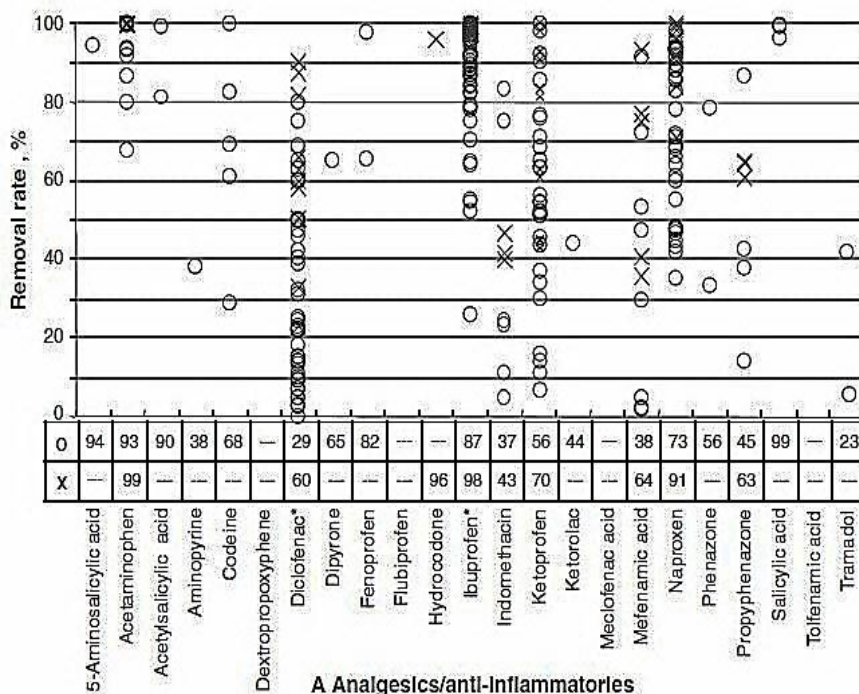


Figure 3: Taux d'élimination moyens en pourcentages (en abscisse) pour les boues activées (o) et les bioréacteurs à membrane (x) pour différents analgésiques et anti-inflammatoires compilés à travers la littérature (Verlicchi *et al.*, 2012). L'astérisque désigne les composés pour lesquels un taux d'élimination négatif a aussi été rencontré.

Ces composés à propriétés analgésiques et anti-inflammatoires sont fréquemment détectés dans les eaux (Fent *et al.*, 2006). Selon la figure 3, le taux d'élimination moyen le plus faible dans cette catégorie est le tramadol dans les boues activées avec 23 %. Le diclofénac est quant à lui aussi faiblement éliminé avec 29 % de dégradation. Les composés possédant au moins un de leurs pourcentages inférieurs à 10 % sont le diclofénac, l'indométacine, l'acide méfénamique, le kétoprofène et le tramadol (Verlicchi *et al.*, 2012). Il est cependant important de noter que les taux d'élimination varient grandement pour chaque composé, et ce, particulièrement pour le diclofénac et le kétoprofène. Selon Ziylan et Ince (2011) dans Verlicchi *et al.*, (2012), une meilleure dégradation de cette classe de composés est obtenue à des temps de rétention des matières solides plus longs et dans des réacteurs incluant des étapes de nitrification et dénitrification, à haute température. Le tableau 4 présente certains de ces anti-inflammatoires et analgésiques couramment identifiés dans les effluents de quelques pays.

**Tableau 4 : Concentrations moyennes, medians (a) ou maximales (b) détectées dans les affluents et effluents pour trois composés appartenant à la classe des analgésiques et anti-inflammatoires**

| Composés          | Concentration      | Concentration          | Pays         | Références                         |
|-------------------|--------------------|------------------------|--------------|------------------------------------|
|                   | affluent<br>[µg/L] | effluent<br>[µg/L]     |              |                                    |
| <b>Diclofénac</b> | 0,47-1,9           | 0,31-0,93              | Suisse       | (Buser <i>et al.</i> , 1998b)      |
|                   | 0,35 <sup>b</sup>  | 0,17-0,35 <sup>b</sup> | Finlande     | (Lindqvist <i>et al.</i> , 2005)   |
|                   | ----               | 0,33                   | France       | (Andreozzi <i>et al.</i> , 2003)   |
|                   | 0,426              | 0,345                  | Chine        | (G. H. Dai <i>et al.</i> , 2014)   |
|                   | 0,026              | 0,012                  | Espagne      | (Rosal <i>et al.</i> , 2010)       |
| <b>Ibuprofène</b> | 2,75               | 0,97                   | Espagne      | (Union Européene, 2004)            |
|                   | ----               | 0,05                   | Grèce        | (Andreozzi <i>et al.</i> , 2003)   |
|                   | ----               | 0,11                   | Italie       | (Andreozzi <i>et al.</i> , 2003)   |
|                   | ----               | 0,065                  | Corée du Sud | (Sang D. Kim <i>et al.</i> , 2007) |
|                   | 5 <sup>a</sup>     | 0,37 <sup>a</sup>      | Allemagne    | (Union Européene, 2004)            |
|                   | 2,687              | 0,135                  | Espagne      | (Rosal <i>et al.</i> , 2010)       |

|                  |      |          |              |                                    |
|------------------|------|----------|--------------|------------------------------------|
| <b>Naproxène</b> | ---- | 2,15     | Suède        | (Andreozzi <i>et al.</i> , 2003)   |
|                  | 0,6  | 0,1-0,54 | Brésil       | (Stumpf <i>et al.</i> , 1999)      |
|                  | ---- | 0,128    | Corée du Sud | (Sang D. Kim <i>et al.</i> , 2007) |

a : valeurs médianes, b : maximales pour les sites

Le diclofénac est un anti-inflammatoire est un médicament couramment consommé par la population, dans les pays industrialisés. Par exemple, en 2001, en Allemagne, ce produit pharmaceutique était le 16<sup>ème</sup> médicament le plus prescrit avec une quantité de 50 451 Kg (Huschek *et al.*, 2004). Le diclofénac a été identifié comme un des composés les plus présents dans le cycle de l'eau. Il a été détecté dans de nombreux pays dans les eaux usées à des concentrations dans la gamme du microgramme par litre et dans les eaux de surface à des concentrations plus faibles (Fent *et al.*, 2006). Dans le cadre d'une étude en Allemagne, Ternes (1998) a montré la présence de diclofénac dans les effluents à hauteur de 0,81 µg/L et dans les eaux de surface de 0,15 µg/L. En Corée du Sud, une concentration de 0,003 µg/L a été mesurée. En outre, aux États-Unis, la concentration médiane dans l'eau brute destinée à la consommation était de 1,1 ng/L. Néanmoins, après le traitement, celle-ci était sous la limite de détection de 0,25 µg/L (Benotti *et al.*, 2009).

L'ibuprofène est aussi un anti-inflammatoire et analgésique pouvant être pris sans prescription tel que l'acide acétylsalicylique. Étant donné que ces médicaments sont retrouvés en vente libre, leur consommation est très élevée par rapport à certains médicaments. Dans une étude aux États-Unis, effectuée sur 139 rivières, 9,5 % des eaux de surface échantillonnées comportaient des traces d'ibuprofène avec une médiane de 0,20 µg/L (Kolpin *et al.*, 2002). Par ailleurs, une étude anglaise réalisée dans le fleuve Tyne, a permis de mettre en évidence, la présence d'une concentration similaire de 0,297 µg/L (Roberts *et al.*, 2006). Par ailleurs, en Allemagne, Ternes (1998) a déterminé une concentration médiane 0,07 µg/L (Thomas A. Ternes, 1998). L'ibuprofène est ainsi omniprésent malgré son plus haut taux moyen de dégradation de 87% (figure 3) (Verlicchi *et al.*, 2012). Ceci pourrait être dû à son importante consommation par la population. Par ailleurs, lorsque l'ibuprofène est ingéré, celui-ci est principalement métabolisé en hydroxy-ibuprofène, carboxy-ibuprofène et en acide carboxy-hydratropique. Il a été observé dans la littérature que la molécule mère et le carboxy-ibuprofène sont facilement dégradés tandis que le l'hydroxy-ibuprofène est plus récalcitrant à la dégradation. En effet, ce dernier a été détecté, en Allemagne, dans 12 échantillons d'eaux de

surface différentes, à des concentrations plus élevées que la molécule mère et ses métabolites, avec une médiane de 0,34 µg/L comparativement à 0,02 µg/L (Thomas Heberer, 2002a).

Le naproxène est un anti-inflammatoire non stéroïdien couramment utilisé dans de nombreux pays et commercialisé entre autres sous le nom de Naprosyn (Daughton *et al.*, 1999). Il fait partie des 20 médicaments les plus consommés notamment en Autriche, en Australie, en Angleterre et en Suisse (Fent *et al.*, 2006). Au Japon, il a été estimé que la consommation par personne et par jour varie de 0,2 à 0,3 g/personne/jour (Norihide Nakada *et al.*, 2006) tandis qu'en Europe, cette consommation est d'un ordre plus élevée (Carballa *et al.*, 2004) (Lindqvist *et al.*, 2005). En outre, le pourcentage moyen de dégradation donné par Verlicchi et al, (2012) est de 73 % (figure 3). Ainsi, considérant que ce composé n'est pas totalement dégradé par les stations d'épuration, il pourrait être possible de le retrouver dans l'environnement. Par exemple, ce médicament a été détecté, à l'état de trace dans les eaux de surface, dans plusieurs pays (Joon-Woo Kim *et al.*, 2009, Thomas A. Ternes, 1998). Par ailleurs, aux États-Unis, dans l'eau brute destinée à la consommation, il a été décelé une concentration médiane de 0,90 ng/L. Cependant, dans l'eau potable traitée, la concentration était inférieure à la limite de détection de 0,50 ng/L (Benotti *et al.*, 2009). L'acide acétylsalicylique et le paracétamol sont aussi deux analgésiques couramment consommés par la population. Selon la figure 3, ces composés possèdent respectivement des taux moyens de dégradation de 90 et 93 %. Ainsi, les traitements d'assainissement conventionnels permettent d'enlever majoritairement l'acétaminophène (paracétamol). Cependant, malgré cette bonne élimination, ce médicament a été retrouvé à une valeur médiane de 0,11 µg/L dans plus de 24 % des cours d'eau américains analysés (Kolpin *et al.*, 2002). Ceci pourrait être causé par leur consommation importante par la population.

Par ailleurs, des composés appartenant aux régulateurs de lipides sanguins ont aussi été détectés dans les eaux. La figure 4 suivante présente quelques-uns de ces composés ainsi que les médicaments à usage psychiatrique, communément retrouvés dans les effluents.

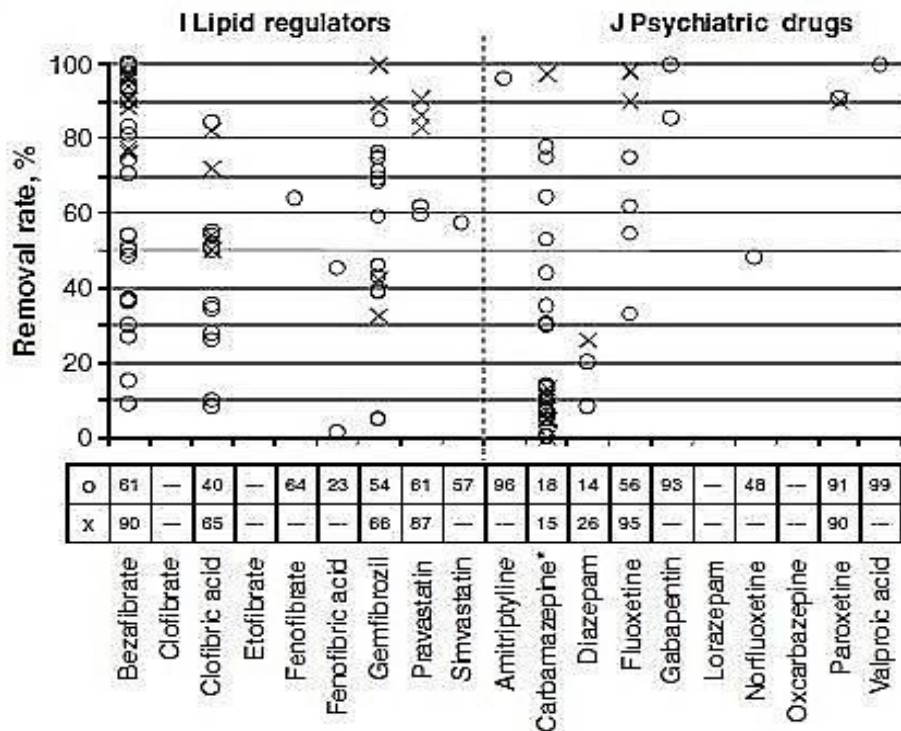


Figure 4 : Taux moyens d'élimination en pourcentages (en abscisse) pour les boues activées (o) et les bioréacteurs à membrane (x) pour différents médicaments régulateurs de lipides et à usage psychiatrique compilés à travers la littérature (Verlicchi *et al.*, 2012). L'astérisque désigne les composés pour lesquels un taux d'élimination négatif a été rencontré.

L'analyse de la figure 4 permet de constater que les régulateurs de lipides sanguins sont faiblement enlevés par les boues activées. L'acide fénofibrique est le composé présentant le plus faible taux d'élimination (23 %). En outre, il peut être observé qu'aucune dégradation n'est supérieure à 64 %. L'acide clofibrrique et le bésafibrate possèdent des pourcentages moyens de dégradation de 40 et 61 %.

Le tableau 5 suivant présente les concentrations dans l'affluent et l'effluent pour ces deux composés.

**Tableau 5 : Comparaison des concentrations retrouvées dans les affluents et effluents pour différents pays pour deux médicaments à usage hypolipédémiant**

| Composés                     | Concentration<br>affluent<br>[µg/L] | Concentration<br>effluent<br>[µg/L] | Pays       | Références                       |
|------------------------------|-------------------------------------|-------------------------------------|------------|----------------------------------|
| <b>Acide<br/>clofibrique</b> | 0,042                               | 0,026                               | Chine      | (G. H. Dai <i>et al.</i> , 2014) |
|                              | 1                                   | 0,68-0,88                           | Brésil     | (Stumpf <i>et al.</i> , 1999)    |
|                              | 0,34 <sup>a</sup>                   | 0 <sup>a</sup>                      | Angleterre | (Roberts <i>et al.</i> , 2006)   |
| <b>Bézafibrate</b>           | 0,036                               | 0,015                               | Chine      | (G. H. Dai <i>et al.</i> , 2014) |
|                              | 0,141                               | 0,128                               | Espagne    | (Rosal <i>et al.</i> , 2010)     |
|                              | 4,9 <sup>a</sup>                    | 2,2 <sup>a</sup>                    | Allemagne  | (Union Européene, 2004)          |
|                              | 0,420 <sup>a</sup>                  | 0,205 <sup>a</sup>                  | Finlande   | (Union Européene, 2004)          |
|                              | 2,565 <sup>a</sup>                  | 0,103 <sup>a</sup>                  | Autriche   | (Union Européene, 2004)          |

a : valeurs médianes b : maximums pour les sites

La présence de produits pharmaceutiques a été rapportée pour la première fois aux États-Unis en 1976 où l'acide clofibrique a été détecté dans les effluents dans une gamme de 0,8 à 2,0 µg/L (Fent *et al.*, 2006). L'acide clofibrique est une molécule polaire qui est un métabolite actif du clofibrate (régulateur de lipides sanguins) (Daughton *et al.*, 1999). Ce métabolite a été identifié comme un contaminant réfractaire, dans les usines d'épuration, car son pourcentage d'élimination est d'environ 40 %. Ce métabolite a été retrouvé dans plusieurs pays et semble être présent autant dans les effluents (Keith, 1976) que dans les eaux de surface et souterraines (T. Heberer *et al.*, 1995). En outre, ce polluant a aussi été détecté à l'état de trace (quelques ng/L) dans les eaux de la Mer du Nord et dans plusieurs lacs en Suisse (Buser *et al.*, 1998a). Par ailleurs, ce composé a été détecté dans l'eau du robinet en Chine, à des concentrations variant de 1,2 à 3,3 µg/L (Leung *et al.*, 2013).

Le bézafibrate, commercialisé sous le nom de befizal, est aussi un régulateur de lipides. Ce médicament est un des composés détectés à des fortes concentrations dans les effluents ainsi que dans les eaux de surface (Daughton *et al.*, 1999). Le rapport POSEIDON rapporte une contamination des eaux de surface, en Allemagne, d'une valeur médiane de 0,350 µg/L (Union Européenne, 2004).

Par ailleurs, certains composés à usage psychiatrique tels que le diazépam ont aussi été détectés dans les eaux. Le diazépam, commercialisé sous le nom de valium, est une molécule couramment utilisée à des fins psychiatriques pour calmer l'anxiété (Daughton *et al.*, 1999). Cet anxiolytique possède un pourcentage moyen d'élimination de 14 % (voir figure 4). Dans les travaux de Ternes (1998), effectués en Allemagne, les effluents de huit stations d'épuration sur 20 étaient contaminés par cette molécule, avec une concentration maximale de 0,04 µg/L (Thomas A. Ternes, 1998). Aux États-Unis, une étude de Benotti *et al.*, (2009) a montré que la concentration de diazépam, dans l'eau brute et dans l'eau traitée potable, était respectivement de 0,47 et de 0,33 ng/L (Benotti *et al.*, 2009), confirmant ainsi la trace de résidus de diazépam même dans l'eau de consommation.

En outre, de nombreuses études ont été réalisées afin de caractériser la présence d'antibiotiques dans les affluents, effluents, eaux de surface, eaux souterraines et l'eau potable. La figure 5 indique les différents taux d'élimination dans les effluents secondaires pour les antibiotiques (Verlicchi *et al.*, 2012).



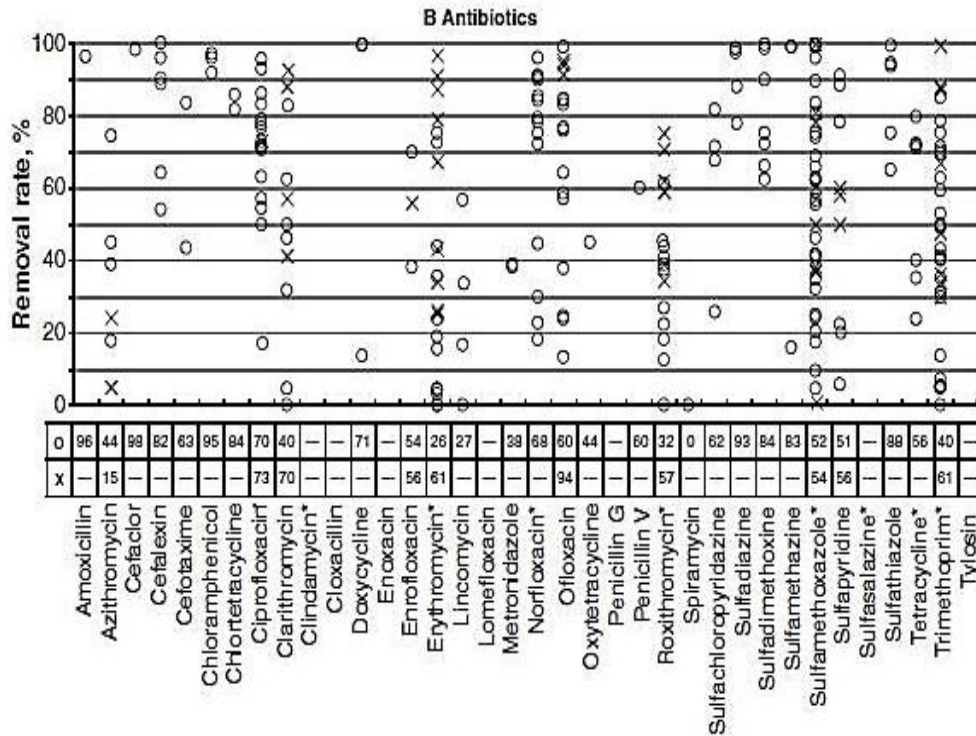


Figure 5 : Taux d'éliminations moyens en pourcentages (en abscisse) pour les boues activées (o) et les bioréacteurs à membrane (x) pour différents antibiotiques compilés à travers la littérature (Verlicchi *et al.*, 2012). L'astérisque désigne les composés pour lesquels un taux d'élimination négatif a été rencontré.

Certains antibiotiques présentent des pourcentages moyens de dégradation inférieurs à 50 % soit l'azithromycine, la clarithromycine, l'érythromycine, la lincomycine, le métronidazole, l'oxytétracycline, la roxithromycin, la sulfachloropyridazine et le triméthoprime. Le tableau 6 suivant présente les concentrations de deux antibiotiques souvent retrouvés dans les effluents de type municipal.

**Tableau 6 : Concentrations moyennes détectées pour deux antibiotiques dans les affluents et effluents de type municipal**

| Antibiotiques          | Concentration<br>Affluent | Concentration<br>Effluent | Pays            | Références                            |
|------------------------|---------------------------|---------------------------|-----------------|---------------------------------------|
|                        | µg/L                      |                           |                 |                                       |
| <b>Clarithromycine</b> | ----                      | 0,028                     | Allemagne       | (Alexy <i>et al.</i> , 2006)          |
|                        | 0,319                     | 0,117                     | Italie          | (Zuccato <i>et al.</i> , 2010)        |
|                        | 0,647                     | 0,303 – 0,567*            | Japon           | (Yasojima <i>et al.</i> , 2006)       |
| <b>Érythromycine</b>   | ----                      | 2,50                      | Allemagne       | (Hirsch <i>et al.</i> , 1999)         |
|                        | ----                      | 0,130                     | Corée du<br>Sud | (Sang D. Kim <i>et al.</i> ,<br>2007) |
|                        | 0,346                     | 0,331                     | Espagne         | (Rosal <i>et al.</i> , 2010)          |

\* Valeurs pour des effluents secondaires

L'érythromycine, appartenant à la famille des macrolides, est fréquemment détectée. Ce composé a été mesuré dans les eaux de surface en Chine, à une concentration moyenne de 0,068 µg/L avec une valeur maximale de 2,251 µg/L. L'eau souterraine ne comportait aucune contamination ou une contamination inférieure à la limite de détection (Yonghai Jiang *et al.*, 2014).

Les antibiotiques ont été classés comme faisant partie d'un groupe de risques prioritaires, car ils sont hautement toxiques pour certains organismes aquatiques tels que les algues et les bactéries, et ce, à des concentrations de l'ordre du µg/L et du ng/L (Hernando *et al.*, 2006). La présence d'antibiotiques a été rapportée dans les affluents et les effluents des usines d'épuration municipale, dans les eaux de surface (Watkinson *et al.*, 2009) (Kolpin *et al.*, 2002), les biosolides (Kinney *et al.*, 2006) et dans les eaux souterraines (Hirsch *et al.*, 1999). Une étude réalisée en Australie a évalué la présence de 28 antibiotiques dans différents compartiments aquatiques et a estimé à 80 % l'enlèvement moyen de ces antibiotiques. En effet, pour les antibiotiques appartenant à la famille des β-lactames, ces composés étaient présents dans la phase aqueuse sous la limite de détection. Les sulphonamides, les lincosamides et les quinolones ont montré un enlèvement majoritairement de 80 % tandis que

les antibiotiques appartenant à la famille des tétracyclines ont démontré une faible élimination estimée à 30 % (Watkinson *et al.*, 2009).

La figure 6 suivante présente les divers taux d'élimination obtenus à travers plus d'une dizaine d'études pour différentes classes de médicaments.

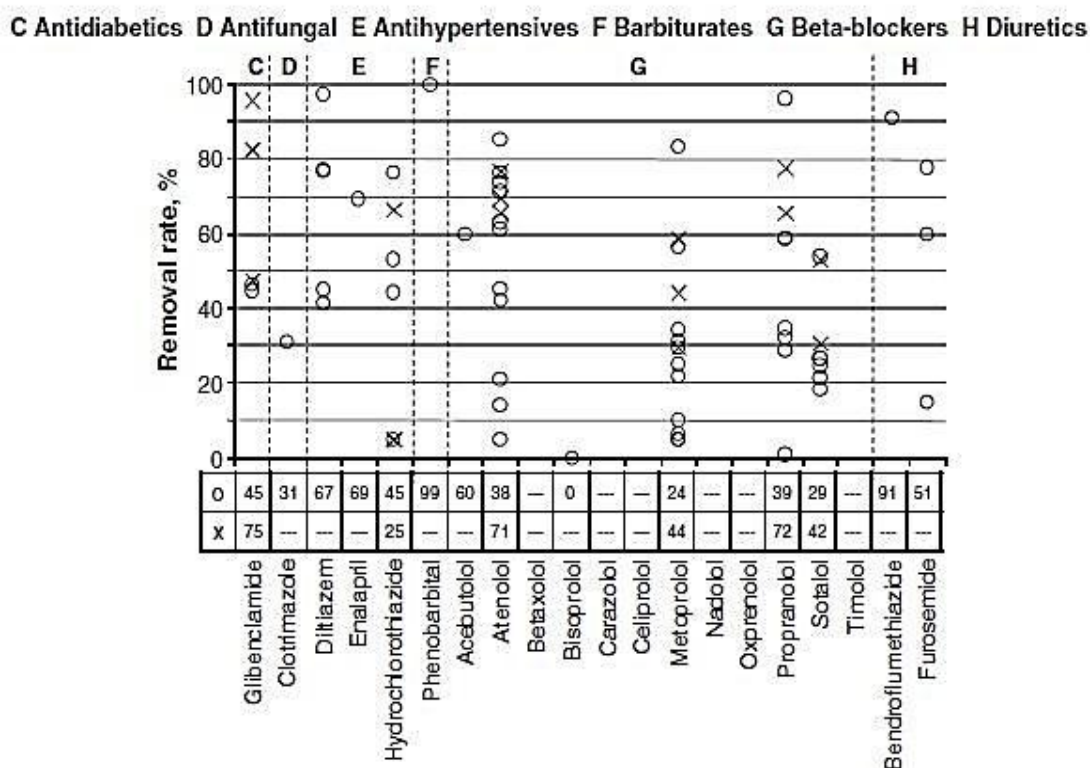


Figure 6 : Taux d'éliminations moyens en pourcentages (en abscisse) pour les boues activées (o) et les bioréacteurs à membrane (x) pour différents médicaments compilés à travers la littérature (Verlicchi *et al.*, 2012). L'astérisque désigne les composés pour lesquels un taux d'élimination négatif a aussi été rencontré (Verlicchi *et al.*, 2012).

Il est intéressant de noter qu'une étude a démontré que l'élimination du bisoprolol (bêta-bloquant) est de 0 %. Les bêtas bloquants sont des médicaments utilisés dans le domaine de la cardiologie qui permettent un blocage des médiateurs du système adrénargique (impliquant l'utilisation de l'adrénaline). Cette classe de composés pharmaceutiques peut être aussi retrouvée dans les eaux. Des bêta-bloquants tels que le métoprolol, le propranolol, le betaxolol, le bisoprolol et le nadolole ont été détectés. Les plus hautes concentrations ont été trouvées pour le métoprolol avec une valeur médiane dans les effluents de 0,73 µg/L et dans les eaux de surface de 0,45 µg/L (Thomas A. Ternes, 1998).

La figure suivante présente les divers taux d'élimination de quelques antagonistes de récepteurs et hormones retrouvés dans les effluents secondaires.

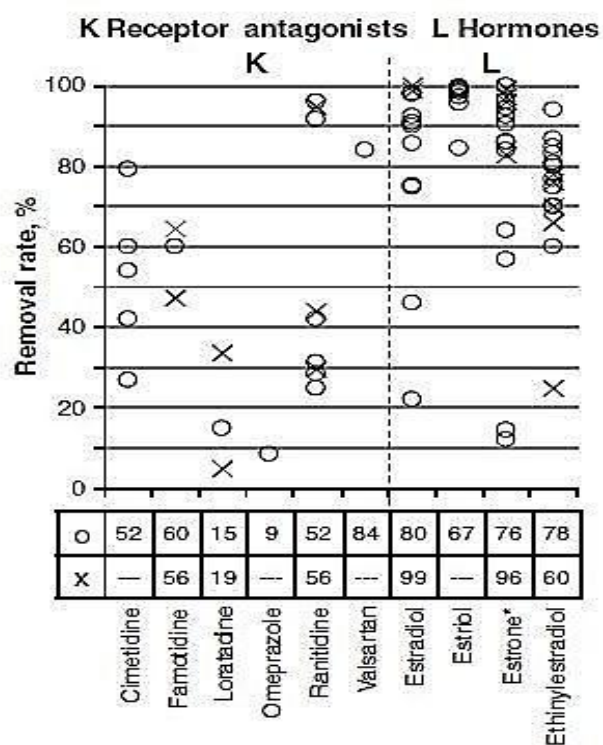


Figure 7 : Taux d'élimination moyen en pourcentages (en abscisse) pour les boues activées (o) et les bioréacteurs à membrane (x) pour différents antagonistes de récepteurs et hormones compilés à travers la littérature (Verlicchi *et al.*, 2012). L'astérisque désigne les composés pour lesquels un taux d'élimination négatif a été rencontré (Verlicchi *et al.*, 2012).

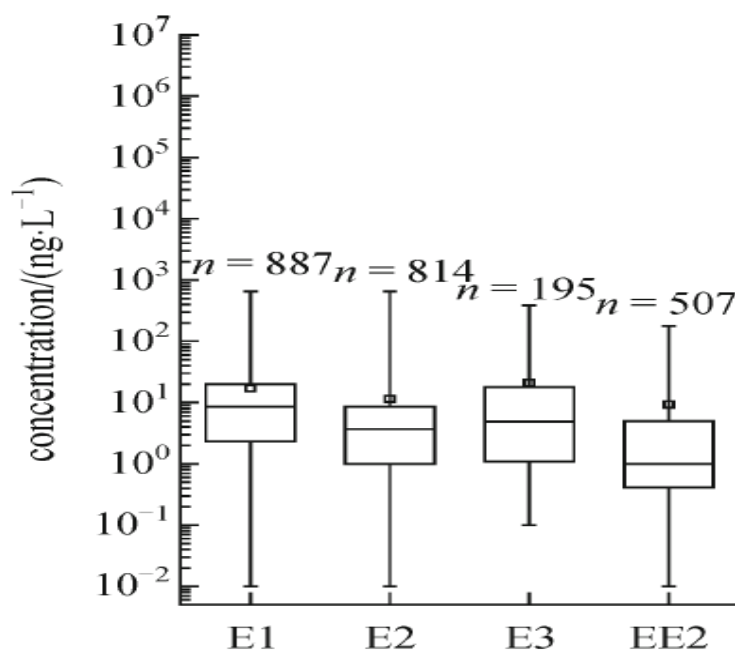
La comparaison des pourcentages de dégradation pour les antagonistes de récepteur indique que c'est le valsartan qui possède le plus haut taux d'élimination avec une moyenne de 84 % (Verlicchi *et al.*, 2012). Comparativement à cette classe de médicaments, les hormones possèdent des hauts taux de dégradation, tous supérieurs à 75 %. Cependant, malgré cette plus grande élimination, des contaminations à l'échelle des nanogrammes par litre et des microgrammes par litre ont été détectées dans les eaux. Par exemple, le composé 17- $\alpha$ -éthynylestradiol (EE2) est une hormone stéroïdienne synthétique, principale composante des pilules contraceptives. Quant à elle, la 17- $\beta$ -estradiol est une hormone naturelle (Sun *et al.*, 2014). Le tableau 7 suivant compare quelques études retraçant la présence de ces deux hormones (17- $\alpha$ -éthynylestradiol et 17- $\beta$ -estradiol) dans les affluents et effluents.

**Tableau 7 : Concentrations de 17 $\alpha$ -éthynylestradiol et 17 $\beta$ -estradiol retrouvées dans les affluents et les effluents**

| Composés                        | Concentration       | Concentration       | Pays         | Références                         |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|--------------|------------------------------------|
|                                 | affluent            | l'effluent          |              |                                    |
|                                 | [ $\mu\text{g/L}$ ] | [ $\mu\text{g/L}$ ] |              |                                    |
| 17- $\alpha$ -éthynyl estradiol | ---                 | 1,3                 | Corée du Sud | (Sang D. Kim <i>et al.</i> , 2007) |
|                                 |                     | 0,4 <sup>a</sup>    | Allemagne    | (Spengler <i>et al.</i> , 2001)    |
| 17- $\beta$ -Estradiol          | ---                 | <1                  | Corée du Sud | (Sang D. Kim <i>et al.</i> , 2007) |
|                                 |                     | 1,6 <sup>a</sup>    | Allemagne    | (Spengler <i>et al.</i> , 2001)    |
|                                 |                     | n.d                 | Etats-Unis   | (Boyd <i>et al.</i> , 2003)        |

a : valeurs médianes b : maximums pour les sites

La figure 8 présente la compilation et l'analyse statistique d'études réalisées sur les effluents pour quatre hormones (Sun *et al.*, 2014).



**Figure 8 : Box plot représentant les diverses concentrations dans les effluents rapportées dans la littérature de quatre hormones E1 (estrone), E2 (œstradiol), E3 (estriol) et EE2 (17 $\alpha$ -éthynylestradiol), adaptée de (Sun *et al.*, 2014)**

L'estrone est retrouvée dans les effluents à une concentration moyenne et médiane de 22,47 ng/L et de 11,00 ng/L. L'analyse des fréquences cumulatives a permis de montrer que 87,6 % des concentrations détectées étaient inférieures à 50 ng/L. Par ailleurs, l'œstradiol a été détecté à une valeur moyenne de 7,36 ng/L et à une valeur médiane de 3,68 ng/L. Dans cette analyse statistique, 94,2 % de ces concentrations étaient inférieures à 30 ng/L. En outre, les concentrations moyennes et médianes d'estriol, dans les effluents ont été respectivement de 8,25 et 4,90 ng/L où 86,7 % des concentrations se situaient sous les 30 ng/L. Finalement, le EE2 (17 $\alpha$ -éthynylestradiol) atteignait une concentration moyenne de 9,27 ng/L et une valeur médiane de 1,0 ng/L. Une majorité de la gamme des concentrations (84 %) était sous les 20 ng/L. En outre, les fréquences de détection pour ces quatre composés sont toutes inférieures à 35 % (Sun *et al.*, 2014).

Dans l'article de Sun et al, (2014), il est mentionné que les composés E1 et E2 ont été détectés dans au moins un des échantillons, pour toutes les stations d'épuration des 10 pays étudiés. Les concentrations médianes de ces polluants, pour les travaux étudiés, étaient plus importantes pour l'Australie, le Canada et le Japon. De plus, parmi les 10 pays étudiés par ces auteurs, l'Australie avait aussi la plus haute concentration en E3 dans ces effluents, suivis par le Canada et l'Espagne. En comparaison avec ces trois dernières hormones, le polluant EE2, présente des concentrations beaucoup plus faibles dans les effluents dans une majorité de ces pays (Sun *et al.*, 2014).

La présence d'hormones stéroïdiennes est aussi très documentée dans la littérature. Les hormones synthétiques EE2 (17- $\alpha$ -éthynyl-estradiol) et le mestranol, contenues dans les pilules contraceptives, ont été détectées dans de nombreux pays tels que le Canada, les États-Unis, le Japon, le Brésil, etc (Fent *et al.*, 2006). Celles-ci ont été détectées dans 15,7 % et 10 % des échantillons prélevés dans les eaux de surface, à travers les États-Unis et de l'ordre du ng/L (Kolpin et al., 2002).

### **2.2.3 Cause de leur persistance**

Dans le cadre de cette section, certains composés pharmaceutiques récalcitrants seront étudiés en détail, afin de mieux comprendre pourquoi ceux-ci possèdent des faibles taux de dégradation. Ces produits pharmaceutiques sont le bézafibrate (61 %), l'acide clofibrique (40 %), le diazépam (14 %), le diclofénac (29 %) (Verlicchi *et al.*, 2012). Ces composés ont été

aussi sélectionnés sur la base de leur fréquente détection dans les effluents et dans les eaux de surface, dans la littérature.

La dégradation complète ou non des polluants acheminés aux usines d'épuration, peut s'effectuer de plusieurs façons, selon des procédés distincts, et ce, dépendamment des polluants. Les deux principaux mécanismes d'élimination des polluants, dans les stations d'épuration, sont par dégradation microbienne et par adsorption sur les boues d'épuration (Daughton *et al.*, 1999). En outre, il est important de mentionner que la volatilisation des composés pharmaceutiques est considérée comme faible (Verlicchi *et al.*, 2012). Les traitements d'assainissement conventionnels comprennent un procédé secondaire appelé boues activées où les polluants peuvent être adsorbés sur les solides ou dégradés par les micro-organismes présents dans le milieu. Les traitements primaires sont en général inefficaces pour l'enlèvement des résidus pharmaceutiques (Verlicchi *et al.*, 2012). Au cours des traitements secondaires, le potentiel d'adsorption sur les boues dépend de multitudes facteurs tels que le  $pK_a$  du composé, le coefficient de partition octanol /eau ( $K_{ow}$ ) et le pH et le potentiel redox et de la structure stéréochimique de l'adsorbant et du composé adsorbé (Kümmerer, 2009). L'adsorption peut se produire grâce à l'interaction hydrophobique entre la cellule lipophile des micro-organismes et le composé et/ou par interaction électrostatique entre les groupes chargés positivement du composé et la charge négative des micro-organismes. Dans les boues activées, plus un composé est hydrophobe, plus il aura tendance à s'accumuler dans la phase solide, c'est-à-dire sur les boues d'épuration. Le coefficient de partage octanol/eau ( $K_{ow}$ ) permet de prédire la tendance d'une molécule à être adsorbée sur les boues d'épuration et peut être utilisé de la façon suivante (Caliman *et al.*, 2009) :

- $\text{Log } K_{ow} < 2,5$  : faible potentiel d'adsorption sur les boues
- $2,5 < \text{Log } K_{ow} < 4$  : moyen potentiel d'adsorption sur les boues
- $\text{Log } K_{ow} > 4$  : haut potentiel d'adsorption sur les boues

Il est à noter que la plupart des produits pharmaceutiques sont hydrophiles et polaires et possèdent ainsi un  $\text{Log } K_{ow}$  faible (Caliman *et al.*, 2009). Par ailleurs, l'adsorption et la désorption sur les boues d'épuration dans le procédé des boues activées, pour un composé peuvent être aussi estimées grâce à un coefficient de partition « $K_d$ ». Ce coefficient est défini pour un équilibre d'adsorption donné selon l'équation suivante (Thomas A. Ternes *et al.*, 2004a) :

$$K_d = \frac{x}{x_{ss}} \quad (1)$$

Où «  $X$  » est la concentration solubilisée [ $\mu\text{g/L}$ ], «  $X_{ss}$  » est la concentration en solides en suspension [ $\mu\text{g/L}$ ] et «  $S$  » est la concentration adsorbée sur les solides [ $\mu\text{g/L}$ ].

Ce paramètre dépend principalement des caractéristiques de la molécule ainsi que celles des boues. L'hydrophobicité du composé ainsi que les interactions électrostatiques dictent la capacité de sorption. Dans la littérature, il a été mentionné que pour les composés ayant un  $K_d \leq 500 \text{ L / Kg}_{ss}$ , le phénomène de sorption était négligeable (Union Européenne, 2004).

La figure suivante présente certains coefficients de partition pour les effluents primaires, secondaires ainsi que le «  $K_{OW}$  » de certains composés pharmaceutiques et produits de soins personnels couramment rencontrés dans les eaux.

|                                 | Primary sludge<br>$K_d$ [ $\text{L kg}_{ss}^{-1}$ ] | Secondary sludge<br>$K_d$ [ $\text{L kg}_{ss}^{-1}$ ] | $\log K_{OW}$ |
|---------------------------------|---|---|---------------|
| <b>Acidic pharmaceuticals</b>   | <b>I.</b>   | <b>II.</b>  | <b>III.</b>   |
| Diclofenac                      | 459±32  | 16.0±3.1  | 4.6           |
| Ibuprofen                       | -- (< 20)   | 7.1±2.0   | 3.5           |
| Clofibric acid                  | -- (< 30)   | 4.8±2.5   | 2.57          |
| <b>Neutral pharmaceuticals</b>  |   |   |               |
| Ifosfamide                      | 21.8±13.8   | 1.4±0.4   | 0.86          |
| Cyclophosphamide                | 55.4±19.6   | 2.4±0.5   | 0.63          |
| Carbamazepine                   | -- (< 20)   | 1.2±0.5   | 2.45          |
| Diazepam                        | 43.9±26.1   | 21.1±7.6  | 2.82          |
| <b>Musk fragrances</b>          |   |   |               |
| Galaxolide (HHCB)               | 4919±2073   | 1807±534  | 5.9           |
| Tonalide (AHTN)                 | 5299±1905   | 2372±958  | 5.7           |
| <b>Iodinated contrast media</b> |   |   |               |
| Iopromide                       | -- (<5)   | 11±1  | -2.33         |
| <b>Estrogens</b>                |   |   |               |
| 17 $\alpha$ -Ethinylestradiol   | 278±3   | 349±37  | 3.9           |

Figure 9 : Coefficients de sorption ( $K_d$ ) pour des boues municipales, mesurés en mode batch et les coefficients de partition octanol-eau ( $K_{OW}$ ) pour quelques produits pharmaceutiques (Union Européenne, 2004)

Il est intéressant que pour les composés pharmaceutiques dits acides et neutres, aucune adsorption significative n'est attendue puisque le «  $K_d$  » est inférieur à  $500 \text{ L / Kg}_{ss}$ .

La dégradation biologique, s'opérant dans le traitement secondaire des boues activées, est fortement dépendante de l'âge des boues. La différence entre les divers taux de dégradation, obtenus pour chaque composé, semble ne pas avoir de corrélation directe avec la structure moléculaire du composé. Certaines caractéristiques des boues apparaissent comme ayant un impact significatif sur la biodégradation des composés : (i) la diversité de l'activité dans la



population microbienne (ii) la fraction de la biomasse active dans les solides en suspension (iii) la taille des floes (Joss *et al.*, 2006, T. A. Ternes *et al.*, 2004b). Pour permettre l'élimination significative d'un grand nombre de polluants, l'âge des boues devrait être supérieur à 10 jours (Union Européenne, 2004). Selon les procédés effectués en mode batch, la dégradation biologique dans les boues d'épuration peut être décrite par une dégradation du premier ordre selon l'équation 2 suivante (Union Européenne, 2004) :

$$\frac{dC}{dt} = k_{i,biol} \cdot SS \cdot C_i \quad (2)$$

Où «  $C_i$  » est la concentration dissoute du composé  $i$  à l'intérieur du réacteur [ $\mu\text{g/L}$ ], «  $SS$  » est la concentration en solides en suspension [ $\text{g}_{SS}/\text{L}$ ] et «  $k_{i,biol}$  » représente la constante du premier ordre de dégradation.

La figure 10 suivante présente pour plusieurs familles de médicaments, les constantes de dégradation biologique dans des boues âgées de 8 jours et plus.

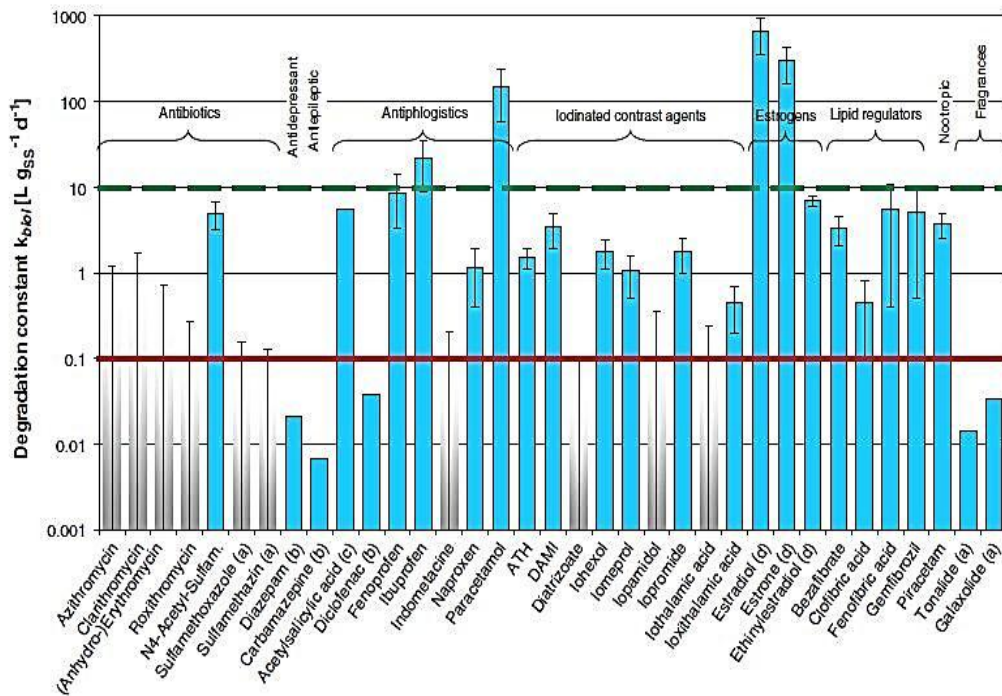


Figure 10 : Représentation des constantes de biodégradation dans un réacteur aérobie avec des boues activées de stations d'épuration âgées  $\geq 8$  jours. La ligne rouge indique la limite de biodégradabilité établie à  $0,100 \text{ L} / \text{g}_{SS} \cdot \text{d}$  où moins 20 % de dégradation est obtenue. La ligne verte indique là où plus de 90 % de dégradation est atteinte (Joss *et al.*, 2006).

L'analyse de cette figure permet de mettre en évidence que deux composés possèdent une biodégradabilité inférieure à la limite de  $0,1 \text{ L/g}_{SS} \cdot \text{d}$ . Le diazépam et le diclofénac ne peuvent

être ainsi dégradés significativement par la communauté de micro-organismes présente dans les boues d'épuration. En outre, si ces composés possèdent un  $K_d > 500 \text{ L / Kg}_{SS}$ , l'élimination des effluents se fera préférentiellement par sorption (Thomas A. Ternes *et al.*, 2004a). Selon la figure 9, le «  $K_d$  » du diazépam et du diclofénac, dans les effluents secondaires, est respectivement de  $21,1 \pm 7,6 \text{ L / Kg}_{SS}$  et de  $16,0 \pm 3,1 \text{ L/Kg}_{SS}$  (Union Européenne, 2004). Ainsi, d'une manière générale, il est possible de considérer qu'une faible adsorption est attendue sur les boues secondaires d'épuration municipale. Cette faible biodégradation et adsorption pourrait expliquer les pourcentages de dégradation qui sont respectivement de 14 % et 29 % pour le diazépam et pour le diclofénac (Verlicchi *et al.*, 2012).

Selon Joss *et al.* (2006), l'acide clofibrique possède une constante de biodégradation dans les effluents secondaires entre 0,3 et 0,8  $\text{L/g} \cdot \text{d}$ . Selon la figure 10, tirée de cette même étude, cette constante indique que le pourcentage de biodégradation du composé se situerait entre 20 % et 90 %. Par ailleurs, son coefficient d'adsorption «  $K_d$  » a été rapporté de  $4,8 \pm 2,5 \text{ L / Kg}_{SS}^{-1}$  (Union Européenne, 2004) et de  $5 \pm 3 \text{ L / Kg}_{SS}$  (Thomas A. Ternes *et al.*, 2004a). Ce paramètre indique qu'une adsorption négligeable se produit sur les boues d'épuration secondaires puisque ce coefficient est inférieur à  $500 \text{ L/Kg}_{SS}$  (Thomas A. Ternes *et al.*, 2004a). Ainsi, comparativement au diazépam et au diclofénac qui possèdent une très faible adsorption et une très faible biodégradabilité, l'acide clofibrique possède un taux d'élimination dans les effluents secondaire plus élevé de 40 %. Sa plus haute biodégradabilité pourrait notamment expliquer ce résultat.

Le bézafibrate possède une constante de biodégradation de 2,1 – 3,0  $\text{L / g}_{SS} \cdot \text{jour}$  (Joss *et al.*, 2006). Selon la figure 10, ce composé pourrait être dégradé, par la flore présente dans les boues d'épuration, à des pourcentages de dégradation variant de 20 à 90 %. Selon une étude réalisée au cours du projet POSEIDON (Union Européenne, 2004), le bézafibrate pourrait être dégradé à hauteur de plus de 95 %, si l'âge des boues est supérieur ou égal à cinq jours. En outre, dans une étude de J. Radjenovića, M. Petrovića et D. Barcelóa (2009), le bézafibrate pouvait être éliminé de la phase aqueuse des boues activées de  $80,8 \pm 20,9 \%$  (Radjenović *et al.*, 2009). La valeur de «  $K_d$  » du bézafibrate n'a pas été trouvée dans la littérature.

Le tableau 8 ci-dessous permet de mettre en valeur, l'efficacité des différents traitements d'assainissement conventionnels et avancés (ozonation, procédés d'oxydation avancée, charbon actif en granule, ultra et nanofiltration, chloration, etc.) pour l'enlèvement des composés pharmaceutiques communément retrouvés dans les eaux.

**Tableau 8: Comparaison de l'efficacité de plusieurs traitements d'assainissement conventionnels et avancés pour les composés suivants : IBU (Ibuprofène), DICL (Diclofénac), BEZF (Bézafibrate), CLOF (Acide clofibrrique), E2 (17β-Estradiol), EE2 (17α-Éthynylestradiol), SMX (Sulfaméthoxazole), ROX (Roxithromycine), CARB (Carbamazépine), DIAZ (Diazépam). Adapté de (Union Européenne, 2004)**

|                              | P.P acides* |      |      |      | Estrogènes |     | Antibiotiques |     | P.P neutres* |      |
|------------------------------|-------------|------|------|------|------------|-----|---------------|-----|--------------|------|
| Médicament                   | IBU         | DICL | BEZF | CLOF | E2         | EE2 | SMX           | ROX | CBZ          | DIAZ |
| Traitement primaire          | --          | --   | --   | --   | +          | +   | --            | --  | --           | --   |
| Bioréacteur à membrane       | +++         | +    | +++  | --   | +++        | +++ | n.d           | ++  | --           | n.d  |
| Biofiltres                   | n.d         | +    | n.d  | --   | +++        | ++  | n.d           | +   | --           | n.d  |
| Ozonation effluent           | + / +++     | +++  | ++   |      | +++        | +++ | +++           | +++ | +++          | +++  |
| Floculation                  | --          | --   | --   | --   | n.d        | n.d | --            | --  | --           | --   |
| GAC                          | +++         | +++  | +++  | +++  | +++        | +++ | +++           | +++ | +++          | +++  |
| Nanofiltration / PAC         | +++         | +++  | +++  | +++  | +++        | +++ | +++           | +++ | +++          | +++  |
| Ultrafiltration              | +++         | +++  | +++  | +++  | +++        | +++ | ++            | +++ | +++          | +++  |
| Procédés d'oxydation avancée | ++          | ++   | ++   | ++   | ++         | ++  | ++            | ++  | ++           | ++   |

\*: produits pharmaceutiques

NB : L'élimination des composés est exprimée de la façon suivante : -- : < 10 % , + : 10-50 % ++ : 50-90%, +++ : > 90 % , n.d : pas de données provenant de la littérature.

Tel que démontré dans le tableau 8, certains traitements d'assainissement conventionnels ne permettent pas d'éliminer significativement tous les résidus médicamenteux. Cependant, l'ozonation, le charbon actif en granule (GAC), l'ultrafiltration, la nanofiltration et les procédés d'oxydations avancés (AOPs) montrent des résultats encourageants pour la dégradation des résidus pharmaceutiques. Par exemple, pour l'acide clofibrique, difficilement dégradable, l'ozonation permet d'éliminer 10 – 50 % et les procédés d'oxydation avancée de 50 – 90 %. Par ailleurs, le GAC, l'ultrafiltration et la nanofiltration possèdent des performances épuratoires pour ce composé supérieur à 90 %. Ainsi, ces pourcentages de dégradation sont bien supérieurs à ceux obtenus avec les procédés d'assainissement conventionnels (traitement primaire). Cependant, ces traitements avancés possèdent leurs propres caractéristiques desquelles découlent leur efficacité relative à l'égard des composés pharmaceutiques.

Les divers traitements d'assainissement et de potabilisation peuvent être classés en diverses catégories soit les traitements de type biologique, les traitements avancés et les procédés d'oxydation avancée. Les procédés d'oxydation avancée seront décrits plus en détail au chapitre 4. Le tableau suivant fait un portrait non exhaustif des technologies de traitements des eaux et des eaux usées pouvant être utilisées.

**Tableau 9 : Description sommaire des caractéristiques des types de traitements pouvant être utilisés pour éliminer les composés pharmaceutiques**

| Type de traitement      | Caractéristiques     |   |
|-------------------------|----------------------|---|
| Traitements biologiques | Traitement aérobie   | <p><b>Boues activées</b> : traitement le plus commun, faible coût. Dépend de deux paramètres (température, temps de rétention hydraulique). N'est pas efficace pour tous les composés pharmaceutiques (CBZ, IBU)</p>  |
|                         | Traitement anaérobie | <p><b>Bioréacteurs à membrane</b> : importante concentration en biomasse (jusqu'à 20 mg/L) qui engendre une meilleure biodégradation des composés. Temps de rétention hydraulique plus grand. Dégradation complète de tous les composés est rare.</p> <p>Possibilité d'utiliser des eaux usées plus concentrées que pour les traitements aérobies. Coûts moins élevés, possibilité de récupérer le méthane. USAR a montré une grande efficacité (Chelliapan <i>et al.</i>, 2006).</p> |

|                             |  |  |
|-----------------------------|--|--|
| Traitements avancés         | <p>Membrane ultrafiltration, nanofiltration</p> <p>Charbon actif : charbon actif en poudre (PAC), charbon actif en granule (GAC)</p> | <p>Très bonne élimination. La rétention des composés dépend des conditions chimiques de l'eau à traiter et de la porosité de la membrane. Composé n'est pas éliminé, mais concentré.</p> <p>Très bonne adsorption. PAC est très efficace, mais les coûts sont élevés. Régénération et élimination du GAC est un problème (Snyder <i>et al.</i>, 2007).</p> |
| Procédé d'oxydation avancée | <p>Ultrason, oxydation électrochimique, photocatalyse, réactif de Fenton, oxydation à l'ozone et au peroxyde d'hydrogène</p>         | <p>Capable de minéraliser une grande diversité de polluants. Radicaux produits <i>in situ</i> sont non spécifiques et très réactifs. Peut-être onéreux et nécessiter de l'énergie.</p>   |

En conclusion, cette revue de littérature a permis de mettre en évidence la diversité des composés pharmaceutiques et de leurs métabolites dans les eaux. De plus, ce travail a mis en lumière l'incomplète efficacité des traitements conventionnels d'assainissement pour le traitement des produits pharmaceutiques récalcitrants et l'utilité de développer des traitements alternatifs et avancés. Néanmoins, ces procédés alternatifs et avancés possèdent aussi leur propre avantages et inconvénients. Par ailleurs, en comparant les composés présentés dans le tableau 8, il est possible de constater qu'un composé est récalcitrant aux traitements d'assainissement conventionnel (traitement primaire, biofiltres, bioréacteur à membrane) avec des pourcentages de dégradation tous inférieurs à 10 %. Ce produit pharmaceutique est la carbamazépine (CBZ) et sera le sujet du chapitre trois de ce mémoire.



### 3 LA CARBAMAZÉPINE (CBZ)

La carbamazépine (CAS # 298-46-4) est un médicament sous prescription, utilisé comme analgésique, pour traiter l'épilepsie et les désordres bipolaires (Zhang *et al.*, 2010). Ce produit pharmaceutique agit sur le système nerveux central en diminuant l'activité neuronale, par le blocage des canaux sodiques voltage-dépendants des neurones (Fent *et al.*, 2006). Ce composé est couramment utilisé comme anticonvulsant depuis plus de 30 ans (Bernus *et al.*, 1996). En 2000, il est notamment le huitième composé le plus prescrit en Angleterre, avec une quantité utilisée pendant cette année de 40 348,75 Kg (Jones *et al.*, 2002). Cette molécule est vendue sous divers noms : Biston<sup>®</sup>, Calepsin<sup>®</sup>, Carbatrol<sup>®</sup>, Epitol<sup>®</sup>, Equetro<sup>®</sup>, Finlepsin<sup>®</sup>, Sirtal<sup>®</sup>, Stazepine<sup>®</sup>, Tegreto<sup>®</sup>, Telesmin<sup>®</sup>, Timonil<sup>®</sup>, etc. La quantité journalière de CBZ devant être consommée, pour obtenir un effet curatif, se chiffre autour de 800 mg – 1200 mg (Zhang *et al.*, 2008). La formule chimique de cette molécule est C<sub>15</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O où les atomes sont associés selon une structure chimique illustrée à la figure 11 ci-dessous :

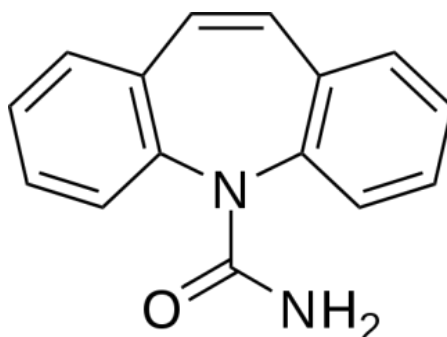


Figure 11 : Structure chimique de la CBZ (Zhang *et al.*, 2008)

#### 3.1 Présence de la CBZ dans les eaux

Dû à sa récalcitrance aux traitements d'assainissement et à son usage au niveau mondial, ce composé pharmaceutique est couramment retrouvé dans divers compartiments aquatiques (effluents, eaux de surface, eaux souterraines). Jusqu'à présent, il est un des résidus pharmaceutiques les plus couramment détectés, dans les divers compartiments aquatiques (Zhang *et al.*, 2008).

### 3.1.1 Situation à travers le monde

De nombreuses études ont étudié la présence de la CBZ dans les eaux, et ce, dans de nombreux pays. Il est possible cependant que l'omniprésence des résidus de ce médicament soit sous-estimée, à l'échelle mondiale, car de nombreux pays ne possèdent pas les fonds, la technologie et les méthodes analytiques suffisants pour la détecter. Par ailleurs, malgré la connaissance croissante de la présence de résidus médicamenteux dans les eaux, un plus grand nombre d'études serait nécessaire afin de mieux caractériser ce problème, car les valeurs varient d'une étude à l'autre, et dépendent de nombreuses caractéristiques environnementales et analytiques. Le tableau 10, ci-dessous, permet d'illustrer, pour différents pays, la consommation de CBZ ainsi que les valeurs minimales-maximales et les moyennes détectées dans les effluents des usines d'épuration.

**Tableau 10 : Quantité vendue de CBZ en 2007 et concentrations présentes dans les effluents municipaux de plusieurs pays industrialisés**

| Pays         | Quantité vendue en 2007 (en tonnes) ( <i>Zhang et al., 2010</i> ) | Concentration moyenne ou médiane détectée dans les effluents (en ng/L) | Références                             |
|--------------|---|--|--|
| USA          | 137,3   | 22-551   | (Palmer <i>et al.</i> , 2008)          |
| Japon        | 52,1  | 10-100   | (Norihide Nakada <i>et al.</i> , 2006) |
| Corée du Sud | 12,5  | 226  | (Sang D. Kim <i>et al.</i> , 2007)     |
| Chine        | 11,8  | 86   | (G. H. Dai <i>et al.</i> , 2014)       |
| Espagne      | 22,8  | 117  | (Rosal <i>et al.</i> , 2010)           |
| France       | 31,4  | 1050   | (Union Européenne, 2004)               |
| Allemagne    | 72  | 2100   | (Union Européenne, 2004)               |
| Suisse       | 4,3   | 480  | (Union Européenne, 2004)               |
| Finlande     | 4,2   | 400  | (Union Européenne, 2004)               |
| Autriche     | 5,7   | 912  | (Union Européenne, 2004)               |



Grâce à ces valeurs, il est possible d'observer que le problème de contamination, dû à la présence de CBZ, semble être plus important pour certains pays tels que l'Allemagne. Il est à souligner qu'une quantité plus importante de CBZ a été vendue dans ce pays, comparativement aux autres pays européens. Dans une étude réalisée, en Allemagne, par Ternes et al. (1998), une concentration moyenne de 2,1 µg/L et une concentration maximale de 6,3 µg/L ont été déterminées dans les effluents issus de 30 usines d'épuration des eaux usées. Par ailleurs, Gasser et al. (2011) ont étudié, en Israël, la présence de CBZ dans les effluents de 11 stations d'épuration. La concentration en CBZ obtenue variait de 460 à 1700 ng/L, et ce, dépendamment des traitements secondaires propres à chaque station (Gasser *et al.*, 2011). Au niveau mondial, la présence de CBZ, dans les effluents, a été fréquemment évaluée autour de centaines de nanogrammes par litre, mais des concentrations de l'ordre du microgramme par litre ont également été décelées (Zhang *et al.*, 2008).

Dans les eaux de surface, les concentrations retrouvées sont beaucoup plus faibles à cause de l'effet de dilution. De plus, ces valeurs varient encore une fois, de pays en pays (Zhang *et al.*, 2008). La plus grande valeur détectée est à Berlin, où celle-ci atteint 1,075 µg/L (Thomas Heberer, 2002b). Comparativement, à l'Allemagne, la concentration médiane en CBZ, dans les eaux de surface du Costa-Rica, est beaucoup plus faible, soit inférieure à 1 ng/L avec une valeur maximale de 82 ng/L. La fréquence de détection était de 10 % (Spongberg *et al.*, 2011). En Corée du Sud, la concentration moyenne détectée dans les eaux de surface est de 25 ng/L, avec un maximum de 61 ng/L (Sang D. Kim *et al.*, 2007). Au Japon, la CBZ a été détectée dans les eaux souterraines à une concentration médiane de 1,64 ng/L (N. Nakada *et al.*, 2008).

Quelques études ont également démontré la présence de carbamazépine dans l'eau du robinet à de très faibles concentrations. Par exemple, Leung et al. (2013) ont détecté la présence de CBZ dans 23 % des 133 échantillons prélevés à travers 13 villes en Chine. Les concentrations variaient entre 1,3 et 6,7 ng/L (Leung *et al.*, 2013). Ces derniers résultats indiquent que l'homme est également exposé à ce composé. En outre, en Allemagne, une étude de Stackelberg et al. (2007), a mis en évidence la présence de ce composé, à une concentration moyenne dans l'eau brute et dans l'eau traitée (eau de consommation humaine) de respectivement 191 ng/L et de 29 ng/L.

### **3.1.2 Situation au Canada**

Au Canada, en 2007, la quantité vendue de CBZ a été chiffrée par *IMS Health*, à 23,7 tonnes (Zhang *et al.*, 2010). Plusieurs études ont été réalisées à travers le pays, afin d'évaluer la présence de CBZ dans les effluents et dans les eaux de surface. Les concentrations détectées de CBZ ainsi que les

fréquences de détection varient en fonction des études réalisées. De plus, les concentrations peuvent évoluer au gré des saisons. Par exemple, Hua et al. (2006) ont réalisé une étude de suivi temporelle et ont démontré que la CBZ était omniprésente, dans les effluents à des valeurs de  $(344 \pm 5)$  ng/L en septembre 2002, de  $(219 \pm 49)$  ng/L en mars et avril 2003 et de  $(304 \pm 67)$  ng/L en juin 2003 (Hua et al., 2006). Le tableau suivant établit les fréquences de détection et les concentrations maximales détectées dans les effluents municipaux dans plusieurs provinces du Canada.

**Tableau 11 : Fréquences de détection et concentrations maximales détectées de CBZ dans les effluents municipaux dans différentes provinces du Canada. Adapté de (MDDELCC, Suivi 2008-2009)**

| Références                                     | (MDDELCC,<br>Suivi 2008-<br>2009) | (Brun et al., 2006)                      | (Chris D.<br>Metcalfé et al.,<br>2003) | (Sosiak et al.,<br>2005) |
|--|-----------------------------------|--|--|--------------------------|
| <b>Province</b>                                | Québec                            | Nouvelle Écosse,<br>Nouveau<br>Brunswick | Ontario                                | Alberta                  |
| <b>Nombre<br/>d'échantillons<br/>(n)</b>       | 23                                | 16                                       | 12                                     | 12                       |
| <b>Fréquence de<br/>détection<br/>[%]</b>      | 9                                 | 88                                       | 100                                    | 100                      |
| <b>Concentrations<br/>maximales<br/>[ng/L]</b> | 890                               | 240                                      | 2300                                   | 3287                     |

Le tableau 11 permet de constater que les fréquences de détection varient grandement d'étude en étude avec un minimum de 9 % dans l'étude du MDDELCC et avec une fréquence de détection maximale de 100 % obtenue en Ontario et en Alberta. Malgré ces disparités, il est possible de constater que la présence de CBZ dans les effluents, au Québec, est aussi un problème, puisque les eaux de surface sont susceptibles d'être contaminées par le déversement d'effluents dans le milieu récepteur. Les concentrations maximales détectées, elles aussi, démontrent d'importantes disparités allant de 890 ng/L à 3287 ng/L.

Le tableau 12 suivant présente les différentes concentrations moyennes détectées dans l'eau de surface pour plusieurs sites d'échantillonnage au Canada.

**Tableau 12 : Concentrations moyennes de CBZ détectées dans les eaux de surface au Québec et en Ontario**

| Sites                  | [CBZ]<br>[ng/L]  | Références  |
|------------------------|------------------|---|
| Fleuve Saint-Laurent   | 1,78             | (Segura <i>et al.</i> , 2011)                                       |
| Rivière des Prairies   | 6                | (Garcia-Ac <i>et al.</i> , 2009)                                    |
| Rivière des Mille îles | 2,0              | (Garcia-Ac <i>et al.</i> , 2009)                                    |
| Rivière d'Ottawa       | <0,2             | (Segura <i>et al.</i> , 2011)                                       |
| Rivière Détroit        | 185 <sup>a</sup> | (C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003) |
| Port d'Hamilton        | 120 <sup>a</sup> | (C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003) |

a : valeurs médianes

L'analyse du tableau 12 permet de constater que les eaux de surface au Canada sont aussi contaminées par la CBZ, provenant notamment du déversement des effluents. Ainsi, le fleuve Saint-Laurent reçoit les eaux usées traitées des stations d'épuration, mais aussi les eaux contaminées provenant des débordements d'égouts par temps pluvieux. Dans les rivières des prairies et des 1000 îles, les effluents sont aussi la principale source de contamination (MDDELCC, 2012). La rivière Détroit et le port d'Hamilton, en Ontario, reçoivent aussi les effluents des usines d'épuration (C. D. Metcalfe, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. , 2003). Par conséquent, les résultats du tableau 11 mettent en relation la contamination des effluents en CBZ et les diverses concentrations détectées dans l'environnement (tableau 12).

De plus, il est courant que les eaux de surface soient une source d'eau brute pour la population. Malgré le fait que cette eau brute sera subséquemment traitée par une usine de production d'eau potable, il est primordial de s'intéresser à la concentration résiduelle de CBZ, dans l'eau traitée, afin que la population ne consomme pas involontairement cet antiépileptique. Le tableau 13 présente les différentes valeurs rencontrées dans les eaux traitées et destinées directement à la consommation humaine.

**Tableau 13 : Concentrations moyennes de CBZ retrouvées dans certaines villes au Canada dans l'eau destinée à la consommation (Segura et al., 2011)**

| Sites          | [CBZ]<br>[ng/L] |
|----------------|-----------------|
| Edmonton       | <0,2            |
| Laval          | <0,2            |
| Montréal       | 1,0 ± 0,1       |
| Ottawa         | <0,2            |
| Saint-Damien   | <0,2            |
| Saskatoon      | 0,45 ± 0,03     |
| Trois-Rivières | <0,2            |
| Victoria       | <0,2            |

Le tableau 13 permet de constater que certaines villes au Québec présentent des concentrations plus élevées en CBZ que d'autres, telles que Montréal ou Saskatoon. Cependant, la contamination de l'eau destinée à la consommation humaine est très faible, avec une valeur maximale de 1 ng/L. Les autres villes ont démontré une contamination inférieure à 0,2 ng/L. Ces résultats mettent cependant en évidence, la relative efficacité des traitements utilisés par les usines de potabilisation.

### 3.2 Métabolisme de la CBZ

Il est important de s'intéresser à la façon dont le corps métabolise une molécule. En effet, ceci affectera notamment la quantité de la molécule mère qui sera retrouvée dans les affluents. Par ailleurs, la génération de métabolites et leurs rejets dans les eaux usées sont aussi importants à suivre, puisque certains de ces composés sont aussi susceptibles d'entraîner des effets toxicologiques. Le temps de demi-vie de la CBZ, à travers son passage par le corps varie entre 25 et 65 h, dépendamment de la dose ingérée. Lorsque consommée, la carbamazépine est absorbée à hauteur de 72 % et 28 % et est

excrétée, sous une forme inchangée, via les fèces. Une fois absorbé, ce 72 %, est métabolisé par le foie. Suite à cette transformation hépatique, uniquement 1 % de ce 72 % sera rejeté dans les urines sous forme de CBZ (Kerr *et al.*, 1994).

La figure suivante présente la métabolisation de la CBZ grâce à l'action catalytique des enzymes appartenant à la famille des cytochromes P450 (CYP 3A4, CYP2C8, CYP1A2) et à l'époxyde hydrolase.

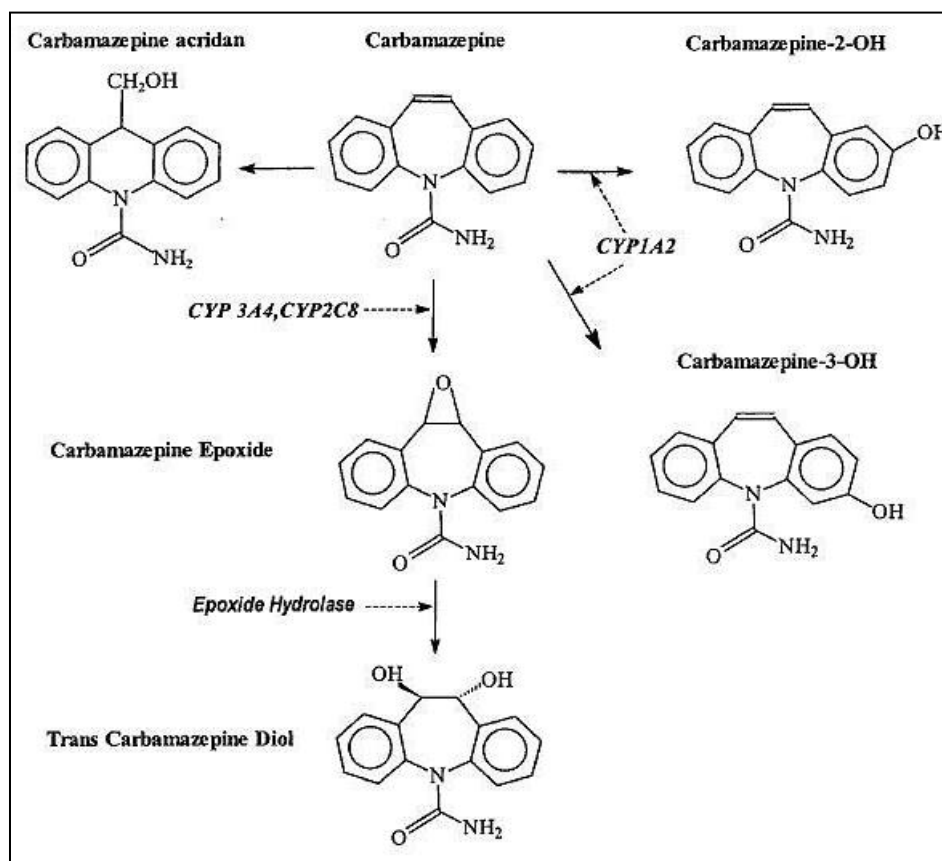


Figure 12 : Schématisation de la métabolisation de la CBZ et formation de principaux métabolites (Reith *et al.*, 2000)

Il existe trois grandes voies de dégradation de la CBZ où la plus importante entraîne la formation de CBZ-EP (H. Breton *et al.*, 2005a, Reith *et al.*, 2000). Ce métabolite peut être transformé, par la suite, en CBZ- DiOH (Reith *et al.*, 2000) pouvant à son tour devenir du 9-hydroxyméthyl-10-carbamoylacridan (H. Breton *et al.*, 2005a). La deuxième voie implique la transformation de la CBZ en 2-OH-CBZ et en 3-OH-CBZ (Reith *et al.*, 2000). Finalement, la troisième voie est une voie mineure menant à la formation de CBZ-acridane (9,10-dihydroacridine) (Reith *et al.*, 2000).

En outre, une étude de Breton *et al.* (2005) a mis en évidence, à partir de carbamazépine et d'oxcarbazépine, la présence supplémentaire dans le plasma sanguin d'iminostilbène, d'acridone,

d'acridine et de 10-hydroxy-10,11-dihydroCBZ (10-OH-CBZ) (Hélène Breton *et al.*, 2005b). La figure 13 suivante présente le pourcentage relatif du métabolite en fonction de la dose ingérée de CBZ.

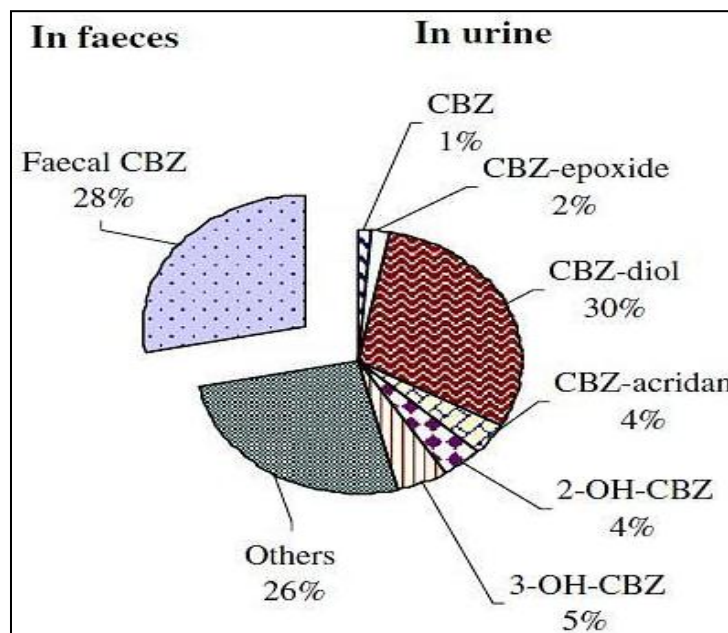
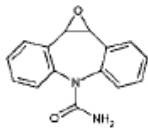
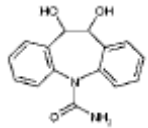
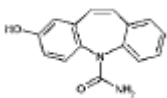
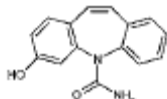
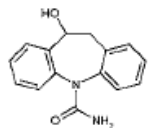


Figure 13 : Métabolisation de la CBZ par le corps et pourcentage relatif pour chacun des principaux métabolites (Zhang *et al.*, 2008)

Le pourcentage de 26 % indiqué sur cette figure est attribué aux autres composés mineurs générés et non présentés à la figure 12. En effet, dans l'urine de rat et d'homme, un total de 33 métabolites a été identifié (Lertratanangkoon *et al.*, 1982).

Ces principaux dérivés de la CBZ (CBZ-EP, CBZ-Diol, CBZ-acridane, 2-OH-CBZ, 3-OH-CBZ) possèdent leurs propres caractéristiques physico-chimiques pouvant différer de la molécule initiale de CBZ. Une description non exhaustive de ces composés est présentée au tableau 14.

Tableau 14 : Structure chimique des métabolites de la CBZ ainsi que leur « log K<sub>OW</sub> » respectifs. Adapté de (Miao et al., 2005)

| Métabolites   | Nom complet                                | Log K <sub>OW</sub> | Structure   |
|---|--|---------------------|---|
| CBZ-EP<br>C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O                | 10,11-dihydro-10,11-epoxycarbamazépine     | 1,26 ± 0,54         |    |
| CBZ-DiOH<br>C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 10,11-dihydro-10,11-dihydroxycarbamazépine | 0,13 ± 0,41         |    |
| CBZ-2OH<br>C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 2-hydroxycarbamazépine                     | 2,25 ± 0,65         |    |
| CBZ-3OH<br>C <sub>15</sub> H <sub>12</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>  | 3-hydroxycarbamazépine                     | 2,41 ± 0,73         |   |
| CBZ-10OH<br>C <sub>15</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | 10,11-dihydro-10-hydroxycarbamazépine      | 0,93 ± 0,33         |  |

Tel que mentionné, le « log K<sub>OW</sub> » permet de prédire la tendance d'un composé, à être dissous dans l'eau. Une valeur logarithmique du coefficient de partage « K<sub>OW</sub> » est inférieure à 2,5 pour un composé hydrophile (Lyman, 1990). D'après le tableau 14, il est possible de constater que tous les métabolites de la CBZ auraient tendance à se retrouver dissous dans la phase aqueuse. Le métabolite CBZ-DiOH (ou CBZ-Diol) est le composé possédant le plus faible « log K<sub>OW</sub> ». C'est aussi le produit de métabolisation le plus excrété, avec 30 % du dosage initial (figure 13). Cette valeur est par ailleurs légèrement supérieure au pourcentage de CBZ excrété. Cependant, il est important de mentionner que ce composé ne semble pas pharmacologiquement actif, (Miao et al., 2005) et ce, contrairement au CBZ-EP qui est lui, pharmacologiquement actif, et possède les mêmes propriétés antiépileptiques que la CBZ (Zhang et al., 2008).

### **3.3 Devenir dans l'environnement, Écotoxicologie et évaluation du risque environnemental de la CBZ**

La carbamazépine est un antiépileptique couramment utilisé et tel que précédemment mentionné, ce médicament est très peu éliminé par les usines d'épuration et donc fréquemment retrouvé dans les eaux de surface. Puisque les médicaments sont faits pour provoquer un effet biologique chez le consommateur, les traces de carbamazépine, dans les eaux de surface, sont susceptibles de poser un problème environnemental. En effet, la faune et la flore aquatique sont soumises à une entrée continue de CBZ causée par le déversement des effluents dans le milieu récepteur. En outre, ce composé s'est avéré persistant dans l'environnement (B. Ferrari *et al.*, 2004).

#### **3.3.1 Devenir dans l'environnement**

Les réactions de photodégradation des composés, dans les eaux de surface, sont des réactions influençant les concentrations relatives des molécules détectées. Ces réactions de dégradation sont particulièrement à considérer pour certaines molécules faiblement biodégradables, telles que la CBZ (De Laurentiis *et al.*, 2012). Andreozzi *et al.* (2003) ont montré que la CBZ avait un temps de demi-vie de photo-dégradation approchant les 100 jours en hiver et à des hautes latitudes de 50°N (Europe, Amérique du Nord, etc) (Andreozzi *et al.*, 2003). De plus, De Laurentiis *et al.* (2012) ont constaté que le temps de demi-vie de la CBZ, dans les eaux de surface, peut varier de quelques semaines à plusieurs mois, dépendamment des conditions environnementales. Selon ces auteurs, la photo-transformation de la CBZ serait plus rapide dans des eaux peu profondes, pour des eaux possédant une faible concentration en carbone organique dissous et riches en nitrate et nitrite. Ces auteurs ont identifié plusieurs composés générés suite à la photodégradation de la CBZ et ont proposé un schéma de dégradation, présenté à la figure 14.



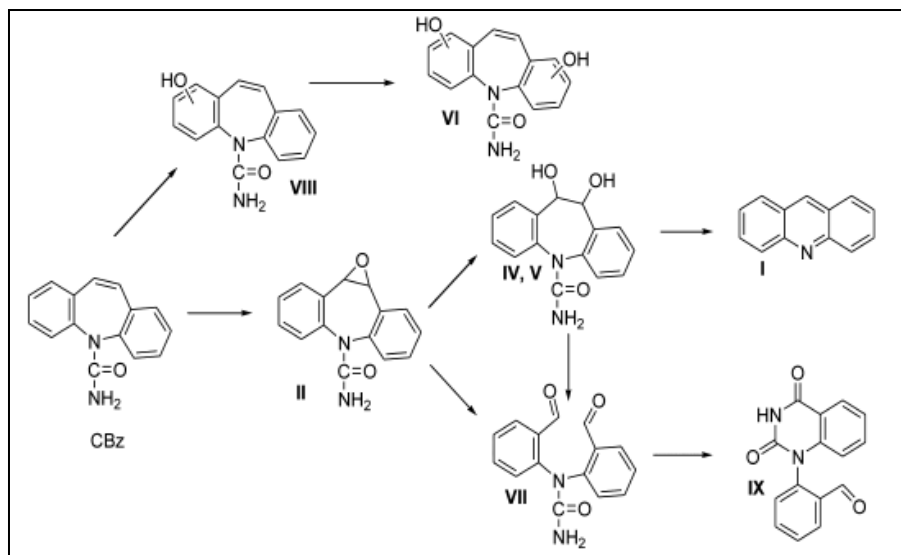


Figure 14 : Schématisation de la photodégradation de la CBZ. Les numéros font référence aux composés suivants : I :acridine; II :CBZ-10,11-époxyde; III :10-hydroxy-10,11-dihydroxy-CBZ; IV :10,11-dihydro-10,11-cis-dihydroxy-CBZ; V : 10,11-dihydro-10,11-trans-dihydroxy-CBZ (De Laurentiis *et al.*, 2012). IV et V désigne la molécule CBZ-Diol (aussi un métabolite) (De Laurentiis *et al.*, 2012).

La photolyse et la réaction avec les radicaux hydroxyles formés par la lumière sont les principaux mécanismes de dégradation envisagés pour la CBZ. Le modèle cinétique, développé par ces auteurs, tend à démontrer que l'acridine (I) serait légèrement plus persistante que la CBZ (De Laurentiis *et al.*, 2012). Vogna *et al.* (2004) ont montré que la photolyse de la CBZ impliquait la formation d'acridine dans des conditions environnementales naturelles (Vogna *et al.*, 2004).

### 3.3.2 Écotoxicologie

D'une manière générale, les produits pharmaceutiques sont susceptibles d'engendrer les mêmes effets physiologiques chez les organismes ne faisant pas partie de la classe des mammifères puisque certains récepteurs sont similaires et conservés à travers l'évolution (Fent *et al.*, 2006). Par ailleurs, il est à envisager que certains produits pharmaceutiques puissent déclencher des effets toxicologiques inattendus dus à quelques différences biologiques en terme de physiologie, de pharmacodynamique et de pharmacocinétique, chez les vertébrés inférieurs et invertébrés (Fent *et al.*, 2006). Ainsi, certains tests de toxicité supplémentaires seraient nécessaires afin d'élucider certains modes d'action spécifiques des médicaments sur les organismes. En effet, les tests courants de toxicité peuvent parfois n'être pas assez sensibles, ne détectant ainsi pas certains effets spécifiques toxicologiques provoqués par le composé (Fent *et al.*, 2006). Par ailleurs, les tests de toxicité chronique sont relativement courts en comparaison du cycle de vie des organismes (Benoît Ferrari *et al.*, 2003).

Le tableau suivant présente différents tests de toxicité aigus et chroniques réalisés sur six espèces différentes. Les valeurs de références EC<sub>50</sub>, NOEC et LOEC sont définies respectivement comme la concentration où 50 % des organismes démontrent un effet toxicologique (EC<sub>50</sub>), la concentration où aucun effet n'est observé (NOEC) et la plus petite concentration où un effet est observé (LOEC).

**Tableau 15 : Tests de toxicité aigus, effectués sur six espèces avec des effluents municipaux contaminés par de la CBZ. Adapté de (Benoît Ferrari *et al.*, 2003)**

| Organismes                             | Évaluation de la toxicité |                  | Concentrations [µg/L] |
|--|---------------------------|------------------|-----------------------|
| <i>V.fischeri</i> 30 min<br>(bactérie) | Luminescence              | EC <sub>50</sub> | > 81 000              |
| <i>D. magna</i> 48 h<br>(crustacé)     | Mobilité                  | EC <sub>50</sub> | > 13 800              |
| <i>C. dubia</i> 48 h<br>(crustacé)     | Mobilité                  | EC <sub>50</sub> | 77 700                |

**Tableau 16 : Tests de toxicité chroniques, effectués sur six espèces avec des effluents municipaux contaminés par de la CBZ. Adapté de (Benoît Ferrari *et al.*, 2003)**

| Organismes                                | Évaluation de la toxicité        |      | Concentrations [µg/L] |
|---|----------------------------------|------|-----------------------|
| <i>P. subcapitata</i> 96 h<br>(algue)     | Croissance                       | NOEC | >100 000              |
|   |                                  | LOEC | >100 000              |
| <i>B. calyciflorus</i> 48 h<br>(rotifère) | Reproduction                     | NOEC | 377                   |
|   |                                  | LOEC | 754                   |
| <i>C. dubia</i> 7 jours<br>(crustacé)     | Reproduction                     | NOEC | 25                    |
|   |                                  | LOEC | 100                   |
| <i>D. rerio</i> 10 jours<br>(poisson)     | Embryons et mortalité des larves | NOEC | 25 000                |
|   |                                  | LOEC | 50 000                |

L'analyse des tableaux 15 et 16 permet de constater que toutes les valeurs de références ( $EC_{50}$ , NOEC et LOEC) sont bien supérieures aux concentrations de CBZ pouvant être retrouvées dans l'environnement, en général inférieures à une dizaine de microgrammes par litre (tableau 12).

Une étude de Donner et al. (2013) a démontré que l'acridine et l'acridone, générées à la suite de la photodégradation de la CBZ (185 – 400 nm), présentent une toxicité plus importante que la CBZ elle-même (Donner *et al.*, 2013). En effet, l'utilisation d'UV, dans les stations d'épuration, ainsi que la photodégradation en conditions environnementales est ainsi susceptible de former des composés plus toxiques que la molécule initiale de CBZ. Par exemple, la plus faible concentration induisant un effet (LOEC) chez l'algue *P. subcapitata* pour l'acridone est de 1,09 mg/L tandis que pour la carbamazépine, cette concentration est de 40 mg/L. Parallèlement, une concentration d'acridine de 0,61 mg/L provoque l'inhibition de la croissance chez 50 % ( $EC_{50}$ ) de la population de *P. subcapitata* (Donner *et al.*, 2013). L'acridine appartient à la famille de azaarènes, une classe de polluants présents dans l'air et dans l'eau et possédant une activité mutagène et carcinogène (Shinohara *et al.*, 1983).

### 3.3.3 Évaluation du risque environnemental

Les médicaments à l'état de trace dans l'environnement sont peu susceptibles de poser un problème au niveau de la toxicité aiguë. En effet, dans la plupart des cas, les concentrations environnementales sont  $10^3$  à  $10^7$  plus faibles que les  $EC_{50}$  et  $LC_{50}$  (Fent *et al.*, 2006). Cependant, la situation est différente pour les tests de toxicité chronique où le manque de connaissances approfondies pose un problème. Ainsi, Fent et al. (2006) mentionne que dû à ce manque de connaissance, une évaluation environnementale du risque exacte est très difficile (Fent *et al.*, 2006).

Le risque potentiel d'un polluant, dans l'environnement, est évalué en comparant la concentration environnementale prédite ou mesurée (PEC ou MEC) avec la concentration prédite ne provoquant pas d'effet chez l'organisme (PNEC). Cette première concentration est calculée par rapport aux ventes du médicament, en fonction de la densité de population, de la production d'eaux usées et de l'effet de dilution. L'estimation du risque est effectuée grâce à au ratio «  $PEC / PNEC$  ». Si celui-ci est supérieur ou égal à un, alors un risque écotoxicologique est suspecté (Benoît Ferrari *et al.*, 2003). Le tableau 17 suivant présente les différents ratios de risques aigus et chroniques, pour les eaux de surface et pour les effluents à partir de deux études.

**Tableau 17 : Ratios de risques aigus et chroniques calculés pour la France et en Allemagne dans les eaux de surface et dans les effluents**

|                               | Ratios             |                    | Références                            |
|-------------------------------|--------------------|--------------------|---------------------------------------|
|                               | France             | Allemagne          |                                       |
| $PEC_{SW} / PNEC_{aigue}$     | 0,038 <sup>a</sup> | 0,061 <sup>a</sup> | (B. Ferrari <i>et al.</i> , 2004)     |
| $PEC_{SW} / PNEC_{chronique}$ | 2,4 <sup>a</sup>   | 3,85 <sup>a</sup>  | (B. Ferrari <i>et al.</i> , 2004)     |
| $PEC_{EFF} / PNEC^c$          | 29,2 <sup>b</sup>  | 47 <sup>b</sup>    | (Benoît Ferrari <i>et al.</i> , 2003) |

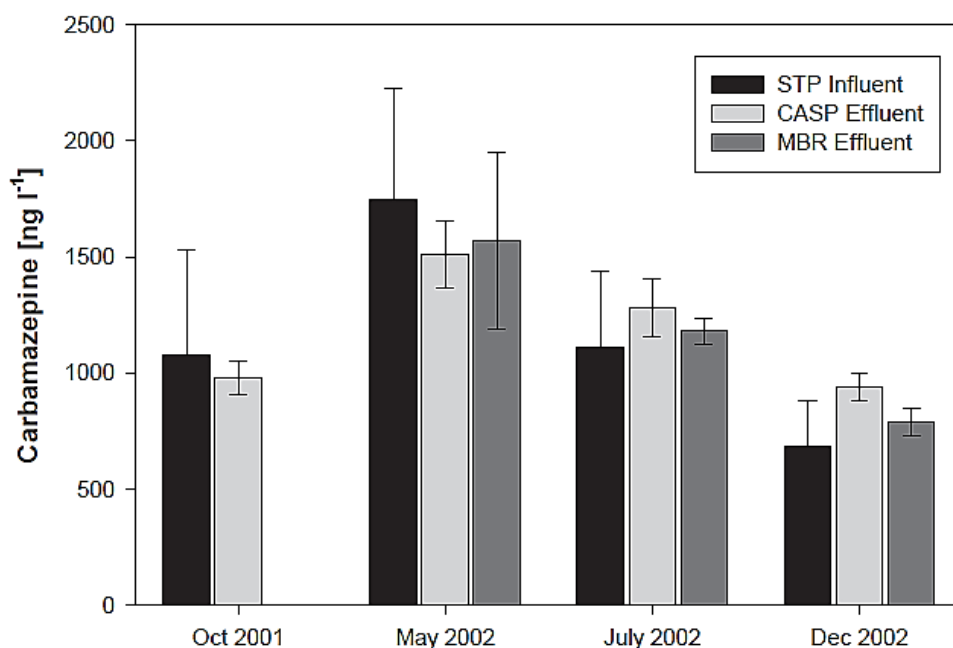
a : calculé pour en fonction de l'espèce la plus sensible au test sur un total de 10 espèces, b : calculé selon le « pire » scénario où aucun métabolisme n'a été considéré ni aucune biodégradation, c : calculé par extrapolation statistique

Il est intéressant de noter que le risque aigu pour la CBZ dans les eaux de surface semble négligeable, pour l'Allemagne et la France, car le ratio est inférieur à un. Cependant, les ratios calculés pour le risque chronique dans les eaux de surface, pour l'Allemagne et la France, sont supérieurs à l'unité. Par conséquent, un risque écotoxicologique, lié à la présence de résidus de CBZ, est suspecté. Ainsi, la faune et la flore aquatique sont susceptibles d'être affectées par ce médicament, à l'état de trace. Par ailleurs, le risque évalué, dans les effluents et pour ces deux pays, est aussi très important. Ceci implique que la carbamazépine pourrait ainsi causer des effets indésirables si les effluents étaient déversés dans le milieu récepteur sans dilution (Benoît Ferrari *et al.*, 2003).

### 3.4 Élimination de la CBZ et de ses métabolites par des méthodes conventionnelles de traitement d'effluents

Cette section s'intéresse à l'élimination de la CBZ et de ses métabolites et tentera d'expliquer pourquoi cette molécule est récalcitrante aux traitements d'assainissement conventionnel. En effet, la CBZ est éliminée en moyenne à hauteur de 10 % par les traitements d'assainissement conventionnels (Zhang *et al.*, 2008). Premièrement, il est important de rappeler certaines propriétés physico-chimiques de ce médicament : le «  $pK_a$  », le «  $\log K_{OW}$  », le «  $\log K_d$  » sont respectivement de 13,9, de 2,47, de 0,1 (Kosma *et al.*, 2014) (Verlicchi *et al.*, 2012). Ce dernier paramètre a été aussi évalué à 1,82 par d'autres auteurs (Stamatis *et al.*, 2013). Une valeur de «  $pK_a$  » de 13,9 indique que la CBZ n'a pas tendance à être ionisée et se retrouverait majoritairement sous forme neutre et moléculaire dans les eaux. Par ailleurs, le «  $K_{biol}$  » a été estimé entre 0,008 et 0,1 L g<sub>SS</sub><sup>-1</sup> d<sup>-1</sup> (Kosma *et al.*, 2014, Verlicchi

*et al.*, 2012). La constante de biodégradation «  $K_{biol}$  » est très faible (inférieure ou égale à  $0,1 \text{ L g}_{SS}^{-1} \text{ d}^{-1}$ ) et indique qu'aucune élimination significative par les micro-organismes ne peut être effectuée (Union Européenne, 2004). De plus, un «  $K_d$  » de  $1,2 \text{ L Kg}_{SS}^{-1}$  pour les boues secondaires, indique que la CBZ ne peut être adsorbée significativement sur les boues (Thomas A. Ternes *et al.*, 2004a). Par ailleurs, le «  $\log K_{OW}$  », d'une valeur de 2,45 démontre aussi la tendance de la CBZ à être dissoute dans la phase aqueuse. En effet, les composés démontrant un  $\log K_{OW} < 2,5$  auraient une faible tendance à s'adsorber sur les particules (Hawker *et al.*, 1988). L'adsorption et la biodégradation dans les boues activées étant les procédés majeurs permettant d'éliminer les composés dans les stations d'épuration (Union Européenne, 2004), une très faible biodégradabilité et une très faible adsorption pourraient expliquer la persistance de la CBZ (Clara *et al.*, 2004). La figure 15 fait état de cette dégradation inefficace, pour les procédés de traitement secondaires (boues activées et bioréacteur à membrane), en comparant les concentrations dans les affluents et les effluents.



**Figure 15 : Comparaison des concentrations médianes dans les affluents et les effluents traités par un procédé de boues activées d'une usine d'épuration (CASP) et par un bioréacteur à membrane (MBR) (Clara *et al.*, 2004)**

La comparaison des concentrations détectées dans l'affluent et dans l'effluent, provenant des boues activées, confirme la faible élimination de la CBZ par ce procédé, et ce, durant une période d'échantillonnage de plus d'un an. En outre, la différence de concentrations entre l'affluent et l'effluent traités par un bioréacteur à membrane indique que la membrane d'ultrafiltration utilisée ne permet pas

non plus de retenir efficacement la CBZ. Cette molécule passe à travers la membrane sous une forme inchangée (Clara *et al.*, 2004).

En outre, l'âge des boues est un paramètre important influençant l'élimination des molécules lors du passage dans les boues activées (Union Européenne, 2004). Les travaux de Clara *et al.* (2004) ont aussi prouvé que l'âge des boues n'influçait pas l'élimination de la CBZ. La figure 16 met en évidence ce phénomène.

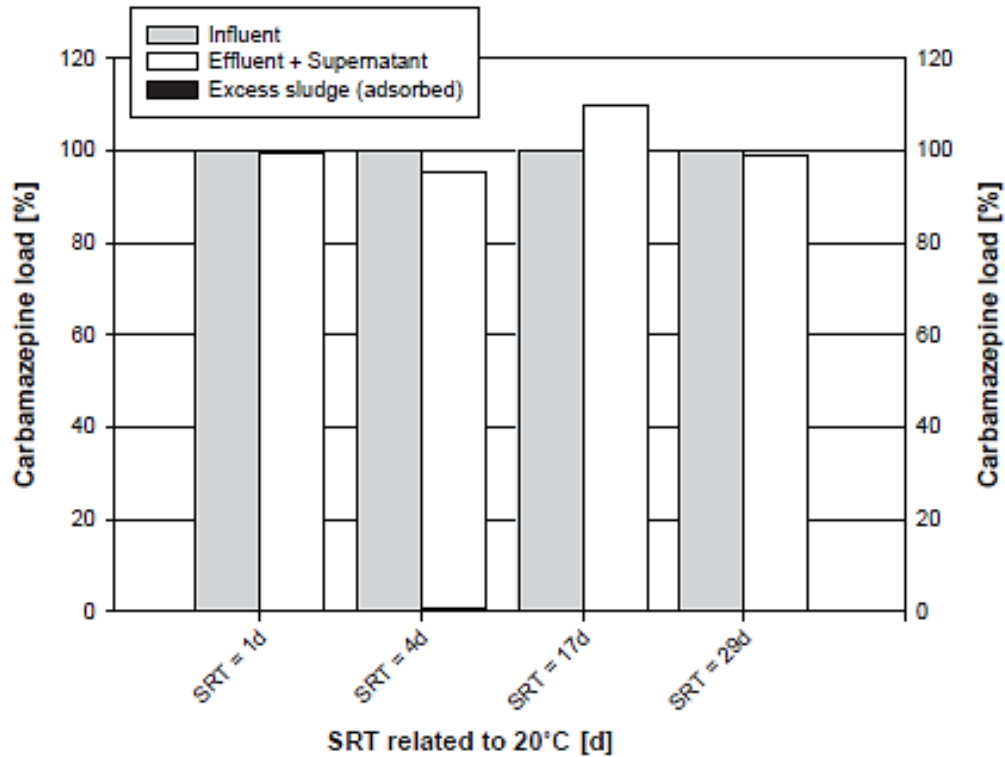


Figure 16 : Comparaison de l'adsorption de la CBZ pour quatre temps de rétention des boues (1 jour, 4 jours, 17 jours et 29 jours) (Clara *et al.*, 2004)

La figure 16 prouve ainsi qu'augmenter le temps de rétention des boues n'influence pas l'élimination de la CBZ. En effet, la fraction adsorbée sur l'excès de boues ayant sédimentées, est dans tous les cas, inférieure à 1 % de la concentration initiale de CBZ dans l'affluent, et ce, peu importe le temps de rétention (Clara *et al.*, 2004).

Par ailleurs, il est aussi important de mentionner que les métabolites connus de la CBZ possèdent des «  $\log K_{OW}$  » faibles variant de  $0,13 \pm 0,41$  à  $2,41 \pm 0,73$  (tableau 14) (Miao *et al.*, 2005). Par conséquent, ces molécules devraient être détectées majoritairement dans la phase aqueuse. Le tableau 18 fait état des concentrations retrouvées dans les effluents, dans les biosolides non traités et dans les biosolides traités.

Tableau 18 : Concentrations détectées dans les affluents, effluents, biosolides non traités et traités pour la CBZ et ses principaux métabolites en Ontario, adapté de (Miao *et al.*, 2005)

|   | CBZ            | CBZ-EP        | CBZ-2OH       | CBZ-3OH       | CBZ-DiOH         | CBZ-10OH      |
|---|----------------|---------------|---------------|---------------|------------------|---------------|
| <b>Affluent<br/>(ng/L)</b>                    | 356,1<br>± 5,8 | 39,2<br>± 1,2 | 59,0<br>± 2,1 | 55,4<br>± 6,1 | 1001,2 ±<br>12,5 | 22,2<br>± 2,5 |
| <b>Effluent<br/>(ng/L)</b>                    | 251,0<br>± 6,3 | 19,1<br>± 1,5 | 70,4<br>± 2,3 | 69,2<br>± 3,1 | 1081,2 ±<br>13,0 | 32,5<br>± 2,4 |
| <b>Biosolides<br/>non-traités<br/>(µg/Kg)</b> | 69,6<br>± 2,2  | n.d           | 1,9<br>± 1,1  | 1,6<br>± 0,8  | 7,5<br>± 0,7     | n.d           |
| <b>Biosolides<br/>traités<br/>(µg/Kg)</b>     | 258,1<br>± 4,7 | n.d           | 3,4<br>± 0,9  | 4,3<br>± 0,9  | 15,4<br>± 1,3    | n.d           |

L'analyse de ce tableau permet de mettre en évidence les fortes concentrations détectées de CBZ-DiOH de 1001,2 ± 12,5 ng/L dans les affluents et de 1081,2 ng/L dans les effluents, comparativement aux autres métabolites. Les composés CBZ-EP, CBZ-2OH et CBZ-3OH ont cependant été détectés, dans les effluents, à des concentrations plus faibles de respectivement 19,1, 70,4 et 69,2 ng/L. Les plus petites concentrations détectées dans les affluents et effluents, pour chacun de ses métabolites, pourraient être en partie expliquées par la plus faible quantité excrétée par le corps. En effet, selon la figure 13, ces métabolites sont excrétés à hauteur de 2 %, 4 % et 5 % par rapport à la dose initiale de CBZ ingérée. Par comparaison, la CBZ et la CBZ-Diol sont excrétées à environ 28 et 30 %. Par conséquent, puisqu'une quantité plus importante de CBZ et CBZ-Diol est rejetée par le corps, les concentrations respectives dans l'affluent de ces deux composés devraient être supérieures aux concentrations de CBZ-EP, CBZ-2OH et CBZ-3OH.

Par ailleurs, la CBZ-EP, la CBZ-2OH, la CBZ-3OH, la CBZ-10OH et la CBZ-DiOH sont faiblement éliminées des affluents. Le plus grand pourcentage d'élimination est observé pour le CBZ-EP avec 51,3 %. En outre, le métabolite CBZ-10OH a démontré un pourcentage de dégradation de 31,7 %. Quant à elle, la CBZ a démontré un taux d'élimination de 29,4 %. Les métabolites CBZ-2-OH,

CBZ-3-OH, CBZ-DiOH ne semblent pas être dégradés puisque la concentration est supérieure dans les effluents que dans les affluents. Par ailleurs, Miao, Yang and Metcalfe. (2005) ont observé qu'après le passage à la désinfection aux radiations UV, les concentrations en CBZ et CBZ-DiOH augmentaient. Ces auteurs ont proposé que les radiations UV permettraient la conversion de certains dérivés conjugués hydroxylés en une forme libre ou/et que les radiations pourraient modifier la matrice dissoute dans les effluents, ce qui favoriserait la disponibilité de ces composés. Cependant, un travail plus poussé est requis afin d'élucider ce phénomène (Miao *et al.*, 2005).

Dans la phase solide (biosolides non-traités et traités), les concentrations sont beaucoup plus faibles que dans la phase aqueuse, ce qui est suggéré, par les «  $\log K_{OW}$  » très faibles de ces métabolites ( $\log K_{OW} < 2,5$ ). La CBZ-EP et CBZ-10OH n'ont, par ailleurs, pas été détectées dans les biosolides. Leur «  $\log K_{OW}$  » sont respectivement 1,26 et de 0,93. La CBZ présente des concentrations, dans les biosolides, plus importantes comparativement à ces métabolites. Ce fait pourrait être expliqué par son plus grand «  $\log K_{OW}$  » d'une valeur de 2,45 (Union Européenne, 2004).

En conclusion, il a été montré, dans ce chapitre, que la CBZ est un polluant persistant et est faiblement éliminé par les usines d'épuration (moins de 10 %) (Zhang *et al.*, 2008), notamment en raison de sa faible biodégradation et de sa faible adsorption. Par ailleurs, les métabolites sont tout aussi à considérer que la molécule mère. Il a été notamment montré que les métabolites de la CBZ sont aussi récalcitrants au traitement, avec un pourcentage maximal d'élimination de 53 %. En outre, le composé CBZ-DiOH a été détecté à des concentrations beaucoup plus importantes que la molécule de CBZ et n'a montré aucune dégradation lors de son passage à travers l'usine d'épuration. Par conséquent, ces molécules sont aussi importantes à considérer pour l'évaluation des risques toxicologiques et écotoxicologiques.

Ainsi, devant la persistance de la CBZ et de ses métabolites, il est nécessaire de faire appel à des procédés plus puissants capables d'éliminer ce polluant. Tel qu'indiqué au tableau 8, les procédés d'oxydation avancée permettent d'éliminer jusqu'à 90 % de la CBZ. Ces procédés seront ainsi le sujet de la prochaine revue de littérature.



## 4 ÉLIMINATION DE LA CBZ PAR DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

La CBZ est un polluant réfractaire aux procédés d'assainissement conventionnel. Tel qu'expliqué dans le précédent chapitre, il est faiblement biodégradé dans les boues activées et s'adsorbe très peu sur les boues d'épuration. Ces deux caractéristiques rendent ainsi les traitements conventionnels inadéquats pour éliminer efficacement ce polluant. Le présent chapitre traite des méthodes alternatives d'oxydation des polluants organiques persistants tels que la CBZ.

### 4.1 Description des POA

Les POA sont utilisés comme méthodes alternatives pour l'oxydation des polluants récalcitrants dans les eaux, dans l'air et dans les sols (R. Dagher *et al.*, 2012b). En effet, ces procédés sont capables de dégrader une gamme importante de polluants grâce à la génération de radicaux libres ( $\text{OH}^\cdot$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{HO}_2^\cdot$ ), notamment les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\cdot$ ). Le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\cdot$ ) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu, lors de cette liaison, sont également partagés, un électron pour chaque atome (Millet, 1992a, Millet, 1992b) Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques). Ce radical est capable d'oxyder la plupart des molécules organiques, à des vitesses de réaction variant entre  $10^{-6}$  et  $10^{-9} \text{ M}^{-1}\text{S}^{-1}$  (Rivera-Utrilla *et al.*, 2013), et réagit notamment  $10^6 - 10^{12}$  fois plus rapidement que l'ozone ( $\text{O}_3$ ) (Calgon Carbon Corporation, 1996). Le couple redox ( $\text{OH}^\cdot/\text{H}_2\text{O}$ ) possède un potentiel d'oxydoréduction de 2,81 V/NHE, soit bien supérieur aux autres oxydants. À titre d'exemple, le couple  $\text{O}_3/\text{O}_2$  se caractérise par un potentiel de 2,07 V/NHE et le potentiel du couple  $\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$  est de 1,36 V/NHE.

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être classés en quatre catégories distinctes : (i) procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ), (ii) procédés photocatalytiques en phase hétérogène et homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), (iii) procédés d'oxydation sonochimique et (iv) procédé d'oxydation électrochimique (Zaviska F, 2009). Une description sommaire de ces procédés sera effectuée ci-dessous.

### 4.1.1 Réactif de Fenton

Le réactif de Fenton (procédé d'oxydation chimique en phase homogène) utilise deux réactifs soit le  $H_2O_2$  et le  $Fe^{2+}$  pour initier la production de radicaux libres ( $OH^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ , etc.). Dans ce traitement d'oxydation, le peroxyde d'hydrogène est décomposé par des sels métalliques en différentes étapes (initiation, propagation et terminaison). Le procédé peut être décrit principalement par l'équation chimique (Walling, 1975) citée dans (Mahamuni *et al.*, 2010):



Il est important de mentionner que plusieurs métaux sont aussi susceptibles d'initier la réaction de décomposition du peroxyde d'hydrogène tels que le cuivre et l'aluminium (Blais, 2013). Une variante de ce procédé est le photo-Fenton, qui utilise les rayonnements ultraviolets afin d'augmenter la production de radicaux libres grâce à la réduction du  $Fe^{3+}$  en  $Fe^{2+}$ . Dans ce traitement hybride, l'irradiation aux radiations ultraviolettes permet premièrement de décomposer le peroxyde d'hydrogène, mais aussi d'augmenter l'activité catalytique du fer en régénérant le  $Fe^{2+}$ . L'équation chimique suivante décrit ce procédé (Zaviska F, 2009) :



### 4.1.2 Procédé de Peroxonation

Le procédé de peroxonation ( $H_2O_2/O_3$ ) appartient aussi à la catégorie des procédés d'oxydation chimique en phase homogène. Celui-ci est un traitement très efficace où le  $H_2O_2$  accélère la décomposition de l'ozone et induit une série complexe de réactions radicalaires dont le mécanisme est présenté à la figure 17.

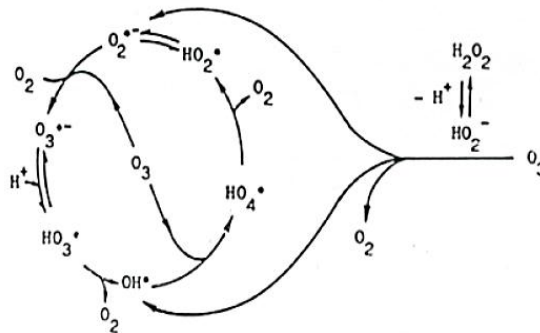


Figure 17 : Mécanismes réactionnels du couplage ozone et peroxyde d'hydrogène menant à la formation de radicaux libres (Doré, 1989) dans (Zaviska, 2012)

### 4.1.3 Procédés sonochimiques

Les procédés sonochimiques utilisent les ultrasons qui peuvent s'attaquer aux polluants, selon une action directe (physique) et indirecte (chimique). Dans l'action directe, les ultrasons à hautes fréquences créent des bulles de cavitation dans lesquelles se forment des radicaux hydroxyles via la pyrolyse de l'eau. La pyrolyse de l'eau se produit dans une gamme de température de 5200 K (Suslick *et al.*, 1986) dans (Mahamuni *et al.*, 2010). Ainsi, lorsque ces bulles de cavitation implosent, il y a ainsi libération des radicaux dans le milieu. Quant à l'action indirecte, les radicaux peuvent être formés par la rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène. Par ailleurs, du peroxyde d'hydrogène peut aussi être formé (Mahamuni *et al.*, 2010) (Zaviska F, 2009).

### 4.1.4 Procédés d'oxydation électrochimiques

De plus, les procédés d'oxydation électrochimique peuvent réagir selon deux manières différentes soit par voie directe (par électrolyse) ou indirecte. Ces traitements électrochimiques emploient des électrodes insolubles à forte surtension d'oxygène, en tant qu'anode. Ces électrodes permettent la génération à leur surface de radicaux hydroxyles qui peuvent oxyder le polluant. La réaction suivante présente la décharge anodique de l'eau sur l'électrode qui est placée en anode (où M représente un site actif de l'électrode) (Zaviska F, 2009) (Blais, 2013) :



Ces radicaux vont par la suite permettre l'oxydation du polluant dans le milieu aqueux. Par ailleurs, il est possible que dans certaines conditions, l'électrolyse ne parvienne pas à dégrader significativement le polluant. Dans ces cas précis, il peut être nécessaire d'ajouter des réactifs permettant la formation d'oxydants capables d'éliminer le polluant en milieu aqueux (Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>). De surcroît, l'oxygène dissous peut aussi être réduit pour former des oxydants tels que le HClO, le HBrO, le IOH, I<sup>3-</sup> ou du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Blais, 2013).

## 4.2 Comparaison des POA

Les procédés d'oxydation avancée permettent de générer des radicaux, lesquels réagissent avec un grand nombre de polluants réfractaires, en s'attaquant par exemple à leur double liaison C=C et à leurs noyaux aromatiques, caractéristiques de ces contaminants récalcitrants (Gogate *et al.*, 2004). Néanmoins, malgré leur objectif commun, soit la génération de radicaux, ces POA diffèrent de par leur

mode opératoire et de par leur mécanisme d'action. Par conséquent, ils se distinguent par certains avantages et inconvénients, spécifiques aux différents procédés. Le tableau 19 énumère ces avantages et inconvénients pour les divers POA décrits ci-dessus (procédés d'oxydation chimique en phase homogène, procédés photocatalytiques en phase hétérogène et homogène, procédés d'oxydation sonochimique et procédés d'oxydation électrochimique).

**Tableau 19 : Énumération des avantages et des inconvénients pour chacun des procédés d'oxydation avancée (Zaviska F, 2009)**

| Techniques  | Avantages  | Inconvénients  |
|---|--|--|
| <b>O<sub>3</sub> / UV</b>                         | Oxydant puissant; production simple de radicaux libres ; formation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ce qui permet d'assurer un effet rémanent lors de la désinfection des eaux | Traitement onéreux, réaction limitée par le transfert de masse; efficacité et durée de vie des lampes UV limitées, minéralisation souvent incomplète, sous-produits inconnus   |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup></b> | Oxydant puissant; décoloration rapide de la solution; minéralisation des colorants organiques  | Apport constant en H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , régénération limitée du catalyseur, transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O   |
| <b>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> / UV</b>            | Source importante et directe de radicaux hydroxyles; 100 % de rendement quantique de la photolyse  | Transport, stockage et manipulation de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , efficacité et durée de vie des lampes UV limitée, faible coefficient d'absorption de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , production de sous-produits inconnus |
| <b>TiO<sub>2</sub> / UV</b>                       | Installation simple, dégradation efficace des composés organiques  | Limitation par le transfert de masse, nécessité de récupération du catalyseur après réaction, efficacité et durée de vie limitée des lampes UV   |
| <b>Électro-oxydation</b>                          | Élimination efficace des composés organiques; pas d'ajout supplémentaire de réactifs chimiques; action directe et indirecte du courant électrique                              | Efficacité de courant diminue au cours du traitement, réaction parasite (formation d'O <sub>2</sub> moléculaire)   |
| <b>Sonochimie</b>                                 | Excellent transfert de masse; plusieurs modes de dégradation : pyrolyse, cisaillement, attaque par les radicaux OH°  | Procédé coûteux très sensible aux caractéristiques de l'effluent   |

Le tableau suivant présente les différents pourcentages de dégradation de la CBZ associés à certains procédés d'oxydations avancés, tels que la photolyse (UV), UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le réactif de Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Fe<sup>2+</sup>), l'UV-Fenton (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, UV, Fe<sup>2+</sup>) et la combinaison de TiO<sub>2</sub>/UV (photocatalyse).

**Tableau 20 : Procédés d'oxydation avancée appliqués au traitement des eaux contaminées par de la CBZ, pour différentes matrices**

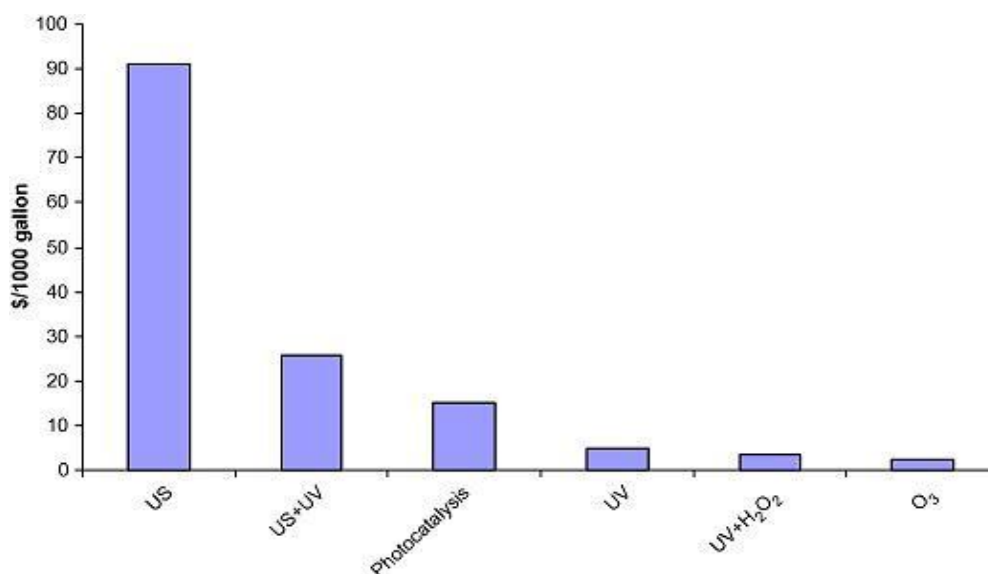
| POA                                | Paramètres expérimentaux  | Type de matrice       | Dégradation [%] | Références                           |
|------------------------------------|---|-----------------------|-----------------|--------------------------------------|
| UV                                 | [CBZ] = 4,2 µM, Temps de réaction = 7 min, 172 mJ/cm <sup>2</sup>   | Eau déionisée         | 14,2            | (Chao-Meng Dai <i>et al.</i> , 2012) |
|                                    | [CBZ] = 1 à 3 µM; 100 mJ/cm <sup>2</sup> (lampe au mercure à pression faible); λ= 254 nm  | Eau de surface        | 0               | (Pereira <i>et al.</i> , 2007)       |
|                                    | 253,7 nm, 153 µW/cm <sup>2</sup><br>[CBZ] = 42,32 µM, 90 min  | Eau distillée         | 5               | (Deng <i>et al.</i> , 2013)          |
|                                    | 9 W-UVA, 120 min, [CBZ] = 10 mg/L   | Eaux usées tertiaires | 7               | (Achilleos <i>et al.</i> , 2010)     |
| UV / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> | [CBZ] = 4,2 µM; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5 mM, Temps de réaction = 7 min, 172 mJ/cm <sup>2</sup>                      | Eau déionisée         | 40,6            | (Chao-Meng Dai <i>et al.</i> , 2012) |
|                                    | [CBZ] = 3 µM ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mg/L, 100 mJ/cm <sup>2</sup> (lampe à pression moyenne); λ= 200 - 300 nm   | Eau de surface        | 13              | (Pereira <i>et al.</i> , 2007)       |
|                                    | [CBZ] = 3 µM; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 10 mg/L, (lampe à pression moyenne à 257 mJ/cm <sup>2</sup> ); λ= 200 - 300 nm | Eau de surface        | 50              | (Pereira <i>et al.</i> , 2007)       |
|                                    | 90 min de traitement, 253,7 nm, 153 µW/cm <sup>2</sup><br>[CBZ] = 42,32 µM  | Eau distillée         | 96,22           | (Deng <i>et al.</i> , 2013)          |
|                                    | [CBZ] = 2,0 x 10 <sup>-2</sup> mM, 4 min, [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5 mM, pH 5, 254 nm                                 | Eau distillée         | 100             | (Klavarioti <i>et al.</i> , 2009)    |

|                             |   |                 |                                       |   |
|-----------------------------|---|-----------------|---------------------------------------|---|
| <b>Fenton</b>               | [CBZ] = 4,2 µM; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5 mM, [Fe <sup>2+</sup> ] = 2 mM, Temps de réaction = 7 min, pH <sub>i</sub> = 3,5 | Eau déionisée   | 67,8 ± 2,6                            | (Chao-Meng Dai <i>et al.</i> , 2012)      |
|                             | [CBZ] = 1 µg/L, [Fe <sup>2+</sup> ] = 20 mg/L, pH 3, 30 min, ratio H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /Fe <sup>2+</sup> = 2,5              | Eaux usées      | 100                                   | (Li <i>et al.</i> , 2012)                 |
|                             | [CBZ] = 100 µg/L; 0,2 à 0,8 mM H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] / [Fe <sup>2+</sup> ] = 50, 180 min   | Eaux usées      | 84 à 100                              | (Mohapatra <i>et al.</i> , 2013)          |
| <b>UV / Fenton</b>          | [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 5 mM, [Fe <sup>2+</sup> ] = 2 mM, Temps de reaction = 7 min, 30 W;                                 | Eau déionisée   | 86,9 ± 1,7                            | (Chao-Meng Dai <i>et al.</i> , 2012)      |
|                             | [CBZ] = 4,2 µM, pH <sub>i</sub> = 3,5 Persulfate /Fe(II) 2:1, [CBZ]= 50 µM, 30 min  | Eaux usées      | 100                                   | (Moussa Mahdi Ahmed <i>et al.</i> , 2014) |
| <b>UV / TiO<sub>2</sub></b> | [TiO <sub>2</sub> ] = 1,5 g/L, Temps de réaction = 7 min, 30 W; [CBZ] = 4,2 µM, UV, pH 6,5  | Eau déionisée   | 70,4 ± 4,2                            | (Chao-Meng Dai <i>et al.</i> , 2012)      |
|                             | [TiO <sub>2</sub> ] = 0,02 g/L, [CBZ] = 5 mg/L, temps de traitement : 30 min, Intensité = 400 W ; UV                                  | Eau souterraine | 93,5                                  | (Shirazi <i>et al.</i> , 2013)            |
|                             | Nanofibre de TiO <sub>2</sub> , 254 nm, pH 7, temps de reaction = 4 h, [CBZ] = 5 mg/L   | Eau distillée   | 78                                    | (Meng Nan Chong <i>et al.</i> , 2012)     |
|                             | [TiO <sub>2</sub> ] = 0,8 g /L, UV-350 nm, 120 min irradiation time, pH 8,1, [CBZ] = 5 mg/L   | Eau distillée   | Environ 95 (lecture sur le graphique) | (Rizzo <i>et al.</i> , 2009)              |
| <b>O<sub>3</sub></b>        | [CBZ] = 3,3 x 10 <sup>-6</sup> mol dm <sup>-3</sup><br>[O <sub>3</sub> ] = 2,08 x 10 <sup>-5</sup> mol dm <sup>-3</sup>               | Eau distillée   | 100                                   | (Andreozzi <i>et al.</i> , 2002)          |

L'analyse du tableau 20 permet de constater l'hétérogénéité des résultats obtenus pour la dégradation de la CBZ par certains POA. Ces résultats sont indubitablement dépendants des conditions expérimentales utilisées dans ces différents travaux. Par conséquent, ces travaux ne sont pas

directement comparables. Cependant, il est important de mettre en évidence que ces procédés permettent une oxydation efficace du polluant, qui est, dans la plupart des cas, supérieure à 75 % d'élimination. Ce taux de dégradation est bien supérieur à l'élimination faite par les traitements d'assainissement conventionnels, qui est en moyenne inférieure à 10 % (Zhang *et al.*, 2008).

De plus, un aspect très important à évaluer est le coût relatif de chacun de ces procédés. Ainsi, même si un procédé possède des rendements épuratoires élevés, son coût important peut être une limitation à considérer. La figure 18 fait état de ces coûts pour quelques POA dans le cas du traitement des eaux usées contaminées par du TCE.



**Figure 18: Comparaison de différents POA pour une dégradation de 90 % de la concentration initiale du TCE. Le coût est exprimé pour 1000 gallons d' eaux usées soit 3790 L d'eaux usées. Le détail du calcul peut être retrouvé dans (Mahamuni *et al.*, 2010)**

La figure 18 compare certains POA et démontre que l'utilisation d'ultrasons (US) génère des coûts importants comparativement à la photocatalyse, la photolyse (UV) par exemple. Tel qu'indiqué au tableau 20, la photocatalyse (UV/TiO<sub>2</sub>) a démontré une très bonne efficacité ( $\geq 70$  %) pour dégrader la CBZ et ce, dans l'eau souterraine et l'eau déionisée. Ainsi, face à ces nombreux avantages, ce POA mérite une attention particulière. La photocatalyse fera l'objet des prochaines sections.

### 4.3 Description de la photocatalyse

La photocatalyse est apparue ces dernières années comme un procédé d'oxydation avancée en pleine émergence. Cependant, cette technique d'oxydation est connue depuis de nombreuses années. En effet, le terme « photocatalyse » est apparu la première fois dans un article rédigé par Hauffe en 1964, dans la revue '*Journal of Catalysis*' (Herrmann, 2010).

La photocatalyse est un procédé combinant un photocatalyseur (semi-conducteur) et des radiations lumineuses. Cette technique d'oxydation peut être réalisée dans plusieurs milieux soit dans l'air, dans une phase aqueuse ou dans des phases organiques liquides pures (Herrmann, 1999). La photocatalyse peut être utilisée pour oxyder une gamme importante de polluants ou pour désinfecter les eaux contaminées par des micro-organismes. L'application de la photocatalyse à la désinfection a été révélée pour la première fois en 1985 par Matsunaga et al (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

Grâce à certaines de ses caractéristiques intéressantes, l'utilisation de la photocatalyse a été élargie au traitement de l'eau. En effet, ce procédé peut être opéré à température et à pression ambiante et une minéralisation complète des molécules et de leurs sous-produits de dégradation est possible. Par ailleurs, la photocatalyse présente des faibles coûts opératoires comparativement à d'autres POA (la sonochimie par exemple) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

La fonction du photocatalyseur est la conversion des photons en énergie chimique (Hurum *et al.*, 2003). En effet, lorsque l'énergie d'un photon, d'une longueur d'onde appropriée, est absorbée par le photocatalyseur, l'électron de la bande de valence (situé dans la dernière orbitale) va être photoexcité dans la bande de conduction du semi-conducteur. Afin que la longueur d'onde soit appropriée, il est nécessaire que l'énergie apportée par le photon soit supérieure ou égale à la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (Meng Nan Chong *et al.*, 2010), définie comme la bande interdite. Grâce au mouvement de l'électron vers la bande de conduction, une séparation des charges est créée avec une bande de valence désormais dépourvue d'électrons (Meng Nan Chong *et al.*, 2010) et un électron non apparié dans la bande de conduction ( $e^-/h^+$ ). Il a été rapporté que ces charges ( $e^-/h^+$ ) sont liées à la surface du semi-conducteur et ne se recombinaient pas systématiquement directement après l'excitation de photocatalyseur (Furube *et al.*, 2001). Cependant, en l'absence de piègeurs d'électrons, adsorbés à la surface du photocatalyseur ( $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $OH^-$ ), l'électron retourne dans la bande de valence, en générant de la chaleur, et par conséquent, aucune dégradation des polluants n'est possible. Les trous «  $h^+_{BV}$  » sont reconnus pour leur fort pouvoir oxydant qui a été évalué à + 1,0 à 3,5 V / NHE tandis que les électrons «  $e^-_{VB}$  » sont caractérisés par des potentiels de + 0,5 à -1,5 V / NHE. Ces valeurs varient en fonction du type de catalyseur et des conditions oxydantes (Meng Nan



Chong *et al.*, 2010). Il aussi important de mentionner que le transfert des électrons photogénérés aux espèces adsorbées sur le photocatalyseur dépend des positions des bandes de valence et de conduction du semi-conducteur et des potentiels redox des molécules adsorbées (Fujishima *et al.*, 2000).

La figure 19 présente les réactions chimiques initiées grâce à l'action de la lumière sur le photocatalyseur (dans ce cas-ci le TiO<sub>2</sub>, pour une de ces phases cristallines l'anatase).

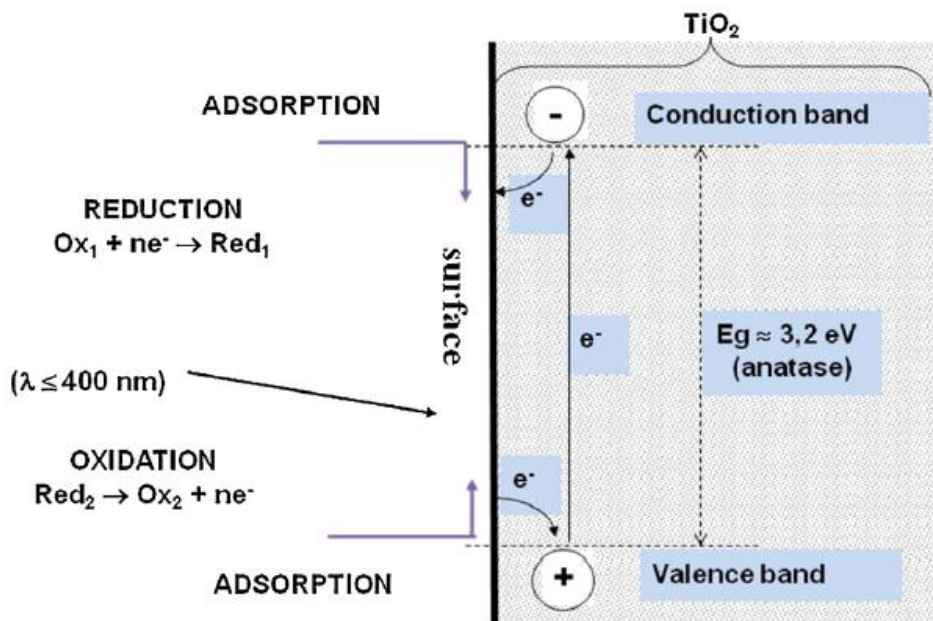
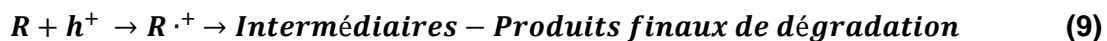
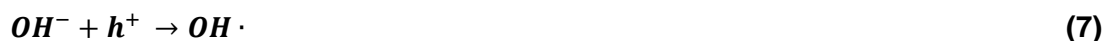


Figure 19 : Schématisation des réactions impliquées dans le mécanisme photocatalytique (Herrmann, 1999)

Ainsi, en présence de piègeurs d'électrons, une cascade de réactions d'oxydoréduction peut se produire à la surface du TiO<sub>2</sub>. Ces réactions sont présentées ci-dessous (Meng Nan Chong *et al.*, 2010) :



Tel que présenté ci-dessus dans les équations 6 à 12, la séparation des charges photocatalysées entraîne la génération d'espèces oxygénées réactives ( $\text{HOO}^\cdot$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^{\cdot-}$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ). Ces molécules vont ainsi oxyder les polluants présents. La présence d'espèces adsorbées sur le photocatalyseur est nécessaire pour générer ces radicaux, notamment la présence d'eau qui est indispensable (Gaya *et al.*, 2008). En outre, cette oxydation indirecte, le polluant peut aussi être oxydé par les trous «  $h^+$  », si celui-ci est adsorbé à la surface du photocatalyseur. Une étude réalisée par Ishibashi *et al.* (2000) a déterminé que ces trous jouaient un rôle important dans l'oxydation des polluants. Par ailleurs, ces auteurs mentionnent que les réactions d'oxydation prendraient place majoritairement à la surface du photocatalyseur plutôt que via la diffusion des espèces oxygénées réactives de la surface vers la solution, tel qu'avancé par certains auteurs (Ishibashi *et al.*, 2000).

Le procédé photocatalytique est composé de cinq grandes étapes: (i) le transfert de masse des composés de la phase liquide à la surface du photocatalyseur, (ii) l'adsorption des molécules à la surface du photocatalyseur photo-activé, (iii) la réaction chimique à la surface du photocatalyseur, (iv) la désorption des intermédiaires de dégradation de la surface et (v) le transfert de masse des intermédiaires de la région interface à la phase liquide. Il a été rapporté que les réactions (i) et (v) sont très rapides comparativement aux réactions (ii), (iii) et (iv) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). L'adsorption des molécules ou le contact avec le catalyseur durant le procédé photocatalytique est une étape très importante. Par exemple, une étude de Vinodgopal et Kamat. (1992), mentionnée dans l'article de Chong *et al.* (2010), rapporte que la vitesse de dégradation photocatalytique est fonction de la couverture de la surface du catalyseur par le polluant (Vinodgopal *et al.*, 1992) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

#### **4.4 Paramètres expérimentaux influençant le processus photocatalytique**

Les vitesses d'oxydation des polluants ainsi que l'efficacité épuratoire du procédé photocatalytique sont dépendantes de plusieurs paramètres. Les prochaines sections visent à dénombrer ceux-ci et à expliquer comment chaque paramètre affecte le rendement photocatalytique.

##### **4.4.1 Type et concentration de photocatalyseur**

Un photocatalyseur dit « idéal » devrait posséder une très bonne photostabilité, être chimiquement et biologiquement inerte, posséder un faible coût ainsi qu'une excellente capacité à adsorber les réactifs sous une activation photonique (Gaya *et al.*, 2008). Dans la littérature, l'utilisation de plusieurs photocatalyseurs a été rapportée. Le tableau 21 permet d'indiquer les différentes caractéristiques des

photocatalyseurs notamment leurs longueurs maximales d'onde d'absorption qui se situent dans le domaine des ultraviolets ou dans le visible.

**Tableau 21 : Caractéristiques des différents photocatalyseurs utilisés dans la littérature. Les bandes interdites et les potentiels redox pour ces semi-conducteurs ont été déterminés à pH 7 (R. Daghrir *et al.*, 2012b)**

| Semi-conducteur  | Bande interdite (eV) | Longueurs d'onde d'absorption maximale (nm) | Gamme   | Bande de valence (V / NHE) | Bande de conduction (V / NHE) |
|------------------|----------------------|---|---------|----------------------------|-------------------------------|
| TiO <sub>2</sub> | 3,2                  | 387   | UV      | +3,1                       | -0,1                          |
| SnO <sub>2</sub> | 3,8                  | 318   |         | +4,1                       | +0,3                          |
| ZnO              | 3,2                  | 387   |         | +3,0                       | -0,2                          |
| ZnS              | 3,7                  | 335   |         | +1,4                       | -2,3                          |
| WO <sub>3</sub>  | 2,8                  | 443   | visible | +3,0                       | +0,4                          |
| CdS              | 2,5                  | 496   |         | +2,1                       | -0,4                          |
| CdSe             | 2,5                  | 729   |         | +1,6                       | -0,1                          |

Le plus utilisé de ces semi-conducteurs est le TiO<sub>2</sub>, dû particulièrement à ses excellentes propriétés physiques et chimiques (Meng Nan Chong *et al.*, 2010, R. Daghrir *et al.*, 2013d). Pour ces raisons, dans le cadre de ce chapitre, l'emphase sera mise sur ce catalyseur. Ce photocatalyseur a montré qu'il pouvait dégrader une vaste gamme de polluants réfractaires tels que des pesticides, des composés pharmaceutiques, des perturbateurs endocriniens, des colorants, mais aussi éliminer efficacement les bactéries (Sin *et al.*, 2012) (S. Ahmed *et al.*, 2011, Bamba *et al.*, 2008, Caliman *et al.*, 2009, Konstantinou *et al.*, 2004, Saquib *et al.*, 2003, Tong *et al.*, 2012). Ce photocatalyseur est le plus actif dans les longueurs d'onde entre 300 et 390 nm et reste stable malgré les multiples réutilisations et ce, contrairement au CdS qui a tendance à se dégrader en générant des produits toxiques. En outre, le TiO<sub>2</sub> possède une très grande stabilité thermique et possède un faible coût (R. Daghrir *et al.*, 2013d).

Un autre avantage de ce catalyseur est qu'il permet la réduction des protons ( $E_{\text{NHE}}(\text{H}^+/\text{H}_2) = 0,0 \text{ eV}$ ) et l'oxydation de l'eau ( $E_{\text{NHE}}(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ eV}$ ). Plus spécifiquement, les potentiels d'oxydoréduction des

molécules absorbées, des bandes de valence et de conduction permettent de générer des réactions d'oxydoréduction. En effet, le potentiel redox de l'oxygène accepteur des électrons photogénérés ( $E^\circ(\text{O}_2/\text{O}_2^\circ) = -0,33 \text{ V}$ ) est moins négatif que le potentiel de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  ( $-0,52 \text{ V/NHE}$  à pH 7) (R. Daghri *et al.*, 2013d) (Carp *et al.*, 2004). Ainsi, grâce à ces réactions d'oxydoréductions, il peut avoir génération d'espèces oxydantes. Dans la structure atomique du  $\text{TiO}_2$ , la bande de conduction est formée par les orbitales 3d du  $\text{Ti}^{4+}$  et la bande de valence est composée du chevauchement des orbitales 2p de l'oxygène.

Le  $\text{TiO}_2$  existe sous trois cristallines polymorphiques soit l'anatase, le rutile et le brookite. Cependant, c'est l'anatase et le rutile qui sont utilisés en photocatalyse tandis que le brookite étant peu étudié (R. Daghri *et al.*, 2013d). En effet, le brookite se transforme en rutile à des basses températures (Diebold, 2003). L'anatase et le rutile possèdent leurs propres caractéristiques. Celles-ci sont présentées dans le tableau 22.

**Tableau 22 : Caractéristiques des deux phases cristallines du  $\text{TiO}_2$  (R. Daghri *et al.*, 2012b)**

| Paramètres                        | Anatase                        | Rutile                     |
|-----------------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| Structure cristalline             | Quadratique                    | Quadratique                |
| Stabilité                         | Thermodynamiquement métastable | Thermodynamiquement stable |
| Surface spécifique                | Haute                          | Basse                      |
| Bande interdite (eV)              | 3,2                            | 3,0                        |
| Longueur d'onde d'absorption (nm) | 385                            | 405                        |
| Photoconductivité                 | Haute                          | Basse                      |
| Activité photocatalytique         | Plus active                    | Moins active               |
| Densité                           | 3,89                           | 4,27                       |

L'anatase apparaît souvent comme la phase cristalline la plus active (Bunsho Ohtani *et al.*, 1997), en raison de sa meilleure affinité d'adsorption pour les composés organiques, (Stafford *et al.*, 1993) ainsi

qu'un taux plus faible de recombinaison (Hurum *et al.*, 2003) (Su *et al.*, 2011). L'anatase est thermodynamiquement moins stable que le rutile et sa formation est favorisée à des températures relativement basses (< 600 °C). Ces plus faibles températures pourraient expliquer la plus grande surface spécifique et une plus importante densité de sites actifs nécessaires à l'adsorption et à la catalyse (Herrmann, 1999). Cependant, dans la phase anatase, la séparation des charges (déplacement des électrons dans la bande de conduction) nécessite plus d'énergie que pour le rutile. En effet, la bande interdite de l'anatase est plus grande que celle du rutile (3,2 eV pour l'anatase et 3,0 eV pour le rutile). Par conséquent, la longueur d'onde maximale est de 385 nm pour l'anatase et de 405 nm pour le rutile. Cette caractéristique a pour principale conséquence la très faible efficacité épuratoire du TiO<sub>2</sub> dans le domaine du visible (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

Un des photocatalyseurs le plus utilisé est le P25. Il est composé d'un certain ratio d'anatase et de rutile (Su *et al.*, 2011). Ce réactif est considéré comme le photocatalyseur standard de référence pour la comparaison de la photoactivité dans différentes conditions (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Ohtani *et al.* (2010) ont évalué que ce photocatalyseur était composé de 80 % d'anatase, de 15 % de rutile et de 5 % d'une phase amorphe (B. Ohtani *et al.*, 2010). De nombreux auteurs ont essayé d'expliquer pourquoi cette combinaison de rutile et d'anatase possédait de meilleures performances photocatalytiques comparativement aux catalyseurs uniquement composés d'anatase ou de rutile. Certains auteurs dans la littérature ont proposé un effet synergique entre le rutile et l'anatase (Su *et al.*, 2011). Cette synergie entre ces deux phases cristallines pourrait notamment se produire via une séparation des charges, limitant ainsi toute recombinaison. Une première hypothèse, suggérée par Bickley *et al.* (1991), proposait le transfert des électrons vers un site de plus basse énergie dans le rutile (Bickley *et al.*, 1991). Un autre modèle a été proposé par Hurum *et al.* (2003) qui a lui évoqué un possible transfert des électrons du rutile à l'anatase. Ce transfert tendrait ainsi à stabiliser la séparation des charges. En outre, ces auteurs ont aussi émis l'hypothèse que la petite taille des cristallites de rutile faciliterait ce transfert (Hurum *et al.*, 2003).

Ainsi, le type de TiO<sub>2</sub> est un paramètre très important influençant le rendement photocatalytique. Achilleos *et al.* (2010) ont étudié l'effet de six catalyseurs à base de TiO<sub>2</sub>, en suspension pour la dégradation de la carbamazépine et de l'ibuprofène. Ces six réactifs étaient composés d'anatase et de rutile (Degussa P25), d'anatase (Hombikat UV100, Tronox A-K-1, Aldrich) et de rutile (Tronox TR, Tronox TR-HP-2). Le P25 a clairement montré une nette supériorité par rapport aux catalyseurs formés uniquement d'anatase ou de rutile. De surcroît, tous les photocatalyseurs à base d'anatase ont montré des meilleurs rendements photocatalytiques par rapport aux réactifs constitués uniquement de rutile (Achilleos *et al.*, 2010).

Le photocatalyseur peut être utilisé de différentes façons, soit en suspension ou fixé sur un support. Le catalyseur appliqué en suspension est souvent associé avec une plus importante génération d'espèces oxygénées réactives, proportionnelle à la quantité de sites actifs du  $\text{TiO}_2$ . Ainsi, les réacteurs à photocatalyseur en suspension sont caractérisés par une grande surface de photocatalyseur par unité de volume. Cependant, une étape finale de filtration est nécessaire pour que l'eau traitée soit exempte de catalyseur (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Quant aux photocatalyseurs fixés sur un support, l'activation photonique est un paramètre limitant, puisqu'il est possible que les photons ne puissent pas atteindre tous les sites actifs du  $\text{TiO}_2$  (Pozzo *et al.*, 1997) dans (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Par ailleurs, les réacteurs à catalyseur supporté sont souvent associés à une limitation du transfert de masse sur la couche de photocatalyseur (Meng Nan Chong *et al.*, 2010) .

La concentration en photocatalyseur est aussi un facteur impactant le procédé photocatalytique. Les vitesses initiales de réaction ont été observées telles que directement proportionnel à la masse de photocatalyseur. En effet, en augmentant la quantité de catalyseur, le nombre de sites actifs est plus important. Ce fait a été vérifié par une étude de Doll et Frimmel. (2004) où en augmentant les concentrations de 0,1 à 1000 mg/L de P25 et d'UV100 (photocatalyseurs à base de  $\text{TiO}_2$ ), les constantes de vitesse d'oxydation de la CBZ «  $k$  » ont augmenté de 0,0001 à 0,36  $\text{min}^{-1}$  pour le P25 et de 0,00014 à 0,025  $\text{min}^{-1}$  pour l'UV100.

Cependant, au-delà d'une certaine concentration, la vitesse d'oxydation n'augmente plus en fonction de la concentration en photocatalyseur et un plateau est observé. Cette concentration limite correspond à la quantité maximale de  $\text{TiO}_2$  où toutes les surfaces des particules sont exposées aux radiations lumineuses. Celle-ci est susceptible de varier dépendamment de la configuration du réacteur. Il a été rapporté que la détermination de la concentration optimale dépend principalement des dimensions du réacteur photocatalytique où le diamètre semble être un paramètre important (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Cette concentration optimale doit être déterminée afin d'éviter toute utilisation excessive de catalyseur et pour s'assurer d'une absorption maximale des photons (Herrmann, 1999). La figure 20 présente un exemple de la variation de la constante de vitesse d'oxydation en fonction de la concentration en photocatalyseur présentée dans l'étude de Chong et al. (2009).

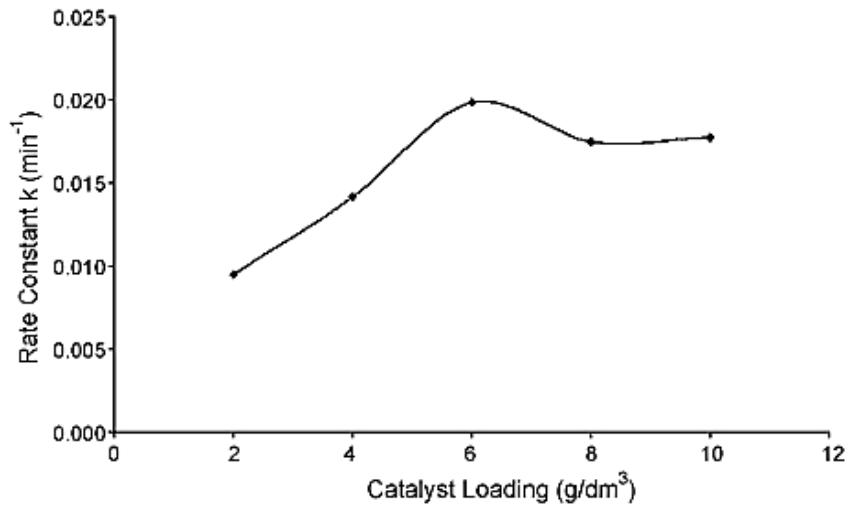


Figure 20 : Effet de la concentration en TiO<sub>2</sub>/K sur la constante de vitesse pour un réacteur photocatalytique de type annulaire (M. N. Chong *et al.*, 2009b)

Cette figure met en évidence l'atteinte d'une concentration optimale, là où la vitesse est la plus élevée, suivit d'une légère baisse de vitesse atteignant un plateau. Dans ce cas-ci, un excès de photocatalyseur, soit pour une concentration supérieure à 6 g/dm<sup>3</sup>, génère une grande turbidité. Cette turbidité gêne la pénétration de la lumière dans le réacteur en augmentant sa dispersion par les particules de catalyseur (Martinez *et al.*, 2011). Ceci réduit ainsi la surface du TiO<sub>2</sub> illuminée et par conséquent diminue l'efficacité photocatalytique (Meng Nan Chong *et al.*, 2010, Gaya *et al.*, 2008). Ce phénomène a aussi été observé par Dai *et al.* (2012) où les auteurs ont observé une vitesse maximale à 1,5 g/L de TiO<sub>2</sub> (avec 1 mg/L de CBZ) puis une baisse du rendement épuratoire à 2 g/L de TiO<sub>2</sub> (Chao-Meng Dai *et al.*, 2012).

#### 4.4.2 Effet de la concentration initiale en CBZ

La vitesse de dégradation des polluants est fortement influencée par la concentration en polluant. Cette vitesse initiale d'élimination peut être décrite par le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood (L-H) selon l'équation suivante qui est appropriée pour les réactions catalytiques hétérogènes (Kumar *et al.*, 2008) (Malato *et al.*, 2009) :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (13)$$

Où «  $r$  » est la vitesse initiale de réaction, «  $C$  » est la concentration en polluant x, «  $\theta_x$  » est la fraction de la surface couverte par le polluant, «  $k_r$  » est la constante de vitesse et «  $K$  » est la constante d'adsorption du polluant sur le catalyseur.

L'application de cette équation est valable pour chacune des suppositions suivantes: (i) la réaction s'effectue entre deux composés adsorbés soit les radicaux et le polluant organique, (ii) la réaction s'opère entre les radicaux dans l'eau et les polluants organiques adsorbés, (iii) la réaction se produit entre les radicaux à la surface et les composés organiques dans l'eau, (iv) la réaction prend place dans l'eau entre les radicaux et les molécules organiques (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

Certaines études ont montré que les cinétiques du premier ordre ou d'ordre zéro sont suffisantes pour modéliser la minéralisation des polluants organiques. Cependant, Chong et al. (2010) ont avancé que ces modèles sont applicables uniquement lorsque les concentrations du contaminant sont très faibles (de l'ordre du millimolaire) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). En outre, cette simplification est uniquement possible lorsque  $KC_0 \gg 1$  (pour les cinétiques d'ordre zéro) et  $KC_0 \ll 1$  (pour les cinétiques du premier ordre). La représentation graphique de la vitesse de réaction photocatalytique en fonction de la concentration en CBZ permet de vérifier que la dégradation du polluant, aux concentrations étudiées, suit le modèle LH. Ce graphique caractéristique est représenté à la figure 21.

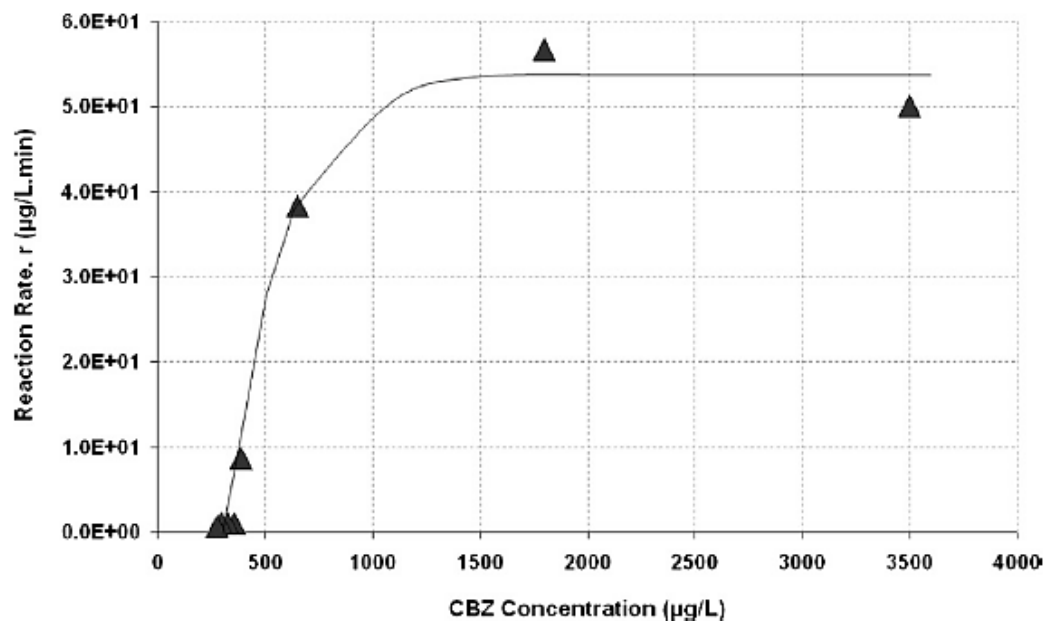


Figure 21 : Évolution de la vitesse de dégradation de la CBZ en fonction de la concentration en CBZ (Meng Nan Chong *et al.*, 2012)



La figure 21 montre un exemple type du modèle de LH où une augmentation de la vitesse est observée jusqu'à l'atteinte d'un plateau. Il est aussi intéressant de mentionner qu'une baisse de vitesse est observée. En effet, dans l'équation 13 décrivant le modèle de LH, la vitesse est proportionnelle à la surface couverte par le polluant (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Ainsi, en augmentant la concentration en polluant, la quantité adsorbée par le catalyseur est plus importante et par conséquent la surface occupée par cette quantité de polluant. Ceci est valable jusqu'à une concentration où la plupart des sites actifs sont occupés et donc plus aucune augmentation de la vitesse de dégradation n'est observée (le plateau).

Par ailleurs, certains auteurs ayant étudié l'effet de la concentration en CBZ sur sa dégradation tendent à montrer que, plus la concentration augmente, plus le pourcentage de dégradation diminue pour un même temps d'irradiation et pour une certaine gamme de concentration. Par exemple, Achilleos *et al.* (2010) ont observé qu'en doublant la concentration de CBZ de 5 à 10 mg/L, la conversion de la CBZ passait de respectivement de 79 à 70 % (Achilleos *et al.*, 2010). En outre, dans les travaux d'Im *et al.* (2012), le temps requis pour complètement éliminer la CBZ, à des concentrations de 0,0105 mM, de 0,021 mM, de 0,042 mM et de 0,084 mM étaient respectivement de 30 min, 60 min, 120 min et 180 min (Im *et al.*, 2012a). Par conséquent, ces résultats indiquent qu'une hausse de la concentration en polluant nécessite un temps d'irradiation plus important pour arriver à une élimination totale. Ces auteurs avancent qu'en augmentant la concentration de CBZ, une moins grande surface du TiO<sub>2</sub> pourrait être disponible pour l'adsorption, conduisant à une diminution de l'efficacité (Im *et al.*, 2012b).

Par ailleurs, il est possible de calculer les constantes « *k* » et « *K* » en réécrivant sous forme linéaire l'équation 13. Cette relation linéaire est définie de la façon suivante :

$$\frac{1}{k_{obs}} = \frac{1}{K_{ads} k_{rxn}} + \frac{[CBZ]_0}{k_{rxn}} \quad (14)$$

#### 4.4.3 Intensité lumineuse et longueurs d'onde

La photocatalyse étant un procédé basé sur l'utilisation de la lumière, l'intensité lumineuse ainsi que les longueurs d'onde utilisées sont des paramètres importants à considérer. Selon une étude de Pareek *et al.* (2008), les facteurs plus importants pour la configuration d'un réacteur sont la surface totale irradiée de catalyseur par unité de volume ainsi que la distribution de la lumière dans le réacteur (Pareek *et al.*, 2008). La distribution de la lumière détermine la conversion du polluant et l'efficacité de dégradation (Pareek *et al.*, 2008). Cependant, la distribution de la lumière dans le réacteur est rarement homogène. Cette distribution est fonction de plusieurs facteurs tels que le type de lampe, la géométrie du réacteur et le type de réacteur (annulaire, elliptique, parabolique), les propriétés optiques du milieu et la nature

du réacteur (Pareek *et al.*, 2008). Dans la plupart des réacteurs, il existe un gradient d'absorption des photons où l'absorption est élevée à une faible distance de la lampe, et faible loin de la lampe (Motegh *et al.*, 2012).

La prédiction de la distribution de la lumière dans une réaction homogène est bien établie. Cependant, pour des réactions de type hétérogène, tel que la photocatalyse, cette prédiction est plus difficile à effectuer. En effet, la dispersion de la lumière engendrée par le photocatalyseur et sa redistribution dans le réacteur est encore très mal comprise (Yang *et al.*, 2007). Par ailleurs, en phase hétérogène soit en phase solide liquide, cette dispersion de la lumière par le photocatalyseur est particulièrement importante (Gaya *et al.*, 2008).

La longueur d'onde de la lumière utilisée est un paramètre impactant beaucoup le rendement photocatalytique. Puisque ces réactions sont photocatalysées, il est important d'utiliser une gamme de longueurs d'onde pouvant initier la réaction. Les longueurs d'ondes appropriées peuvent varier selon les photocatalyseurs, dépendamment du type de réactifs, de sa composition (phase cristalline) et s'il a été modifié ou non (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). En effet, de nombreuses recherches sont effectuées afin d'étendre le spectre d'absorption du  $\text{TiO}_2$ , dans le domaine du visible grâce à la modification de ces propriétés optiques et électroniques. L'absorption de la lumière visible par le  $\text{TiO}_2$  peut être réalisée en dopant le catalyseur avec différents anions et cations ou en le couplant avec un autre semi-conducteur (R. Dagher *et al.*, 2013d). Le  $\text{TiO}_2$ , tel qu'auparavant mentionné, a la capacité d'absorber uniquement dans le spectre des ultraviolets. La figure 22 représente la relation  $r = f(\lambda)$  où «  $r$  » désigne la vitesse d'oxydation du polluant et «  $\lambda$  » la longueur d'onde.

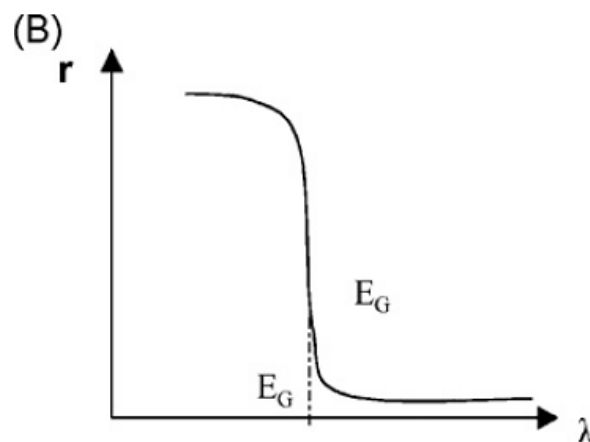


Figure 22: Relation entre la longueur d'onde et la vitesse d'oxydation du polluant pour des lampes monochromatiques (Herrmann, 2010). Le terme «  $E_G$  » fait référence à la bande interdite

La figure 22, schématisant la relation entre la vitesse et la longueur d'onde, met en évidence qu'à partir d'une certaine longueur d'onde, l'énergie apportée par les photons n'est plus assez importante pour initier significativement la réaction photocatalytique. Ainsi, cette énergie trop faible ne permet pas à un nombre significatif d'électrons de migrer de la bande de valence à la bande de conduction, générant par conséquent moins de séparation de charges ( $h^+$  et  $e^-$ ). Par conséquent, cette diminution de la quantité de couples électrons-trous, résultera en une diminution de la vitesse d'oxydation photocatalytique.

Dans la plupart des études, l'utilisation d'UVA fournit assez de photons efficaces pour initier la réaction photocatalytique. Cependant, les UVB et les UVC permettent également d'obtenir de très bons rendements photocatalytiques. Im et al. (2012) ont comparé la photocatalyse par UVA et UVC et ont démontré que l'utilisation d'UVC permettait l'atteinte de vitesses de réaction beaucoup plus grandes. En effet, la combinaison d'UVC et de  $TiO_2$  permettait de dégrader complètement la CBZ en 20 min contrairement à 60 min pour lorsque des UVA étaient appliqués (Im et al., 2012b). Kwon (2008) dans Im et al. (2012) ont rapporté que la concentration de  $HO_2^*/O_2^{\cdot-}$  était environ trois fois supérieure à 254 nm qu'à 365 nm (Im et al., 2012b). Ainsi, la plus grande production d'espèces radicalaires oxygénées peut potentiellement être une des raisons expliquant ces meilleures performances photocatalytiques.

Les vitesses de dégradation photocatalytique dépendent aussi grandement de l'intensité. Plusieurs auteurs ont rapporté la dépendance de ce paramètre sur la réaction de dégradation (Gaya et al., 2008) (Meng Nan Chong et al., 2010, Herrmann, 1999, Herrmann, 2010). En outre, certains auteurs ont mis en évidence que cette dépendance était similaire sous différentes conditions lumineuses (Meng Nan Chong et al., 2010). La vitesse de formation des paires électrons-trous dépend directement de l'intensité (Cassano et al., 1995). La figure 23 suivante présente, de façon générale, la relation  $r = f(\Phi)$  tel que mentionné par Herrmann (2010) (Herrmann, 2010) :

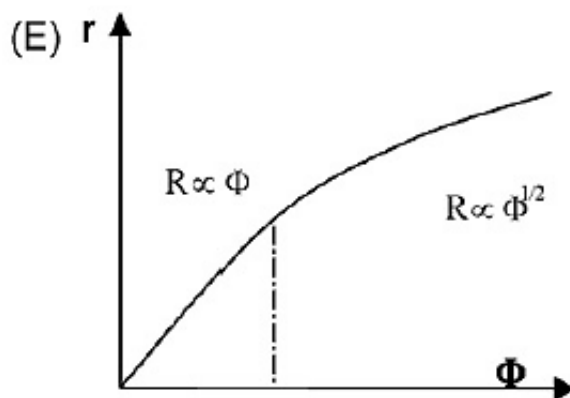


Figure 23: Évolution de la vitesse d'oxydation photocatalytique en fonction de l'intensité lumineuse (Herrmann 2010)

La figure 23 présente la relation entre la vitesse de réaction et l'intensité lumineuse. Il est possible d'observer que deux types de relation peuvent se présenter. La première où la vitesse de réaction photocatalytique est directement proportionnelle à l'intensité et la seconde où la vitesse se comporte en fonction de la racine carrée de l'intensité. Certains auteurs ont rapporté qu'un tel changement dans cette relation se produirait autour d'une intensité de 25 mW/cm<sup>2</sup> (Herrmann, 1999). Ce phénomène été expliqué par la plus faible quantité de trous photogénérés, à ces intensités, comparativement aux électrons photogénérés, limitant ainsi la vitesse de réaction (Malato *et al.*, 2009). De surcroît, Herrmann. (2010) a aussi proposé que le plus grand nombre de photoélectrons et de trous formés augmenterait parallèlement le taux de recombinaison (Herrmann, 2010). Puis, en augmentant encore l'intensité, la dépendance de la vitesse de réaction sur l'intensité est réduite à zéro ( $R \propto \Phi^0$ ) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Dans ces conditions, la surface du catalyseur est saturée, limitant ainsi le transfert de masse pour l'adsorption et la désorption des composés (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

Le rendement quantique «  $\Phi$  » est un concept sans dimension (Herrmann, 2010) fréquemment utilisé dans le domaine de la photochimie. Ce paramètre exprime le nombre de molécules «  $N_{mol}$  » du substrat impliqué dans une réaction de conversion (formation de produits) par nombre de photons absorbés par le substrat ou le photocatalyseur. Ce rendement quantique pour une réaction photochimique peut être exprimé selon l'équation suivante (Pareek *et al.*, 2008) (Serpone, 1997) :

$$\Phi = \frac{N_{mol} (mol s^{-1})}{N_{ph} (einstein s^{-1})} = \frac{Vitesse\ de\ réaction}{Nombre\ de\ photons\ absorbés} \quad (15)$$

Le rendement quantique peut varier grandement de 10<sup>-2</sup> à 70 % en fonction de la nature du photocatalyseur, des conditions expérimentales et en fonction de la nature de la réaction photocatalytique (Herrmann, 1999).

Des hauts rendements quantiques peuvent être obtenus lorsque les concentrations de polluants appliqués permettent de saturer le catalyseur (lors de l'atteinte du plateau caractéristique de la relation de Langmuir-Hinshelwood) (Herrmann, 2010).

Cependant, une mesure précise de l'absorption de photons est difficile à obtenir. Par ailleurs, la quantité de photons incidents utiles dépend de la configuration géométrique du réacteur photocatalytique, ce qui rend difficilement comparables certaines études. Pour remédier à cette situation, une étude a proposé le concept d'efficacité photonique relative définie selon l'équation suivante (Serpone, 1997):

$$\zeta_r = \frac{vitesse\ initiale\ de\ réaction\ du\ substrat}{vitesse\ initiale\ de\ réaction\ du\ phénol} \quad (16)$$

#### 4.4.4 Qualité de l'eau

La qualité de l'eau à traiter peut grandement influencer l'efficacité d'un procédé. Il est ainsi important de comprendre comment les caractéristiques de l'eau sont susceptibles d'affecter les rendements épuratoires. La turbidité est un paramètre important et est susceptible d'affecter l'efficacité photocatalytique. En effet, la turbidité référant à la présence de matières en suspension non soluble, une haute turbidité peut affecter les propriétés optiques et gêner la pénétration de la lumière. Ceci a donc pour conséquence directe de diminuer l'absorption de photons par le photocatalyseur. Certains auteurs ont avancé qu'une turbidité inférieure à 5 UTN, n'affecterait pas la pénétration de la lumière. Au-delà de cette valeur, la turbidité nuit à une utilisation optimale de la lumière (Fernandez-Ibanez *et al.*, 2009, Gelover *et al.*, 2006) dans (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Cependant, il est important de mentionner que cette valeur limite peut varier en fonction des caractéristiques de l'eau.

Les effluents secondaires et tertiaires sont chargés en divers cations et anions. De nombreuses études ont tenté de déceler l'effet de certains ions et de comprendre comment ceux-ci pouvaient affecter le procédé autant pour l'élimination des polluants récalcitrants que pour la désinfection des eaux (Rincón *et al.*, 2004) (Abdullah *et al.*, 1990, Brezová *et al.*, 1995, Burns *et al.*, 1999, Lam *et al.*, 2005, Lam *et al.*, 2007, Litter, 1999, Selvam *et al.*, 2007). Les tableaux suivants présentent les concentrations retrouvées dans les affluents des usines d'épuration, pour les ions métalliques ainsi que pour certains anions fréquemment détectés.

**Tableau 23 : Concentrations typiques pour certains métaux dans les eaux usées acheminées aux stations d'épuration municipales. Adapté de (Blais, 2013)**

| Éléments  | Concentrations [ $\mu\text{g/L}$ ] |        |         |            |
|-----------|------------------------------------|--------|---------|------------|
|           | Très diluée                        | Diluée | Modérée | Concentrée |
| Chrome    | 10                                 | 15     | 25      | 40         |
| Cuivre    | 30                                 | 40     | 70      | 100        |
| Fer       | 400                                | 600    | 1000    | 1500       |
| Zinc      | 80                                 | 130    | 200     | 300        |
| Manganèse | 40                                 | 60     | 100     | 150        |

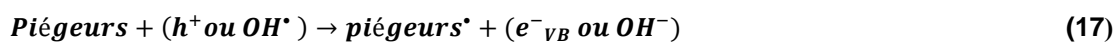
**Tableau 24 : Concentrations typiques de certains éléments dans les eaux usées acheminées aux stations d'épuration municipales. Adapté de [33]**

| Éléments              | Concentration [mg/L] |         |       |
|-----------------------|----------------------|---------|-------|
|                       | Faible               | Moyenne | Forte |
| Azote ammoniacal      | 12                   | 25      | 45    |
| Nitrate               | 0                    | 0       | 0     |
| Phosphore inorganique | 3                    | 5       | 10    |
| Chlorure              | 30                   | 50      | 90    |
| Alcalinité            | 50                   | 100     | 200   |
| Sulfates              | 20                   | 30      | 50    |

À la lumière des tableaux 23 et 24 présentés ci-dessus, et de façon générale, les concentrations appliquées dans la littérature sont souvent légèrement supérieures ou grandement supérieures aux concentrations détectées dans les eaux réelles.

Les anions ( $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ) et cations ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ) fréquemment rencontrés peuvent avoir un effet sur le procédé photocatalytique de plusieurs façons : (i) piègeurs de radicaux et de trous, (ii) compétition pour les sites actifs, (iii) compétition pour les photons, (iv) déposition de précipités et de métaux élémentaires, (v) corrosion ou altération du photocatalyseur et (vi) réactions directes avec le photocatalyseur (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Il est cependant intéressant de rappeler que les effets relatifs de ces ions sur le procédé photocatalytique peuvent être variables en fonction du pH dû à la nature zwitterionique du  $\text{TiO}_2$ .

Premièrement, les piègeurs de radicaux diminuent le rendement quantique et ainsi la vitesse d'oxydation du polluant. Ces piègeurs de trous ou de radicaux réagissent avec ces oxydants selon l'équation chimique suivante (Burns *et al.*, 1999):



Tel qu'énoncé dans l'équation 17, les piègeurs de radicaux deviennent eux-mêmes des radicaux capables de réagir avec les composés organiques. L'effet de ces piègeurs de radicaux dépend de leur

potentiel d'oxydation, de leur sélectivité et de leur cinétique de réactions. Les anions susceptibles de jouer le rôle de piègeurs de radicaux et de trous sont les ions  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$  et le  $\text{PO}_4^{3-}$  (Burns *et al.*, 1999). Néanmoins, ces radicaux (notamment le sulfate) sont moins oxydants que les radicaux photogénérés (Abdullah *et al.*, 1990). Pareillement, les ions  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{Cl}^-$  diminuent le rendement photocatalytique en réagissant avec les radicaux hydroxyles (Selvam *et al.*, 2007).

Deuxièmement, la compétition pour les sites actifs à la surface implique le déplacement des ions  $\text{OH}^-$ , diminuant par conséquent le trappage des trous par ces ions hydroxyles et réduisant ainsi la séparation des charges. Par ailleurs, l'occupation de ces sites actifs peut aboutir à l'exclusion des composés organiques des sites actifs à la surface du photocatalyseur (Burns *et al.*, 1999).

Par ailleurs, la formation et la déposition de précipités peuvent en même temps bloquer les photons et rendre les sites actifs de la surface inaccessible aux substrats organiques (Burns *et al.*, 1999).

L'effet de certains anions sur le procédé photocatalytique peut varier d'études en études. Par exemple, Abdullah, Low et Matthews. (1990) ont montré que les anions  $\text{ClO}_4^-$  et  $\text{NO}_3^-$  n'inhibaient pas l'oxydation du phénol contrairement aux ions  $\text{Cl}^-$  où un effet prononcé d'inhibition a été observé (Abdullah *et al.*, 1990). Cependant, Selvam, Muruganandham et Muthuvel. (2007) ont étudié l'effet de certains anions, fréquemment présents dans les eaux, et ont déterminé que les ions nitrate entraînaient une légère inhibition de l'oxydation photocatalytique du 4-fluorophénol. Ces auteurs ont classé ces différents anions selon un ordre décroissant d'effet d'inhibition soit :  $\text{CO}_3^{2-} > \text{HCO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-}$  (Selvam *et al.*, 2007). La principale cause de cette inhibition est l'adsorption de ces ions à la surface du photocatalyseur (K. H. Wang *et al.*, 1999b). Plus particulièrement, Abdullah, Low et Matthews. (1990) ont mis évidence la rapide et forte adsorption des ions sulfate et phosphate sur le  $\text{TiO}_2$ . Par ailleurs, Flaig-Baumann dans Abdullah, Low et Matthews. (1990) ont proposé un mécanisme réactionnel consistant en un échange entre les groupes hydroxylés à la surface du  $\text{TiO}_2$  et le  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (Abdullah *et al.*, 1990).

Un consensus général tend à admettre que certains cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) ont un effet négligeable sur la photocatalyse. Ceci pourrait être dû à leur potentiel standard d'oxydoréduction qui les rendrait peu enclin à oxyder ou à réduire les charges photogénérées. De surcroît, les cations  $\text{Mn}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  inhibent la réaction photocatalytique tandis que les ions  $\text{Cr}^{3+}$  ont un effet néfaste en stoppant celle-ci (Brezová *et al.*, 1995).

De manière générale, il est possible d'approximer l'influence d'un cation sur le procédé photocatalytique en comparant les potentiels d'oxydoréduction des métaux en question avec les potentiels de la bande de valence et de la bande de conduction du  $\text{TiO}_2$  (Yoneyama, 1993).

En outre, certains auteurs ont rapporté l'effet catalytique des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$ , pour une gamme de concentrations. En effet, le fer peut catalyser la réaction de Fenton et de photo-Fenton selon l'équation chimique suivante (Litter, 1999) :



Certains auteurs ont mentionné que le cuivre possédait un effet catalytique jusqu'à des concentrations à 0,1 mM. À des concentrations de cuivre plus basses que 0,1 mM, les ions  $\text{Cu}^{2+}$  peuvent réagir avec les électrons jusqu'à une forme réduite élémentaire. Cette forme élémentaire peut à nouveau être oxydée pour revenir sous une forme  $\text{Cu(II)}$ . Ces séries de réactions pourraient diminuer le taux de recombinaison et ainsi augmenter la production de radicaux hydroxyles (Litter, 1999).

Cependant, à des plus hautes concentrations, le cuivre et le fer inhibent la photocatalyse de plusieurs façons. Premièrement, ces cations sont susceptibles d'absorber les rayons UV et ainsi diminuer le nombre de photons actifs. De plus, dans ces conditions, ces ions peuvent compétitionner avec l'oxygène pour les électrons photogénérés dans la bande de conduction ou être oxydés par les radicaux hydroxyles ou les trous via la réaction suivante (Litter, 1999):



En résumé, cette revue de littérature a permis de faire le point sur certains paramètres photocatalytiques : l'effet du type de photocatalyseur (composition et phase cristalline), l'effet des longueurs d'onde d'activation, l'impact de l'intensité lumineuse et l'effet de la qualité de l'eau. Le photocatalyseur commercial le plus couramment utilisé est le P25. Ce réactif est un mélange de deux phases cristallines soit l'anatase et le rutil. Le P25 est un semi-conducteur qui est actif dans le domaine de l'ultraviolet dû à la différence d'énergie qui sépare ses bandes interdites. Dans le cadre de cette revue de littérature, il est important de préciser que la photocatalyse est influencée par la turbidité de l'eau. En effet, la turbidité de l'eau doit être faible ( $< 30$  UTN) pour que celle-ci ne gêne pas la pénétration des photons.

#### 4.4.5 Traitement de la CBZ par photocatalyse

D'après certaines études de la littérature, l'oxydation photocatalytique de la CBZ semble être une technique prometteuse pour réduire le risque lié à la présence de ce polluant dans les effluents. La photocatalyse permet, dans la plupart des cas, de dégrader efficacement cet antiépileptique. Le tableau suivant présente les résultats de différentes études ayant appliquées le procédé photocatalytique (UV, solaire) pour l'élimination de la CBZ des eaux.



**Tableau 25 : Comparaison des différentes études récentes réalisées sur la photocatalyse de la CBZ dans diverses matrices**

| Conditions expérimentales   | Matrice       | Constantes cinétiques du premier ordre « $k_{app}$ » [ $\text{min}^{-1}$ ] et temps de demi-vie [ $\text{min}^{-1}$ ]                               |  | Dégradation CBZ [%]               | Références                              |
|---|---------------|---|--|-----------------------------------|---|
| [CBZ] <sub>0</sub> = 8 mg/L, [TiO <sub>2</sub> ] = 0,5 g/L, P(O <sub>2</sub> ) = 50 % (v/v) | Eau distillée | <b>UV</b> : P25 : 0,1521 ( $t_{1/2}$ =4,6 min)<br>Anatase : 0,1697 ( $t_{1/2}$ =4,1 min)<br>Rutile : 0,1442 ( $t_{1/2}$ =4,8 min)                   | <b>Solaire</b> : P25 : 0,2005 ( $t_{1/2}$ =3,5 min)<br>Anatase : 0,0085 ( $t_{1/2}$ =>60 min)<br>Rutile : 0,0088 ( $t_{1/2}$ =>60 min) | -----                             | (Martinez <i>et al.</i> , 2011)         |
| 120 min, [P25] = 100 mg/L, UV   | Eau pure      | -----   |  | 74<br>(40 % d'élimination du COD) | (Achilleos <i>et al.</i> , 2010)        |
| 120 min, [P25] = 100 mg/L, Solaire  |               |   |  | 35<br>(16 % d'élimination du COD) |   |
| 4h, nanofibres de TiO <sub>2</sub> en suspension, UVA 8W, [CBZ] = 5 mg/L                    | Eaux usées    | 48,33 $\mu\text{g/L min}$   |  | 40 % d'élimination du COD         | (Meng Nan Chong <i>et al.</i> , 2012)   |
| Solaire 1000W et pH 6,5, [CBZ] = 4,3 mg/L, [P25] = 1000 mg/L                                | Eau Milli-Q   | 0,36 $\text{min}^{-1}$  |  | ----                              | (Tusnelda E. Doll <i>et al.</i> , 2004) |
| [UV100] = 1000 mg/L   |               | 0,025 $\text{min}^{-1}$   |  |                                   |   |
| [CBZ] = 5 mg/L, [P25] = 800 mg/L, 125W (300- 420 nm)  | Eau milli-Q   | $t_{1/2} = 18,7 \text{ min}$ , $t_{1/2} = 38,3 \text{ min}$ (COT)<br>$k_{app} = 0,037 \text{ min}^{-1}$ , $k_{app} = 0,0181 \text{ min}^{-1}$ (COT) |  | -----                             | (Rizzo <i>et al.</i> , 2009)            |
| [CBZ] <sub>0</sub> = 10 mg/L, [TiO <sub>2</sub> ] = 0,5 g/L, 120 min, UVC                   | Eau milli-Q   | -----   |  | 100                               | (Im <i>et al.</i> , 2012b)              |

L'analyse de ce tableau démontre l'hétérogénéité des conditions expérimentales (UVA vs UVC, type de photocatalyseur, concentrations en photocatalyseur, temps d'irradiation, intensité, matrices) testées et par conséquent les différents résultats qui en découlent. Ainsi, ces différentes études ne sont pas directement comparables, mais permettent de présenter les divers résultats présentés dans la littérature. Dans ces études, les auteurs ont évalué l'effet de plusieurs paramètres (effet de la concentration en  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{ZnO}$ , effet de l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , effet de la matrice, effet de la concentration initiale de polluant, etc).

Cependant, malgré la très grande valeur et pertinence scientifique des études réalisées en photocatalyse et présentées au tableau 25, aucune étude n'a utilisé le photocatalyseur P90. Par ailleurs, aucune ne traite de l'évaluation de chacun de ces paramètres afin de mener à une optimisation mathématique et statistique du procédé photocatalytique. Ces points seront étudiés de façon plus approfondie dans le cadre de ce mémoire.

## 5 HYPOTHÈSES DE RECHERCHE, OBJECTIFS DE RECHERCHE ET DÉMARCHE EXPÉRIMENTALE

### 5.1 Hypothèses de recherche

Les eaux résiduaires traitées par les filières conventionnelles d'assainissement des eaux contiennent encore des quantités non négligeables de polluants organiques réfractaires, notamment des résidus médicamenteux. Au nombre de ces résidus médicamenteux se trouve la carbamazépine (CBZ). Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces divers types de contaminants dans l'environnement, ces eaux usées résiduaires doivent être soumises à des traitements plus poussés. C'est dans cette optique que la technique de photocatalyse a été proposée afin d'améliorer l'efficacité épuratoire lors du traitement des eaux usées résiduaires. Cette technique d'oxydation devrait permettre de réagir sur les doubles liaisons  $-C=C-$  et attaquer les noyaux aromatiques, composants majeurs des résidus médicamenteux de type CBZ des eaux usées résiduaires. La photocatalyse est un procédé oxydatif capable de dégrader un grand nombre de polluants récalcitrants dans les eaux (Choina *et al.*, 2010). L'élimination des polluants récalcitrants, dans les effluents, grâce à la photocatalyse, permettrait de réduire les risques toxicologiques et écotoxicologiques liés à la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement.

#### 5.1.1 Hypothèse 1

Dans un tel procédé photocatalytique, les photon-trous ( $h^+_{BV}$ ), générés à la surface du photocatalyseur, peuvent soit, oxyder directement les contaminants adsorbés à la surface du catalyseur ou oxyder la molécule d' $H_2O$ , aussi adsorbée, pour former des radicaux  $OH^\bullet$ . Les photoélectrons ( $e^-$ ), éjectés vers la bande de conduction du  $TiO_2$ , sont capables de réagir avec des accepteurs d'électrons tels que l'oxygène pour former des espèces oxydantes réactives (EORs) (ex.  $O_2^\bullet$ ,  $HO_2^\bullet$ , etc.) qui participent à la réaction d'oxydation des polluants. Ainsi, grâce à ces réactions d'oxydo-réduction, générées par les radiations lumineuses, les polluants récalcitrants, tel que la molécule de CBZ pourrait être oxydés.

#### 5.1.2 Hypothèse 2

Les procédés de traitement photocatalytique des eaux mettent en jeu des réactions de surface (catalyse hétérogène). La structure cristalline (anatase versus rutile), la composition chimique et la morphologie des matériaux (surface spécifique, porosité, etc.) sont parmi les caractéristiques

fondamentales qui commandent leur réactivité de surface, et donc leur capacité d'oxydation catalytique des polluants. Ainsi, l'utilisation de  $\text{TiO}_2$ , dont la capacité photocatalytique serait amplifiée (par la grande surface spécifique accessible), constitue un élément clé pour oxyder plus efficacement les contaminants des eaux.

### **5.1.3 Hypothèse 3**

Les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter sont des paramètres importants à considérer dans l'étude de faisabilité d'un procédé d'oxydation avancée. En effet, certains éléments (turbidité, ions inorganiques, métaux lourds) peuvent influencer, de différentes manières, le procédé. Certains anions ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , etc) et cations ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , etc), présents dans les eaux résiduaires, peuvent soit favoriser des réactions radicalaires, soit être des piègeurs ou inhibiteurs de radicaux libres tandis que d'autres n'interfèrent pas avec le procédé. La présence de ces ions peut ainsi influencer l'efficacité épuratoire du système. Ainsi, déterminer l'effet de certains anions et cations, à des concentrations représentatives de celles retrouvées dans les effluents, permettrait de mieux étudier comment la qualité de l'eau pourrait impacter le procédé.

## **5.2 Objectifs de recherche**

### **5.2.1 Objectif global**

L'objectif global de cette étude est de tester et d'optimiser un procédé d'oxydation photocatalytique pour le traitement tertiaire des eaux résiduaires contenant des résidus médicamenteux de type antiépileptique tels que la CBZ,

### **5.2.2 Objectifs spécifiques**

Le premier objectif de ce projet est d'étudier certains paramètres photocatalytiques pouvant avoir un impact sur le rendement photocatalytique. Ces paramètres sont le type et la concentration en photocatalyseur commerciaux (P25, P90, PC500, UV100 et ST01), le temps de traitement, le pH, la concentration en polluant et l'intensité lumineuse.

Le deuxième objectif est de développer un modèle mathématique et statistique fiable, capable de prédire en fonction de quatre paramètres (pH, concentration en photocatalyseur, concentration en polluant et le temps), le pourcentage de dégradation de la carbamazépine. Ce modèle, basé sur une

méthodologie de plan d'expérience et de plan surface réponse, permettrait notamment d'optimiser le procédé photo-catalytique pour le traitement de la CBZ.

Le troisième objectif est d'évaluer l'effet de certains cations métalliques et anions dans le but de comprendre comment ces éléments affectent le procédé photocatalytique optimisé.

Le quatrième objectif est de valider les performances épuratoires du procédé photocatalytique sur un effluent réel de type municipal artificiellement contaminé par la CBZ.

### **5.2.3 Démarche expérimentale**

La première partie de cette étude porte sur l'évaluation de certains des paramètres photocatalytiques appliqués à l'élimination de la CBZ : l'adsorption CBZ-photocatalyseur, le type et la concentration en photocatalyseur, le pH, le temps de traitement, la concentration en polluant et l'intensité lumineuse. Par la suite, quatre de ces paramètres ont été sélectionnés, dans le but de modéliser le procédé photocatalytique via un plan factoriel et un plan central composite. Ces étapes permettent notamment d'établir la contribution de ces derniers et de procéder à une optimisation du procédé. Puis, les conditions expérimentales ayant été déterminées par modélisation mathématique et statistique, le modèle a été vérifié en triplicata afin d'établir la reproductibilité des essais. Subséquemment, l'effet de certains cations ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ) et anions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) a été testé. Finalement, des tests ont été effectués avec des effluents réels de type municipal, artificiellement contaminé par la CBZ, dans l'optique de valider les performances épuratoires du procédé photocatalytique.

### **5.2.4 Originalité de la démarche expérimentale**

De nombreux travaux se sont penchés sur la photocatalyse hétérogène pour l'élimination des composés pharmaceutiques. Tel qu'énoncé au tableau 25, certains auteurs se sont aussi particulièrement intéressés au traitement de la CBZ par photocatalyse hétérogène. En revanche, malgré la qualité de ces études, aucune ne permet d'établir un modèle prédictif expérimental employant quatre paramètres photocatalytiques. En outre, ces présents travaux de maîtrise mettent aussi en évidence l'effet de la qualité de l'eau, par l'effet de cinq ions, sur le rendement photocatalytique. Ceci permettant de mieux comprendre comment chacun des éléments influence ce procédé oxydatif.



## 6 MÉTHODOLOGIE

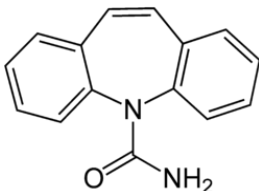
### 6.1 Préparation des solutions synthétiques

#### 6.1.1 Préparation de la solution synthétique de CBZ

La carbamazépine (CAS # 298-46-4) a été fournie par la compagnie Sigma Aldrich (pureté > 97 %) et conservée à température pièce. Pour la préparation des solutions de 20 mg/L ou 10 mg/L, des masses de CBZ de 40 mg ou 20 mg ont été pesées, puis transférées dans une fiole jaugée de 1L ou 2L où le volume nécessaire d'eau distillée a été ajouté jusqu'au trait de jauge. Afin de permettre une meilleure solubilisation de la molécule, la solution était maintenue en agitation (900 rpm) pendant trois jours. La molécule de CBZ possède une solubilité relativement faible dans l'eau (112 mg/L). Par ailleurs, dans le but de s'assurer que la molécule était totalement solubilisée, des lectures d'absorbance ont été effectuées à partir du 2<sup>ème</sup> jour. L'agitation était arrêtée lorsque les valeurs d'absorbance de la solution restaient stables, indiquant que la solubilisation de la CBZ était complètement atteinte. Par la suite, cette solution était placée à 4°C, dans la chambre froide et conservée pour un maximum de deux semaines, si celle-ci n'était pas utilisée avant.

Le tableau 26 présente les propriétés physico-chimiques de la CBZ:

Tableau 26 : Propriétés physico-chimiques de la CBZ

| Propriétés         |   | Références                   |
|--------------------|---|------------------------------|
| Formule chimique   | $C_{15}H_{12}N_2O$  | (Zhang, Geißen, & Gal, 2008) |
| Formule développée |  | (Zhang, Geißen, & Gal, 2008) |
| Masse molaire      | 236,27 g/mol  | (Zhang, Geißen, & Gal, 2008) |

|                     |          |  |
|---------------------|----------|--|
| Solubilité          | 112 mg/L | (Ferrari, Paxéus, Giudice, Pollio, & Garric, 2003) |
| pK <sub>a</sub>     | 13,9     | (Im, Cho, Kim, & Zoh, 2012)                        |
| Log K <sub>OW</sub> | 2,45     | (Zhang, Geißen, & Gal, 2008)                       |

Le « pK<sub>a</sub> » se définit comme le logarithme de la constante d'acidité « K<sub>a</sub> ». Le pH (ou pKa) agit sur l'état protonique des composés (hydrophile ou hydrophobe). Le « log K<sub>OW</sub> » est le logarithme de la constante de partition octanol - eau. (LYMAN, 1990).

### 6.1.2 Préparation des solutions synthétiques (CaSO<sub>4</sub>, CaNO<sub>3</sub>, CrCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub>)

Dans le but de simuler des eaux réelles contenant des concentrations variables en anions et cations, des solutions de CaSO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O, Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> • 4H<sub>2</sub>O, CrCl<sub>3</sub>, CuCl<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> ont été respectivement préparées. Ces réactifs ont été fournis par la compagnie Sigma Aldrich avec une pureté supérieure à 97 %. Ces composés possèdent une très bonne solubilité dans l'eau.

Des concentrations d'anions (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> et NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) de 10 mg/L et 50 mg/L et 1000 mg/L ont été imposées. Ces valeurs ont été choisies en considérant les concentrations typiques retrouvées des eaux usées résiduelles acheminées dans les stations d'épuration municipales.

Par ailleurs, l'influence de certains métaux (Cr<sup>3+</sup>, Cu<sup>2+</sup> et Zn<sup>2+</sup>) sur l'activité photocatalytique a également été testée. Ces métaux ont été respectivement ajoutés à la solution synthétique sous forme de CrCl<sub>3</sub>, de CuCl<sub>2</sub> et de ZnCl<sub>2</sub>. Des concentrations de métaux variant entre 10 µg/L et 5000 µg/L ont été testées.

## 6.2 Échantillonnage et caractérisation des eaux usées municipales

Des échantillons d'eaux usées, de type municipal, ont été prélevés à la station d'épuration des eaux usées de la ville de Saint-Nicolas (Québec). Cette infrastructure reçoit les affluents des villes de Charny, de Saint-Nicolas et de Saint-Rédempteur. La filière de traitement de cette station se compose d'un prétraitement comprenant un dégrillage et dessablage, d'un traitement primaire caractérisé par une décantation gravitaire, suivi d'un traitement secondaire par voie biologique et enfin d'un traitement



de désinfection aux ultraviolets fonctionnant exclusivement en période estivale. Une représentation schématique de la station est indiquée à la Figure 24

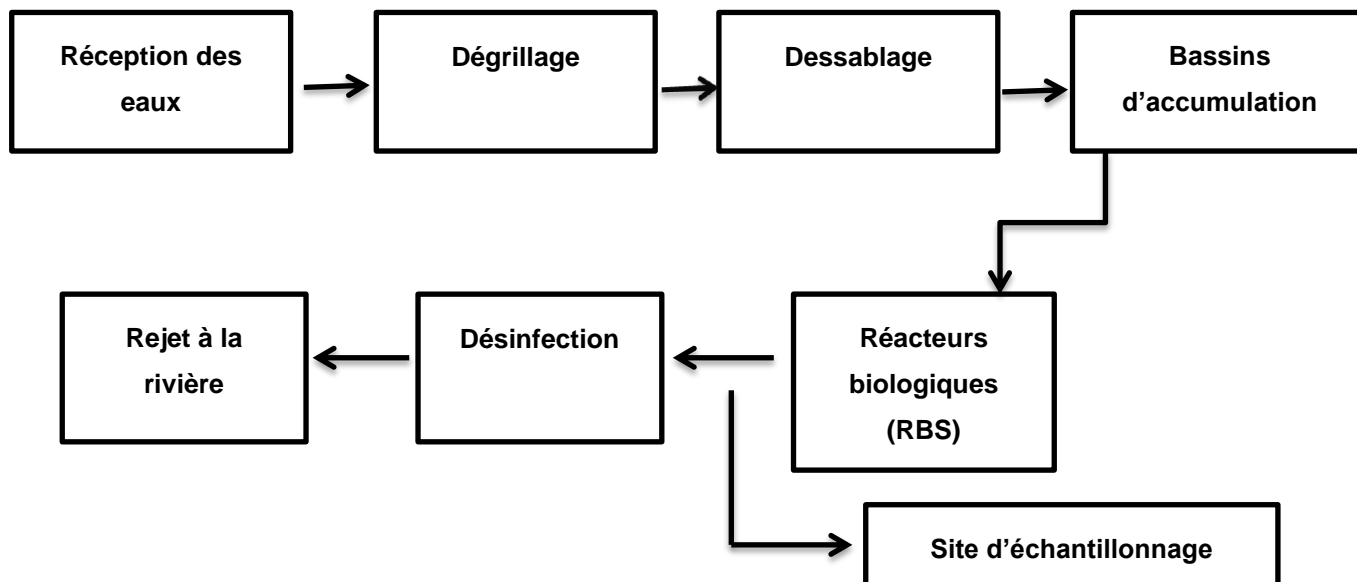


Figure 24 : Chaîne liquide de traitement de la station d'épuration des eaux usées de Saint-Nicolas

Les effluents utilisés dans le cadre de cette étude ont été prélevés après le traitement biologique (RBS). Le volume d'échantillonnage de 20 L a été collecté et stocké dans des contenants en polypropylène et conservés à 4°C jusqu'à leur utilisation.

### 6.3 Photocatalyseurs à base de $\text{TiO}_2$

Cinq photocatalyseurs commerciaux de  $\text{TiO}_2$  (P25, P90, PC500, ST01 and UV100) ont été testés. Ces photocatalyseurs ont été fournis par différentes compagnies: le P25 et le P90 ont été fournis par la compagnie Evonik-Degussa (Parsippany, USA), le PC500 a été fourni par la compagnie Millenium Crystal (Woodridge, USA), le ST01 a été fourni par la compagnie Ishihara Sangyo Kaisha (Osaka, Japan) et l'Hombikat UV100 a été fourni par la compagnie Sachtleben (Duisburg, Germany). Le tableau 27 suivant présente les caractéristiques de ces photocatalyseurs (Masson, 2012).

Tableau 27 : Caractéristiques de chacun des cinq photocatalyseurs utilisés dans ces travaux de maîtrise (Masson, 2012)

|  | <i>P25</i>       | <i>P90</i>       | <i>ST01</i> | <i>UV100</i> | <i>PC500</i> |
|--|------------------|------------------|-------------|--------------|--------------|
| <b>Composition* (%)</b>                                  | A : 80<br>R : 20 | A : 90<br>R : 10 | A : 100     | A : 100      | A : 100      |
| <b>Tailles de domaines de diffraction cohérente (nm)</b> | A : 22<br>R : 32 | A : 13<br>R : 23 | A : 9       | A : 9        | A : 7        |
| <b>S<sub>GEO</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>    | 65               | 108              | 171         | 171          | 220          |
| <b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>    | 55               | 90               | 312         | 330          | 336          |
| <b>Volume poreux (cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>)</b>     | 0,12             | 0,24             | 0,59        | 0,22         | 0,21         |
| <b>Point isoélectrique</b>                               | 6,25             | 5,5              | 4,4         | 5,5          | 5,25         |

\*NB: Les lettres A et R correspondent respectivement aux deux phases cristallines du TiO<sub>2</sub> soit l'anatase et rutile.

Les tailles de domaine de diffraction cohérente montrent la taille moyenne des cristallites qui forment le TiO<sub>2</sub>. Le paramètre « S<sub>GEO</sub> » correspond à la surface théorique, calculée à partir de la masse volumique « ρ » (3893000 g/m<sup>3</sup> pour l'anatase et 4120000 g/m<sup>3</sup> pour le rutile) et du diamètre moyen des cristallites « D ». Le terme « S<sub>BET</sub> » fait référence à la surface spécifique qui est directement liée aux tailles des cristallites. Cette surface spécifique est mesurée selon la méthode BET, utilisant de l'azote gazeux (Masson, 2012). Le volume poreux correspond au volume de vide dans l'ensemble du photocatalyseur.

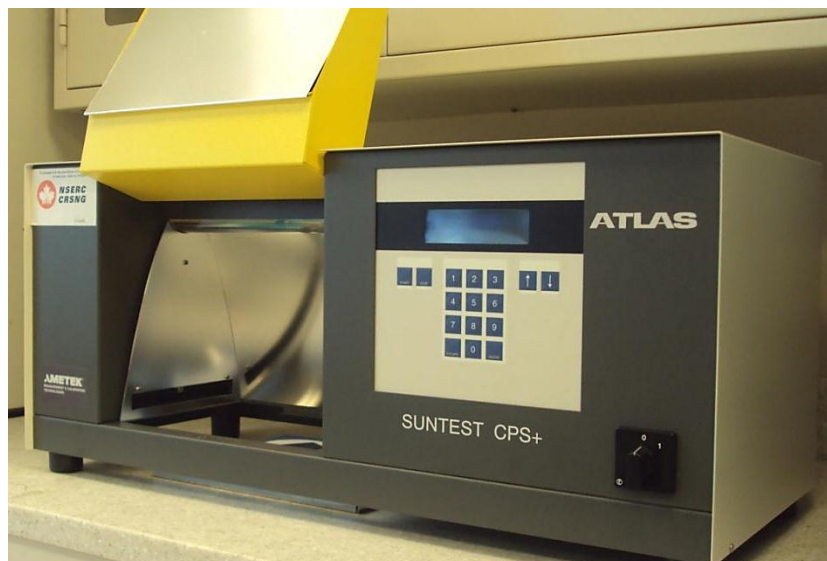
## 6.4 Montage et caractéristique de la cellule photocatalytique

Les expériences de photocatalyse ont été effectuées dans un cristalliseur d'un volume de 280 mL (90 mm x 50 mm, surface: 70,9 cm<sup>2</sup>). Afin d'éviter toute interférence avec la lumière visible, toutes les manipulations ont été réalisées dans une structure rectangulaire noire fermée de dimensions 41,5 cm x 40 cm x 26 cm. Pour initier la réaction photocatalytique, trois lampes (Hitachi Light Ltd, Chiyoda, Japon) ont été fixées horizontalement sur un support à l'intérieur de la boîte. Ce sont des lampes monochromatiques, émettant à une longueur d'onde de 365 nm (UVA) et possédant chacune une puissance de 8,0 W. Une distance de 8,5 cm sépare la surface de la solution (d'un volume utile de 0,2 L) des 3 lampes (Figure 25). À cette distance, l'intensité de la lumière a été mesurée avec un radiomètre (DO9721- Delta OHM, Padova, Italie) et correspondait à une valeur de (15,08 ± 0,41 W/m<sup>2</sup>).



**Figure 25 : Réacteur utilisé comprenant les trois lampes, la plaque agitatrice et le mélange réactionnel**

Par ailleurs, quelques essais complémentaires ont été réalisés avec un simulateur solaire Suntest CPS+ (Ontario, Canada) de la compagnie Atlas. Cet appareil permet d'opérer à des intensités beaucoup plus importantes que le réacteur présenté à la figure 26 et permet de simuler le spectre solaire. Ce simulateur est muni d'une lampe au xénon de 1500 W avec un filtre de type «Daylight filter IR» émettant entre 300 et 800 nm. Ce filtre permet de simuler le rayonnement solaire à air libre. Dans la plage des longueurs d'onde entre 300 et 400 nm, l'intensité émise est de 30 à 65 W/m<sup>2</sup>. L'intensité totale entre 300 et 800 nm correspond, quant à elle, à une intensité de 250 à 750 W/m<sup>2</sup>.



**Figure 26 : Simulateur solaire SunTest CPS+**

## 6.5 Procédure expérimentale

Pour chaque expérience, un volume utile de 200 ml de la solution de CBZ, concentrée entre 5 et 20 mg/L, a été testé dans le cristalliseur de 300 mL. La même vitesse d'agitation (900 RPM) et agitateur magnétique ont été utilisés durant toute la durée des expériences et permettait un mélange homogène entre la solution et le photocatalyseur non soluble. Par ailleurs, les expériences ont été effectuées en mode batch à température et pression ambiantes

Pour chaque essai en milieu synthétique (eau distillée + CBZ), la concentration de la solution mère de CBZ était vérifiée par spectrophotométrie via la courbe étalonnage, dans le but de s'assurer qu'il n'y avait pas eu de variation dans la concentration. Dans le cas où une variation de concentration était observée, le volume de solution mère à ajouter était calculé en conséquence, afin d'obtenir la même concentration.

La même fiole jaugée de 0,2 L a été utilisée durant tous ces travaux pour mesurer le volume réactionnel. Par ailleurs, pour chaque essai photocatalytique, le P90, conservé à l'abri de la lumière, a été pesé avec une balance Mettler Toledo de type XS205 DualRange avec une limite de pesée de 0,1 mg.

Au cours des essais, un premier échantillon était prélevé avant l'ajout du photocatalyseur et en l'absence d'irradiation lumineuse. Ce premier échantillon permettait de valider la concentration initiale de CBZ visée. Par la suite, un deuxième échantillon était prélevé après ajout du photocatalyseur et en l'absence d'irradiation lumineuse. Ce deuxième échantillon permettait de vérifier l'équilibre d'adsorption et d'estimer la quantité de polluant adsorbée avant le processus de photodégradation. Ce deuxième échantillon prélevé permettait également d'estimer la concentration résiduelle «  $C_0$  » de la CBZ avant le processus de photodégradation. Par la suite, l'irradiation lumineuse était imposée et différents échantillons étaient prélevés au cours du temps (à 15, 30, 60, 90 et 120 min). Les échantillons ont été prélevés avec une seringue en plastique. Pour chaque essai, ces prélèvements étaient conservés au frais à 4°C, avant la filtration finale, permettant une séparation solide/liquide (séparation de  $\text{TiO}_2$  insoluble). Celle-ci a été effectuée avec un porte-filtre en stainless, contenant des filtres MF-Millipore d'ester de cellulose d'une porosité de 0,45  $\mu\text{m}$ . Cette filtration était effectuée en ordre croissant de concentration, en prenant soin de bien rincer la seringue entre chaque échantillon. Cette filtration, en ordre croissant, permettait de ne pas contaminer les échantillons. Enfin, les échantillons pouvaient être analysés par spectrophotométrie.

L'évaluation de l'effet de l'intensité a été réalisée en faisant varier la distance séparant les lampes de la surface de la solution à traiter.

## 6.6 Méthodologie de plan d'expérience

La méthodologie de plan de surface est une série d'opérations mathématiques et statistiques permettant le développement et/ou l'optimisation de procédés. Ces plans de surface permettent de mesurer et d'établir mathématiquement l'influence d'un nombre défini de paramètres expérimentaux indépendants sur une réponse globale d'un procédé (Myers *et al.*, 2009). Les plans de réponse surface permettent de définir l'effet d'une variable indépendante, seule ou en combinaison sur le procédé (Baş *et al.*, 2007). Contrairement à une méthode itérative, où chaque paramètre expérimental est étudié individuellement, l'utilisation de plan d'expérience permet d'approcher plus concrètement la relation mathématique complexe, à travers un modèle, définissant un procédé expérimental à l'aide de l'équation suivante (Baş *et al.*, 2007) :

$$\eta = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (20)$$

Où «  $\eta$  » est la vraie réponse, «  $f$  » est la fonction de la vraie réponse et «  $x_n$  » se définit tel que les variables codées.

Par ailleurs, en ayant établi la relation mathématique décrivant l'influence de chacune des variables indépendantes sur la réponse d'un procédé, l'optimisation de celui-ci peut être obtenue. Les calculs statistiques et mathématiques étant trop compliqués pour être réalisés manuellement, un logiciel de modélisation statistique et mathématique Design Expert 7<sup>®</sup>, a été utilisé.

Au cours de ces travaux de maîtrise, le plan factoriel et le plan central composite ont successivement été utilisés.

### 6.6.1 Plan factoriel

Le plan factoriel (PF) est un plan à deux niveaux «  $2^k$  » où  $k$  est le nombre de facteurs indépendants. Les deux niveaux correspondent aux valeurs des bornes de l'intervalle sélectionnées pour chaque paramètre. Ainsi, le logiciel construit, à partir d'une matrice «  $2^k$  », un ensemble d'expérience à réaliser, où les niveaux de chaque paramètre (-1; +1) sont combinés les uns avec les autres. Le PF est utilisé, principalement, au début, d'une étude de surface réponse, afin d'établir les paramètres indépendants à optimiser. Grâce au plan factoriel, il est possible de connaître la contribution (%) de chacun des paramètres sur la réponse expérimentale ainsi que leur interaction mutuelle. Ainsi, une équation linéaire, tel que présenté ci-dessous, est établie reliant la réponse à chacun des paramètres et de leur interaction respective.

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k b_{ij} X_i X_j + e_i \quad (21)$$

Où « Y » est la réponse, «  $b_0$  » est la réponse moyenne des essais, «  $b_i$  » est l'estimation de l'effet principal du facteur « j » sur la réponse « Y », «  $b_{ij}$  » se définit comme l'estimation de l'interaction entre les facteurs « i » et « j » sur la réponse Y (R. Daghrir *et al.*, 2012a). Le plan factoriel comprend 16 expériences représentant les multiples combinaisons aux bornes définies des quatre paramètres sélectionnés soit le pH ( $X_1$ ), la concentration en CBZ ( $X_2$ ), la concentration en P90 ( $X_3$ ) et le temps ( $X_4$ ).

## 6.6.2 Plan central composite

Le plan central composite (PCC) quant à lui, est un plan de surface réponse, qui permet une optimisation du procédé. Ce plan s'inspire du plan factoriel en ajoutant des essais au centre du domaine, ainsi qu'aux valeurs extrêmes (en dehors des bornes définies pour chaque paramètre). Ce plan permet de développer une équation quadratique décrivant la réponse en fonction des différents paramètres et de leur interaction :

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2 + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} \cdot X_i X_j \quad (22)$$

Où « Y » est la réponse, «  $b_0$  » est la réponse moyenne, «  $b_i$  » est l'estimation de l'effet principal du facteur « j » sur la réponse « Y », «  $b_{ij}$  » se définit comme l'estimation de l'effet secondaire d'un facteur « i » sur la réponse « Y », «  $b_{ij}$  » est une approximation de l'effet d'interaction entre les facteurs « i » et « j » sur la réponse « Y » (Zaviska *et al.*, 2013). Le plan central composite comporte plusieurs avantages intéressants tels que la possibilité d'explorer l'ensemble du domaine expérimental, la facilité d'interpoler la réponse et l'établissement du coefficient d'ajustement (Zaviska *et al.*, 2013).

## 6.7 Méthodes Analytiques

### 6.7.1 Mesures des paramètres opératoires

Le pH et la température ont été mesurés grâce à un appareil de type Waterproof pH/ DO 300 mètre. Avant chaque utilisation du pH-mètre, une vérification de la calibration était effectuée à pH 4, 7 et 10 grâce à des solutions fournies par HACH. Si la variation du pH mesurée était supérieure à 0,05 unité de pH, le pH-mètre était calibré de nouveau.

La turbidité a été analysée grâce à un turbidimètre de marque HACH 2100 N (Figure 27). Avant l'analyse de la turbidité, la calibration était réalisée à <math><0,1\text{ UTN}</math>, 20 UTN, 200 UTN, 1000 UTN et 4000 UTN.



**Figure 27 : Turbidimètre HACH utilisé pour les mesures de turbidité lors de l'évaluation du procédé optimisé sur les effluents**

La mesure de la couleur vraie a été analysée par spectrophotométrie UV-Visible grâce à une méthode d'analyse développée par le Centre d'Expertise en Analyse Environnementale du Québec. La coloration d'une eau peut être d'origine naturelle (éléments métalliques, matières humiques, etc.) ou soit associée à sa pollution (composés organiques colorés synonymes de la présence de composés dissous). La coloration de l'eau peut être causée par la présence de minéraux naturels comme le fer, le manganèse, par les composés organiques et inorganiques. Cette méthode analytique utilise une solution mère à 500 unités de couleur vraie composée d'acide chlorhydrique concentré, de chloroplatinate de potassium et de chlorure de cobalt. Puis, des solutions étalons sont préparées entre 5 et 100 UCV avec un blanc composé d'eau distillée. Les échantillons à analyser sont lus au spectrophotomètre UV-Visible grâce à la courbe d'étalonnage établie à 400 nm. La procédure complète peut être retrouvée sur le site du Centre d'Expertise en Analyse Environnementale (Centre d'Expertise en Analyse Environnemental, 2012).

## 6.7.2 Mesures du carbone organique

L'analyse du carbone organique dissous est effectuée par un analyseur de carbone organique total Shimadzu TOC-VCPH utilisant une méthode COD 410.2. Cette méthode possède une limite de détection de 0,05 ppm et une gamme de travail entre 0 et 5 ppm. Lors de cette technique d'analyse, le carbone organique dissous subit une décomposition en  $\text{CO}_2$  sous l'effet d'un catalyseur de platine chauffé à 720°C. Premièrement, les échantillons sont acidifiés avec du HCl puis dégazés pendant 7 minutes avant la mesure dans le but d'enlever le carbone inorganique dissous potentiellement présent (et par le fait même le carbone organique volatile). Ceci permet par conséquent d'analyser que le carbone organique non volatile (NPOC).

La solution mère de carbone organique à 1000 ppm est préparée en pesant 2.125 g de  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$  et dans une fiole jaugée de 1000mL contenant de l'eau ultra-pure ELGA, ajustée à pH 2 avec de l'acide sulfurique concentré. Les étalons d'une concentration de 0.0, 1.0, 2.5 et 5.0 mg/L sont dilués à partir de la solution mère. Les étalons frais doivent être préparés tous les jours.

## 6.7.3 Mesure de la CBZ par Spectrophotométrie

La concentration de CBZ a été facilement mesurée par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre UV-visible (Cary50 MPR, Varian, Canada) avec une cellule optique en quartz(1 cm) tel que présenté à la figure 28. La quantification de cette molécule a été effectuée au maximum d'absorbance à 284 nm. Premièrement, une courbe d'étalonnage permettant d'établir l'équation décrivant l'absorbance en fonction de la concentration à 284 nm a été réalisée entre 0 et 20 mg/L avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99. Le blanc utilisé était composé d'eau distillée uniquement lorsque des solutions de CBZ et d'eau distillée étaient utilisées.

Pour chaque essai, un balayage des longueurs d'onde entre 200 et 400 nm a été effectué, afin de mieux contrôler et visualiser le changement du pic d'absorbance en fonction du temps. Par ailleurs, un balayage permet aussi de vérifier l'apparition de sous-produits intermédiaires de dégradation de la CBZ. La dégradation de la CBZ ayant été étudiée en fonction du temps, les échantillons ont été lus en ordre croissant de concentration afin de ne pas entraîner de contamination des concentrations supérieures. De plus, entre chaque mesure, la cellule en quartz de 1 cm était rincée plusieurs fois avec de l'eau distillée.





Figure 28 : Photographie du spectrophotomètre UV-visible utilisé pour quantifier la CBZ

#### 6.7.4 Mesure de la CBZ et de ses sous-produits par LC/MS-MS

Dans le cadre de ces travaux, un LC-MS/MS (Finnigan Surveyor LC Pump Plus et Autosampler Plus) a été employé afin de quantifier la CBZ et ses sous-produits de dégradation (acridine et l'acide anthranilique) mais aussi pour détecter, en mode scan, l'apparition de composés inconnus, et ce, à l'échelle des microgrammes par litre. Les analyses au LC ont été effectuées en utilisant une colonne chromatographique Hypersil Gold Cl8 (100 mm x 2,1 mm x 3  $\mu$ m). Un flux isocratic à 0,3 ml/min pendant 5 minutes avec un éluant composé de A : 40 % eau, 0,1 % acide formique et de B: 60 % acétonitrile 0.1 % d'acide formique à une pression attendue de 1600 psi. La détection a été effectuée grâce à un système MS/MS (TSQ Quantum Access Mass Spectrometer) utilisant une interface électrospray (ESI) en mode d'ionisation positive en mode d'opération «*Selected Reaction Monitoring (SRM)*». L'analyse se déroule à une température de 300 °C avec un voltage de 4500 V. Chaque échantillon aqueux a été dilué d'un facteur deux afin d'obtenir une matrice composée de 50 % d'eau – 50 % Méthanol. La courbe étalon a aussi été réalisée dans une matrice similaire. Les limites de détection de la CBZ, de l'acridine et de l'acide anthranilique sont de 0,1  $\mu$ g/L. La figure 29 présente le LC-MS/MS utilisé lors de ces travaux.



Figure 29 : LC-MS-MS utilisé lors de ces travaux pour des dosages de CBZ et de ses sous-produits

### 6.7.5 Mesure de la concentration des radicaux hydroxyles (Méthode utilisant RNO)

La molécule p-nitrosodiméthylaniline (RNO) est utilisée afin de quantifier de manière indirecte certaines espèces oxydantes réactives (EORs) telles que les  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{O}_3$  et  $\text{h}^\bullet$ . En effet, cette molécule est spécifiquement dégradée par les radicaux hydroxyles, l'ozone et les trous et n'est pas attaquée par les  $^1\text{O}_2$ ,  $\text{O}_2^\bullet$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ . L'ozone n'est pas une espèce oxydante majoritaire produite lors de la photocatalyse contrairement aux radicaux hydroxyles et aux trous qui sont majoritairement formés. Par conséquent, cette méthode permet de quantifier indirectement la somme de ces deux espèces oxydantes.

Afin de quantifier la disparition de la molécule de RNO grâce à l'attaque radicalaire, une courbe étalon a été effectuée ( $\text{Absorbance} = f(\text{concentration})$ ). Grâce à cette courbe, il est possible d'obtenir la dégradation de la RNO en fonction du temps et de connaître ainsi le taux de production d'espèces radicalaires grâce aux équations suivantes:

$$r = \frac{d[RNO]}{dt} = -k[RNO] \quad (23)$$

$$\ln \frac{C_0}{C} = kt \quad (24)$$

Où «  $r$  » : taux de production d'espèce radicalaire ( $\text{OH}\cdot$ ,  $\text{O}_3$ ,  $\text{h}^+$ ), «  $[RNO]$  » : concentration en p-nitrosodimethylaniline et «  $k$  »: constante de vitesse du premier ordre, «  $t$  » : temps [min].

La solubilisation de la RNO a été effectuée dans une solution tampon de 1 L composée de 600 mL d'une solution  $\text{NaHPO}_4$  (9,45 g/L) et de 400 mL d'une solution  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  (9,06 g/L). Puis, la solution tampon a été ajustée à pH 7 et la RNO a été ajoutée pour une concentration finale de 49,4 mg/L. La solution a été agitée pendant 2 heures afin de permettre une dissolution complète. Puis, celle-ci a été conservée à l'abri de la lumière afin que cette molécule ne puisse être dégradée. Pour chaque expérience, une dilution de la solution mère de RNO a été effectuée, afin d'obtenir une concentration finale de 2 mg/L. Cette concentration précise a été testée, car cette molécule ne peut être quantifiée par spectrophotométrie, à des concentrations supérieures telles que 10 mg/L. Cependant, cette concentration permet d'approximer la quantité d'espèces radicalaires formées. Par conséquent, une courbe étalon a été effectuée entre 0,75 mg/L et 3 mg/L ayant comme blanc la solution tampon.



## 7 RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre sera divisé en trois sections distinctes. La première partie présentera les résultats de l'optimisation par méthode itérative où certains paramètres photocatalytiques (type et concentration de photocatalyseur, effet du pH, effet de la concentration en CBZ et effet de l'intensité) ont été étudiés. Puis, la seconde partie détaille la modélisation statistique et mathématique réalisée avec le logiciel Design Expert 7®. La réalisation d'un plan factoriel et d'un plan central composite permet la détermination des conditions optimales de dégradation de la CBZ. Enfin, la troisième partie portera sur l'étude de l'effet de certains cations et anions en conditions optimales puis l'application de celles-ci, au traitement des effluents secondaires.

### 7.1 Méthode itérative

#### 7.1.1 Type de photocatalyseur

Afin de déterminer le photocatalyseur le plus efficace pour la dégradation de la CBZ, cinq catalyseurs (P25, P90, PC500, UV100, ST01) à base de  $\text{TiO}_2$ , ont été utilisés. Le dioxyde de titane, comparativement à d'autres semi-conducteurs, a un plus faible taux de recombinaison. Ceci lui confère une très nette supériorité, car il a été rapporté que les paires d'électrons-trous photogénérés nécessitent un temps de 0,1 ns pour initier des réactions d'oxydoréduction (Yu *et al.*, 2002).

Pour chaque photocatalyseur, le temps d'atteinte de l'équilibre a été étudié. En effet, il est important qu'un équilibre soit établi afin de maximiser la quantité de CBZ qui sera adsorbée à la surface du photocatalyseur. De façon générale, une adsorption du réactif donne lieu à une meilleure dégradation photocatalytique (Xiong *et al.*, 2011). L'équilibre est atteint lorsque la concentration résiduelle en CBZ dans le surnageant est stable. Ce phénomène est illustré à la figure suivante en utilisant le photocatalyseur ST01.

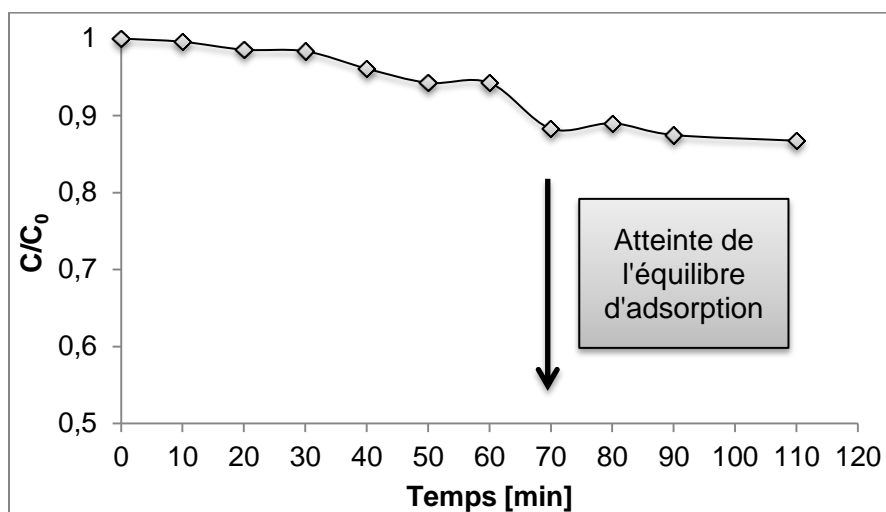


Figure 30: Concentration résiduelle en CBZ dans le surnageant en fonction du temps d'adsorption avec le ST01 ([CBZ]= 10 mg/L, pH 7, [TiO<sub>2</sub>] = 1 g/L)

Le tracé de ces courbes, pour chacun des photocatalyseurs, permet d'établir le temps d'adsorption nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre le polluant CBZ (présent dans la phase liquide) et l'adsorbant (TiO<sub>2</sub>). Le tableau suivant présente les résultats pour les cinq semi-conducteurs ainsi que les pourcentages de polluant adsorbés.

Tableau 28 : Essais d'adsorption pour chacun des photocatalyseurs avec 1 g/L de TiO<sub>2</sub> avec [CBZ] = 10 mg/L à pH 7

| Photocatalyseurs | Temps d'atteinte de l'équilibre d'adsorption [min] | Pourcentage de CBZ adsorbé [%] | S <sub>BET</sub> (Masson, 2012) (m <sup>2</sup> /g) |
|------------------|--|--------------------------------|---|
| <b>P25</b>       | 30   | 6                              | 55  |
| <b>P90</b>       | 40   | 7                              | 90  |
| <b>PC500</b>     | 40   | 6                              | 336   |
| <b>UV100</b>     | 70   | 11                             | 330   |
| <b>ST01</b>      | 70   | 12                             | 312   |

Le tableau 28 permet d'observer que le pourcentage de CBZ adsorbé est d'autant plus important lorsque le temps d'équilibre augmente. Cette observation est directement reliée à certaines caractéristiques propres aux photocatalyseurs, telles que la surface spécifique ( $S_{BET}$ ) et la surface géométrique ( $S_{GEO}$ ). La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est mesurée grâce à la méthode BET, où du gaz  $N_2$  est employé afin d'obtenir des isothermes d'adsorption et de désorption. Cette propriété est un des facteurs clés définissant l'efficacité d'un photocatalyseur (Hanaor *et al.*, 2011). La surface spécifique est directement proportionnelle aux nombres de sites actifs (Ryu *et al.*, 2007). En présence d'espèces réactives sur la surface du photocatalyseur, les charges photogénérées peuvent être transférées aux molécules adsorbées ( $O_2$ ,  $OH^\cdot$ ,  $H_2O$ ) pour former des radicaux. Ainsi, un catalyseur efficace doit aussi être capable d'adsorber une haute densité d'espèces à sa surface (Hanaor *et al.*, 2011). Par conséquent, plus un photocatalyseur possède un grand nombre de sites actifs, plus une grande quantité de polluant pourra être adsorbée et donc être potentiellement oxydée directement ou dégradée indirectement (via l'action des radicaux). Les photocatalyseurs de  $TiO_2$  de type anatase, soit le ST01 et l'UV100, montrent des pourcentages d'adsorption et des temps d'équilibre plus élevés. Ceci pourrait être dû à leur surface spécifique plus importante, capable ainsi d'adsorber plus de CBZ. En comparaison, le P90 et le P25 caractérisés par une  $S_{BET}$  plus faible ont une plus faible capacité d'adsorption (6 % et 7 %).

Les figures 31 et 32 présentent les concentrations résiduelles de CBZ en fonction du temps pour chacun des photocatalyseurs et sont regroupées en fonction de leur composition en rutile et anatase. Celles-ci comparent la photocatalyse, l'adsorption et la photolyse pour les cinq réactifs à base de  $TiO_2$ .

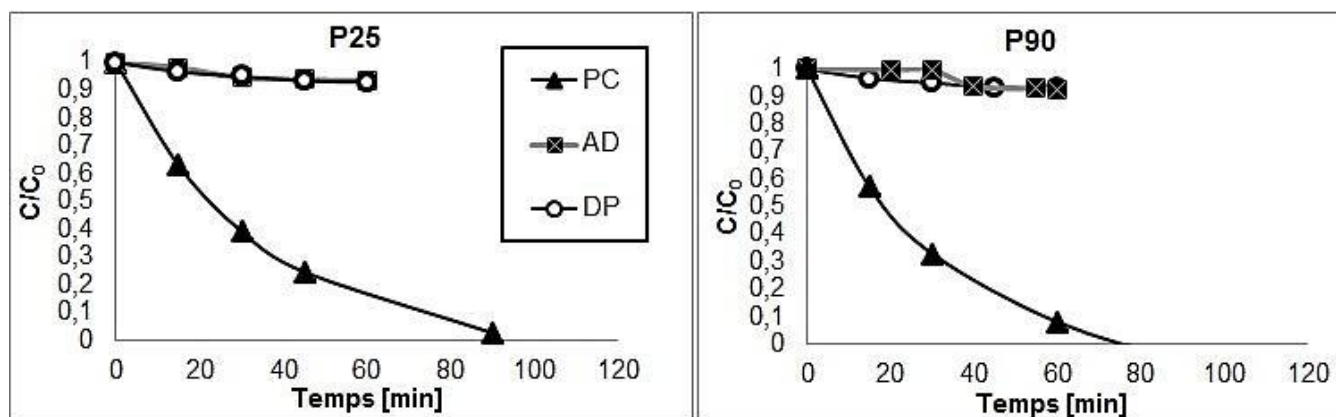


Figure 31 : Comparaison de la photolyse (DP), de l'adsorption (AD) et de la photocatalyse (PC) pour les deux photocatalyseurs P25 et P90, composés de différents ratios d'anatase et de rutile

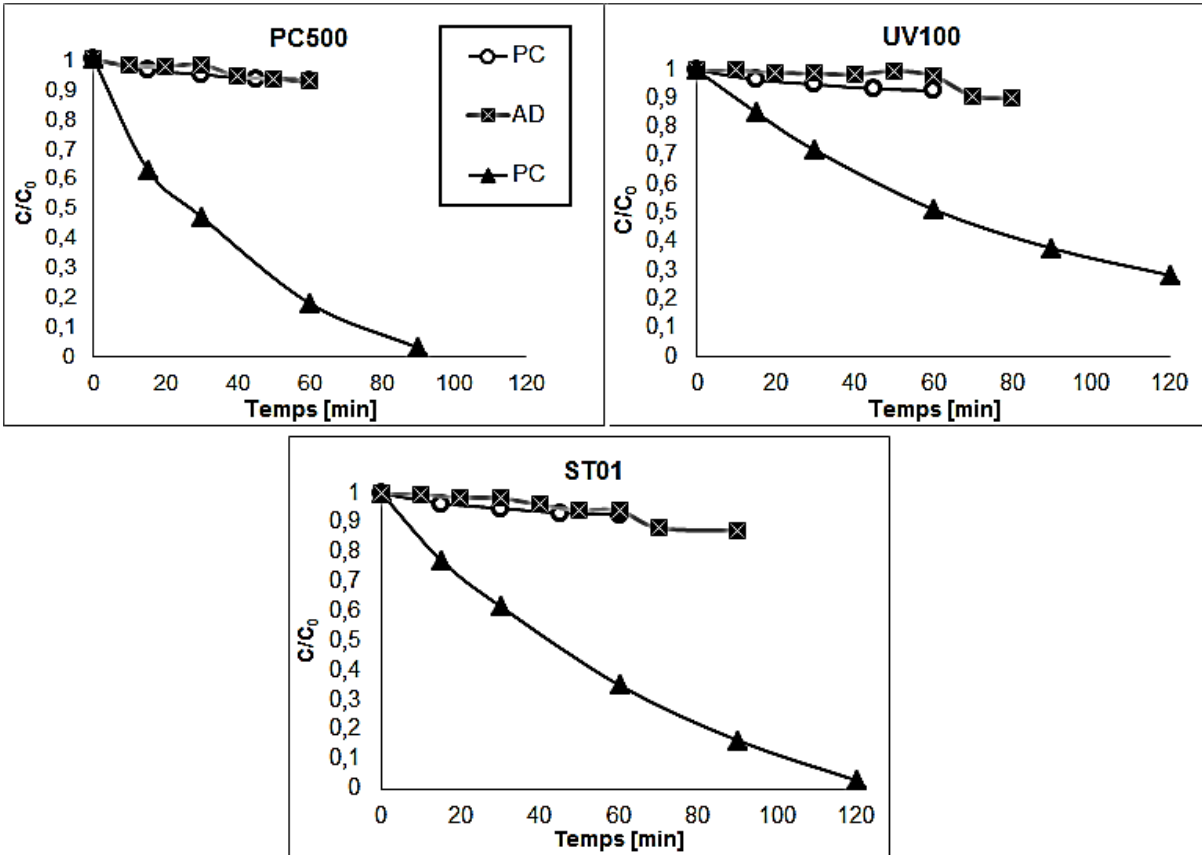


Figure 32 : Comparaison de la photolyse (DP), de l'adsorption (AD) et de la photocatalyse (PC) pour les trois photocatalyseurs PC500, UV100 et ST01 composés uniquement d'anatase

Ces graphiques indiquent que l'adsorption (utilisation du photocatalyseur dans l'obscurité) et la photolyse (utilisation des UVA seuls) ne permettent pas d'éliminer de manière significative la CBZ, comparativement à la photocatalyse. Tel que démontré par Achilleos *et al.* (2010), la photolyse ne permet pas de dégrader significativement la molécule de CBZ. Ces auteurs ont établi que la photolyse (UVA) permettait d'éliminer 7 % de la concentration initiale de CBZ, pendant 120 min d'irradiation (Achilleos *et al.*, 2010). En outre, l'utilisation d'UVC, des longueurs d'onde plus énergétiques que les UVA, ne permet pas non plus de dégrader significativement ce polluant durant 60 min. Cependant, ces derniers auteurs ont déterminé que ce polluant pouvait être complètement dégradé, par les UVC, en 12 h (Im *et al.*, 2012b).

Quant à elle, la photocatalyse, combinant la lumière et un photocatalyseur, permet de dégrader significativement la CBZ (Achilleos *et al.*, 2010). Les performances épuratoires varient selon les photocatalyseurs utilisés. Le P90 et le P25 indiquent les meilleurs résultats. La figure 33



présente une comparaison photocatalytique des cinq photocatalyseurs étudiés après 30 min d'irradiation.

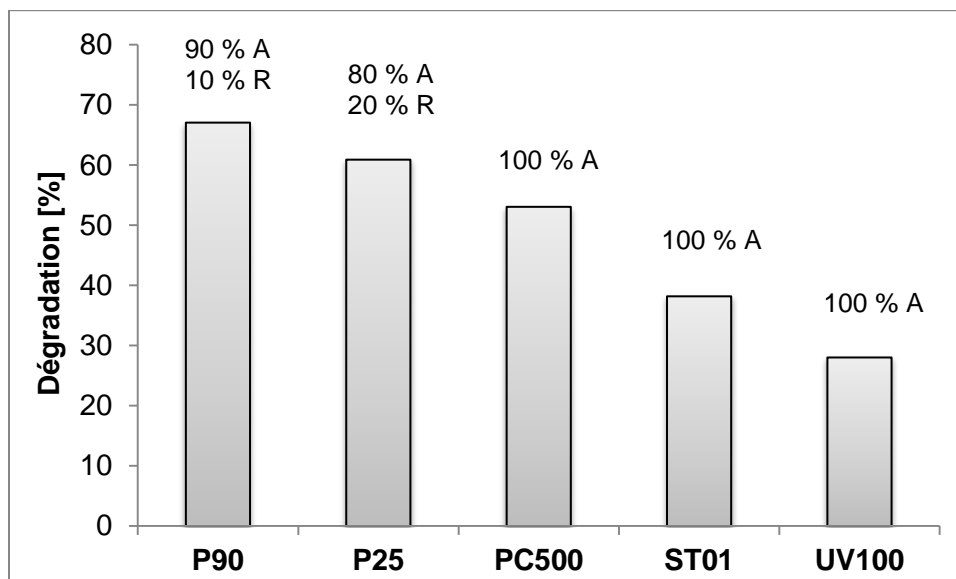


Figure 33: Comparaison de l'efficacité des cinq photocatalyseurs pour la dégradation de la CBZ ([CBZ] = 10 mg/L, [TiO<sub>2</sub>] = 1 g/L, pH 7)

Les photocatalyseurs (P90 et P25) ayant une structure cristalline mixte (anatase et de rutile) indiquent un meilleur rendement photocatalytique que les photocatalyseurs ayant seulement une structure cristalline de type anatase. La littérature révèle cependant une forte activité photocatalytique de la phase cristalline anatase comparativement à la phase rutile (R. Daghrir *et al.*, 2012b). En effet, l'anatase posséderait une plus grande affinité pour les molécules organiques [9]. Par ailleurs, l'anatase serait plus stable et posséderait un taux de recombinaison plus faible que le rutile (Hurum *et al.*, 2003).

Il a été avancé, dans la littérature, que la combinaison d'anatase et de rutile permettrait un effet synergique, favorisant la dégradation des polluants. La synergie pourrait être due à une séparation des charges générées ( $h^+/e^-$ ) prévenant ainsi la recombinaison. Cette dernière est considérée comme l'étape limitante de la photocatalyse, car chaque événement de recombinaison donne lieu à une perte des trous et des électrons créés, générés grâce à l'absorption de photons. Le phénomène physique et chimique permettant d'expliquer cette synergie ne fait pas parfaitement consensus dans la littérature. Cependant, plusieurs études récentes font état de l'importance de la phase cristalline rutile dans cette séparation des charges. La figure 34 présente deux des modèles proposés, dans la littérature.

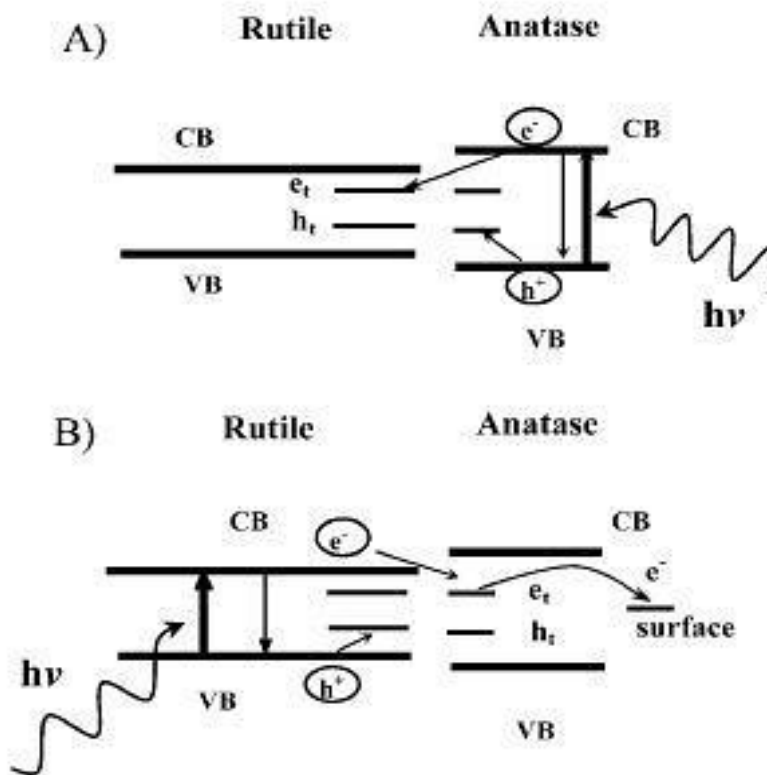


Figure 34 : Schématisation du mécanisme de séparation des charges photogénérées. Le mécanisme A correspond à l'ancien modèle de séparation des charges versus le nouveau mécanisme B proposé par Hurum *et al.* 2003 (Hurum *et al.*, 2003)

Selon la figure 34, dans le mécanisme B, les électrons photogénérés (bande de conduction) du rutile tendraient à migrer vers la bande de conduction de l'anatase, tandis que les trous resteraient dans le rutile (Hurum *et al.*, 2003). Cette migration électronique préviendrait toute recombinaison, augmentant ainsi le rendement photocatalytique. Ainsi, cet effet synergique pourrait expliquer la supériorité du P90 et du P25 sur le PC500, le ST01 et l'UV100.

La détermination de la cause de la supériorité d'un photocatalyseur sur un autre peut être ardue, car de nombreuses caractéristiques peuvent avoir une influence sur le rendement photocatalytique. Cependant, des caractéristiques telles que la surface spécifique, la recombinaison des charges, la dynamique de transfert des charges interfaciales, la taille des particules, la cristallinité, etc. peuvent avoir une influence (Ryu *et al.*, 2007). Par exemple, une comparaison des surfaces spécifiques des cinq réactifs ( $S_{\text{BET P25}} = 55 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_{\text{BET P90}} = 90 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_{\text{BET ST01}} = 312 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ,  $S_{\text{BET UV100}} = 330 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $S_{\text{BET PC500}} = 336 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) pourrait laisser entrevoir une meilleure efficacité pour les photocatalyseurs à base d'anatase. Cependant, dans le cadre de ces travaux, ce n'est pas le cas. Il a été rapporté dans la littérature qu'une plus grande surface spécifique n'est pas nécessairement corrélée à un meilleur rendement épuratoire (Ryu

*et al.*, 2007). Par ailleurs, l'activité d'un photocatalyseur est aussi influencée par le type de substrat testé. Une étude réalisée par Ryu. J et Choi W, (2008) ont montré que l'activité photocatalytique variait en fonction du polluant testé. Ces auteurs ont étudié huit types de substrats (aromatique, acide organique, amine, chloro-hydrocarbure, colorants, surfactant, alcool, ions inorganiques) avec huit photocatalyseurs (dont l'UV100 et le ST01) à base de rutile, d'anatase et des ratios de ces deux phases cristallines. Dans cette étude, l'UV100 et le ST01 démontrent des rendements photocatalytiques supérieurs pour les acides organiques que pour les composés de type aromatique ou comprenant un groupement azoté (Ryu *et al.*, 2007) tel que les groupes fonctionnels qui composent la CBZ. Ce manque d'affinité pour ces groupements pourrait être l'une des raisons pour lesquelles l'efficacité épuratoire est relativement faible, lorsque les photocatalyseurs UV100 et ST01 sont utilisés pour la dégradation de la CBZ.

La comparaison des cinq réactifs (P90, P25, UV100, ST01, PC500), selon leur rendement photocatalytique, exprimée par la figure 33 est uniquement valable pour la CBZ ou certains polluants similaires d'un point de vue chimique. Ainsi, cette comparaison photocatalytique ne peut être extrapolée à d'autres polluants.

### **7.1.2 Cinétique de dégradation photocatalytique de la CBZ**

D'une façon générale, la dégradation des polluants à travers un procédé photocatalytique se comporte selon le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) (Herrmann, 2010). Il est cependant important d'identifier le modèle cinétique afin de comparer justement l'influence des paramètres photocatalytiques à travers les cinétiques de dégradation. Le graphique, présenté à la figure 35, a été effectué afin de déterminer si le modèle cinétique de L-H pouvait être appliqué à la dégradation photocatalytique de la CBZ. Ce modèle se caractérise par une augmentation de la vitesse de dégradation en fonction de la concentration de polluant, jusqu'à l'atteinte d'un plateau (Meng Nan Chong *et al.*, 2012, Meng Nan Chong *et al.*, 2010, Malato *et al.*, 2009). L'apparition d'un plateau, caractéristique d'un isotherme (Tusnelda E. Doll *et al.*, 2004) est causée par la saturation de la surface du photocatalyseur en polluant (Malato *et al.*, 2009). Le graphique ci-dessous permet de justifier les calculs cinétiques de dégradation ( $k_{app}$ ,  $k$  et  $K$ ) effectués dans ce mémoire, en démontrant que le modèle L-H peut s'appliquer à la dégradation de la CBZ.

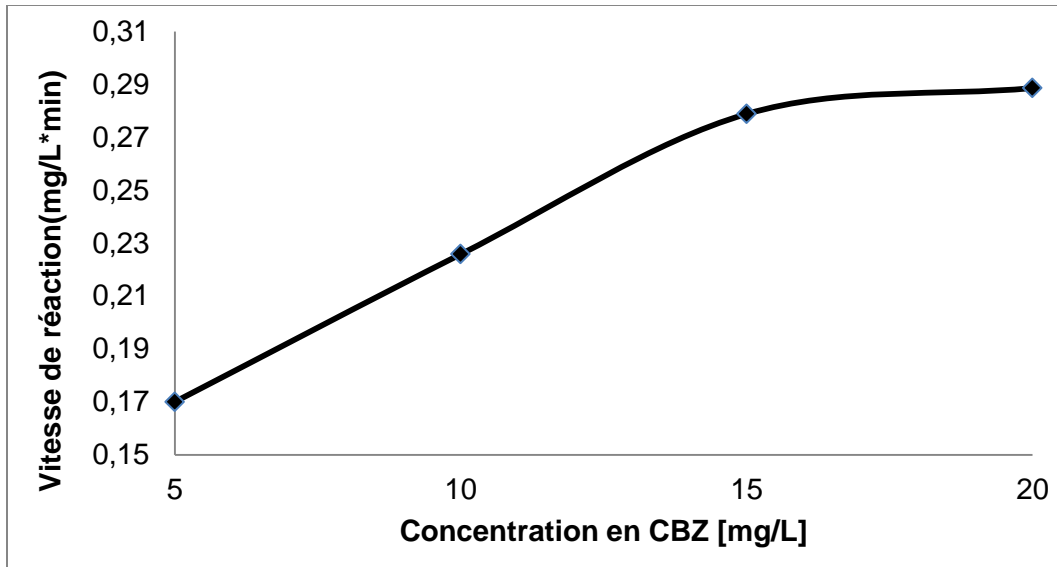


Figure 35 : Vérification du modèle de Langmuir-Hinshelwood représentant la vitesse de dégradation photocatalytique en fonction de la concentration initiale en CBZ

Le modèle L-H se définit mathématiquement de la façon suivante :

$$r = - \frac{dC}{dt} = k_r \theta_x = \frac{k_r KC}{1+KC} \quad (25)$$

Où «  $r$  » est la vitesse de réaction photocatalytique qui est proportionnelle à la fraction de surface couverte par le polluant «  $\theta_x$  », «  $k_r$  » correspond à la constante de vitesse de réaction, «  $C$  » est la concentration en polluant et «  $K$  » est la constante d'adsorption de Langmuir. L'application de cette équation est valable si les conditions suivantes sont respectées: (i) le système réactionnel est un équilibre dynamique; (ii) la réaction se produit à la surface et; (iii) la compétition entre le polluant et ses intermédiaires de dégradation n'est pas limitante. Cette équation démontre l'importance de l'adsorption lors de l'application du procédé photocatalytique (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). La constante de vitesse «  $k$  » permet d'exprimer la vitesse de génération des radicaux hydroxyles et superoxyde, est fonction du flux de photons absorbés, de la compétition des intermédiaires de dégradation et des effets de transport de masse. La constante de vitesse «  $K$  » représente la capacité d'adsorption du photocatalyseur (Meng Nan Chong *et al.*, 2012) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010).

Lorsque les concentrations en polluant sont faibles (mM), l'équation 25 peut être écrite comme suit (Meng Nan Chong *et al.*, 2010):

$$r = \frac{dC}{dt} = k_r KC = k_{app} C \quad (26)$$

Le réarrangement et l'intégration de cette équation conduisent à un modèle de dégradation de pseudo-premier-ordre tels que définis ci-dessous (Meng Nan Chong *et al.*, 2010) :

$$\ln \frac{c}{c_0} = k_r K t = k_{app} t \quad (27)$$

### 7.1.3 Effet de la concentration en photocatalyseur

La concentration en photocatalyseur est un paramètre très important à évaluer pour un procédé photocatalytique. La figure 36 présente l'évolution de la constante cinétique pour les trois photocatalyseurs (PC500, UV100 et ST01) uniquement constitués de la phase cristalline anatase

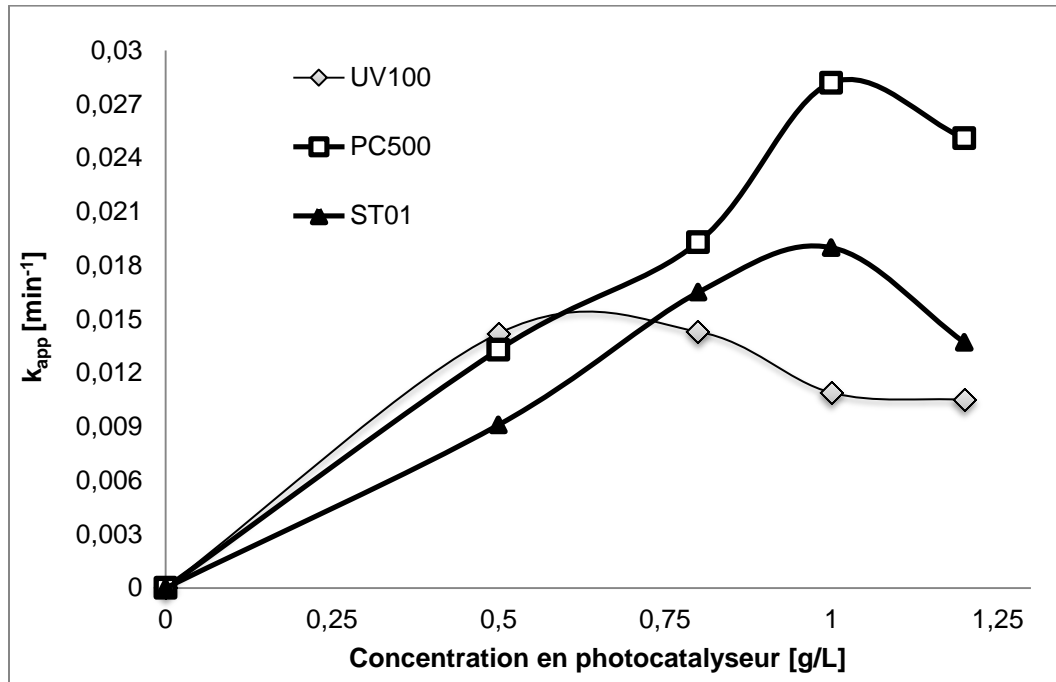


Figure 36 : Comparaison des constantes de vitesse à 365 nm avec [CBZ] = 10 mg/L en fonction de la concentration en UV100, ST01 et PC500 (composés uniquement d'anatase)

La figure 37 montre l'évolution de la constante de vitesse de dégradation de la CBZ pour deux photocatalyseurs (P90 et P25)

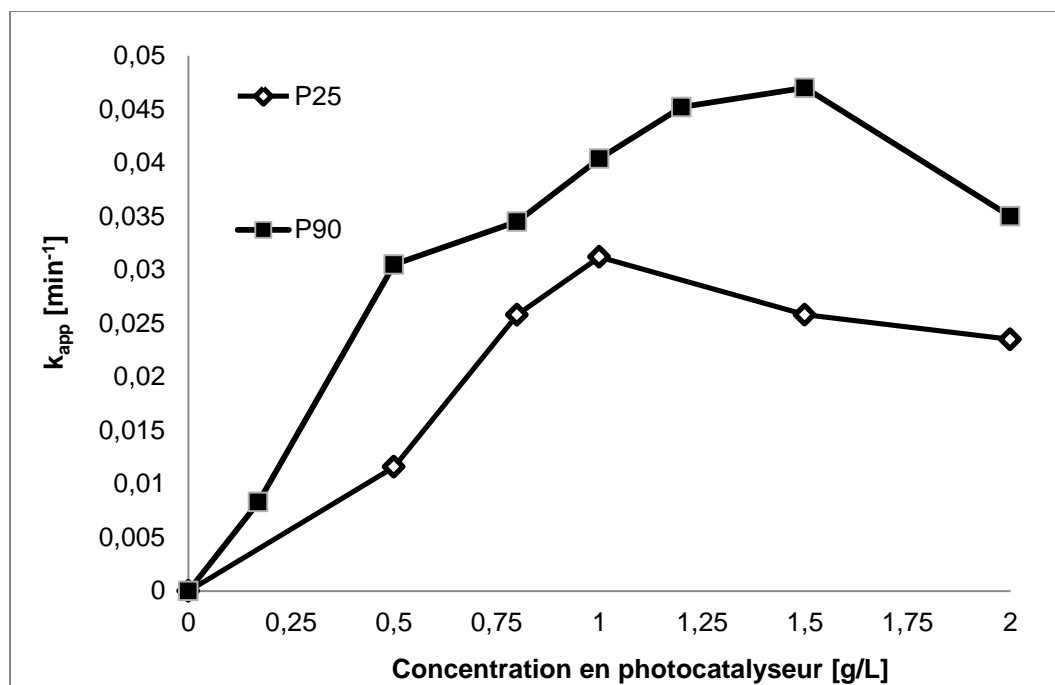


Figure 37 : Évolution de la constante de vitesse du premier ordre en fonction de la concentration en photocatalyseur P25 et P90 (composés de différents ratios d'anatase et de rutile)

Pour chacun de ces réactifs, à base de  $TiO_2$ , une augmentation de la constante de vitesse apparente peut être observée en fonction de la concentration en photocatalyseur. En effet, en appliquant une concentration de  $TiO_2$  plus importante, plus de photons peuvent être absorbés et donc plus de radicaux peuvent être formés. Par ailleurs, une quantité supérieure de CBZ peut être adsorbée à la surface du photocatalyseur. Ces deux facteurs tendent ainsi à faire augmenter la vitesse de dégradation. Cependant, la dégradation de la CBZ est favorisée jusqu'à une certaine valeur optimale de concentration en  $TiO_2$ , qui est propre à chaque photocatalyseur (1 g/L pour le P25, PC500 et le ST01 et 1,5 g/L pour le P90). Cependant, le photocatalyseur UV100 semble démontrer un comportement particulier avec des constantes de vitesse similaires pour des concentrations de 0,5 g/L et de 0,8 g/L.

Ainsi, un dosage adéquat de ce paramètre permet de maximiser la génération de radicaux grâce à l'absorption de photons (Chao-Meng Dai *et al.*, 2012). Le tableau suivant permet de comparer les temps de demi-vie de la CBZ pour chaque photocatalyseur commercial utilisé dans les meilleures conditions.

**Tableau 29 : Temps de demi-vie «  $t_{1/2}$  » de la CBZ en conditions optimales pour chacun des photocatalyseurs ([CBZ] = 10 mg/L, pH 7)**

| Photocatalyseurs | Concentration Optimale [g/L] | $t_{1/2}$ [min] | Composition relative en anatase (A) et rutile (R) [%] |
|------------------|------------------------------|-----------------|---|
| <b>P90</b>       | 1,5                          | 15              | A = 90 % R= 10 %                                      |
| <b>P25</b>       | 1                            | 20              | A = 80 % R =20 %                                      |
| <b>PC500</b>     | 1                            | 27              | A = 100 %   |
| <b>ST01</b>      | 1                            | 40              | A = 100 %   |
| <b>UV100</b>     | 0,8                          | 50              | A = 100 %   |

Cependant, l'application d'une concentration supérieure induit une turbidité à l'intérieur du réacteur, réduisant ainsi la quantité de photons efficaces pouvant initier la séparation de charges ( $e^-/h^+$ ) (Chao-Meng Dai *et al.*, 2012). Ce fait pourrait expliquer cette baisse de la constante de vitesse observée pour le P25, P90, ST01, l'UV100 et PC500.

L'étude de la concentration en photocatalyseur permet ainsi de déterminer la concentration optimale, à appliquer pour le réacteur photocatalytique utilisé. Par contre, il est important de mentionner que ces résultats sont en corrélation directe avec les paramètres opératoires tels que sa géométrie du réacteur, la position de la lampe, le flux radiant, etc (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Par conséquent, ces conditions optimales sont valables pour le réacteur utilisé et pourraient être différentes si les paramètres opératoires étaient modifiés.

L'analyse du tableau 29, présenté ci-dessus, permet de confirmer la supériorité des catalyseurs, à base d'un certain ratio d'anatase et du rutile. Ceux-ci seront ainsi sélectionnés pour la suite des travaux.

### 7.1.4 Effet du pH

Le pH est un paramètre très important dans le traitement photocatalytique, particulièrement pour l'adsorption. En effet, celui-ci influence l'ionisation du polluant et du photocatalyseur. Il est ainsi important d'évaluer, dans le cadre de ces travaux, comment ce paramètre affecte le rendement photocatalytique. La figure 38, ci-dessus, présente le pourcentage de dégradation de la CBZ et la constante de vitesse du premier ordre ( $k_{app}$ ) en fonction du pH initial.

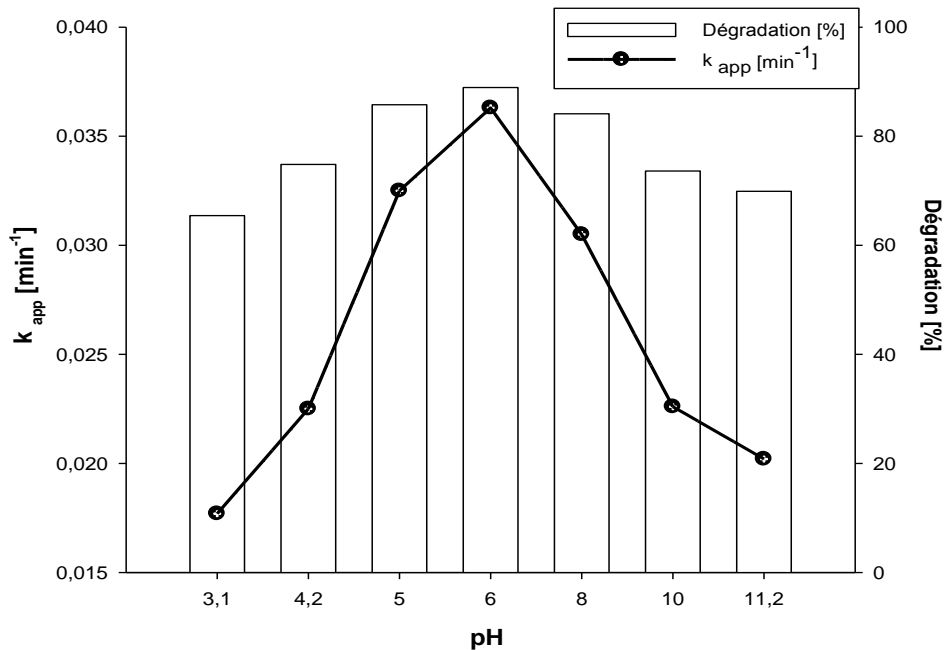


Figure 38 : Évolution de la constante cinétique du P25 en fonction du pH initial (réalisé avec  $[\text{P25}] = 1 \text{ g/L}$ ,  $[\text{CBZ}] = 10 \text{ mg/L}$ , 60 min de traitement)

L'analyse de la figure 38 permet de constater que la dégradation de la CBZ est plus efficace pour des valeurs de pH (entre pH 5,0 et 8,0), situées autour du point isoélectrique du P25. Le point isoélectrique (PZC) du P25 est d'une valeur de 6,25 (Masson, 2012).



La figure 39 présente les constantes de vitesse apparentes et les pourcentages de dégradation en fonction du pH initial pour le P90.

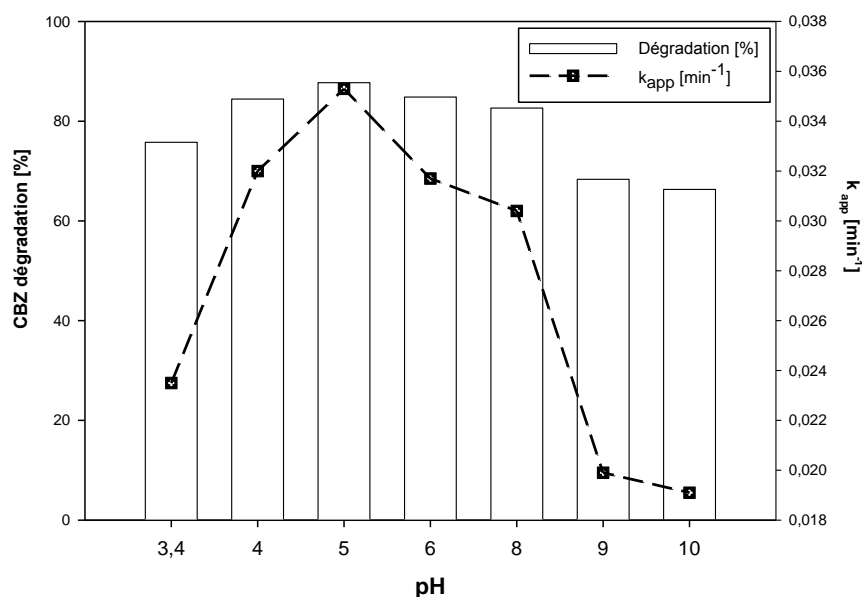
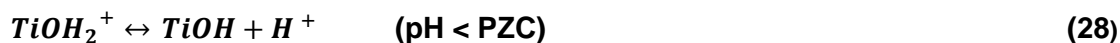


Figure 39 : Pourcentages de dégradation et évolution des constantes de vitesse en fonction du pH initial (réalisé avec  $[P90] = 1,5 \text{ g/L}$   $[CBZ] = 10 \text{ mg/L}$ , 60 min de traitement)

Cette figure montre que le processus de dégradation de la CBZ est plus efficace pour des valeurs de pH (entre pH 4 et 6), situées autour du PZC du P90 (PZC = 5,5) (Masson, 2012)..

Il est à mentionner que durant ces expériences, une légère variation de pH a été observée, après les 90 min d'irradiation, avec une valeur maximale d'une unité de pH.

Le pH influence la charge sur les particules de  $\text{TiO}_2$ , la taille des agrégats et les positions des bandes de conductance et de valence (Malato *et al.*, 2009). L'état d'ionisation du  $\text{TiO}_2$  varie en fonction du pH tel qu'illustré par les équations suivantes (Malato *et al.*, 2009):



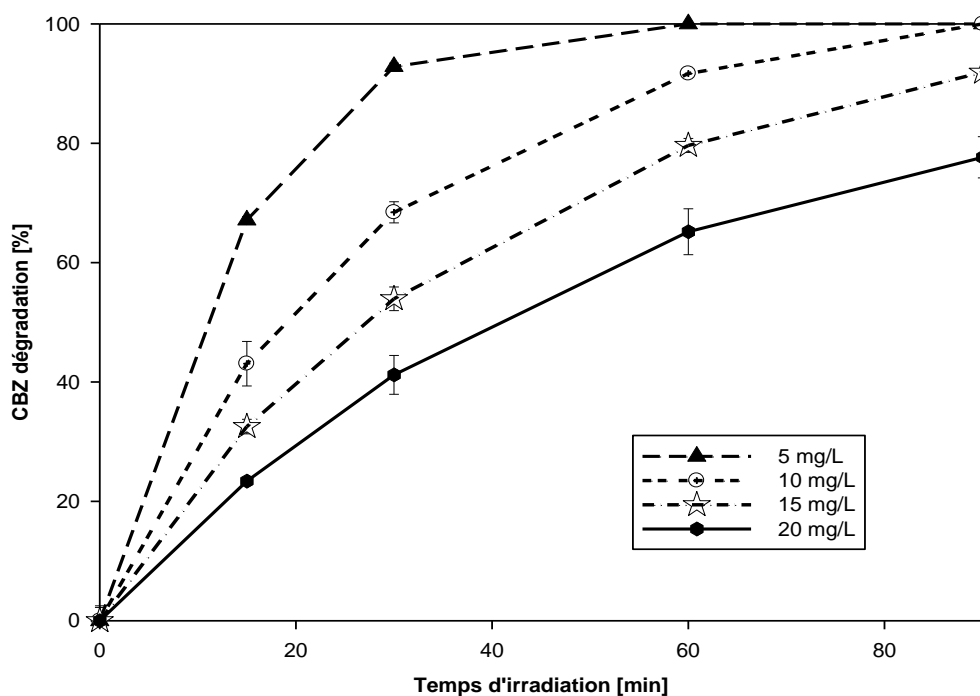
Les constantes d'équilibre de ces réactions sont  $\text{p}K_{\text{TiOH}_2^+} = 2,4$  et  $\text{p}K_{\text{TiOH}} = 8,0$ , avec une abondance relative de ces formes en fonction du pH:  $\text{TiOH} \geq 80 \%$  entre les  $\text{pH } 3 < \text{pH} < 10$ ;  $\text{TiO}^- \geq 20 \%$  si le  $\text{pH} > 10$  et  $\text{TiOH}_2^+ \geq 20 \%$  quand le  $\text{pH} < 3$  (Malato *et al.*, 2009). Le point isoélectrique permet d'estimer l'état d'ionisation de la molécule de  $\text{TiO}_2$  de part et d'autre de ce

pH. En effet, pour des pH plus acides que le PZC (Im *et al.*, 2012b), la particule de  $\text{TiO}_2$  sera chargée positivement et l'attraction sera favorisée pour les molécules anioniques. Le photocatalyseur sera chargé négativement pour des valeurs de pH plus basiques, qui tendent à favoriser l'adsorption des molécules cationiques.

Le P90 et le P25 semblent se comporter de façon similaire en fonction du pH initial. Ces deux photocatalyseurs possèdent une meilleure efficacité photocatalytique autour de leur point isoélectronique ( $\text{PZC}_{\text{P25}}$ : 6,25 et  $\text{PZC}_{\text{P90}}$ : 5,5 (Masson, 2012)). De part et d'autre de ces pH, les capacités épuratoires diminuent. La CBZ possède une constante de dissociation ( $\text{pK}_a$ ) d'une valeur de 13,9. Pour des valeurs de pH testées (valeurs comprises entre pH 3 et 10), la CBZ reste sous une forme moléculaire (sous une forme protonée) (Im *et al.*, 2012b). Ainsi, cette molécule n'est pas initialement ionisée dans nos conditions opératoires. Daghrir. R, Drogui. P et El Khakani. M. A, (2013) ont étudié l'influence du pH sur la photoélectrocatalyse de la CTC (chlortétracycline) et ont démontré qu'à un pH approximatif de 6, une attraction électrostatique entre la forme zwitterionique du CTC et la forme positive du  $\text{TiO}_2$  est possible (R. Daghrir *et al.*, 2013b). Par conséquent, une meilleure oxydation de l'antibiotique a été observée. Cependant, un tel raisonnement ne peut être appliqué à la carbamazépine en raison de son  $\text{pK}_a$  élevé. Il est, par contre, possible d'évoquer une meilleure affinité entre la CBZ et le photocatalyseur à des pH relativement proches du PZC de ce dernier. En considérant que l'état d'ionisation de la CBZ ne change pas, il est plus probable que la meilleure affinité puisse être expliquée par les charges présentes à la surface du P90 ou du P25..

### **7.1.5 Effet de la concentration en CBZ**

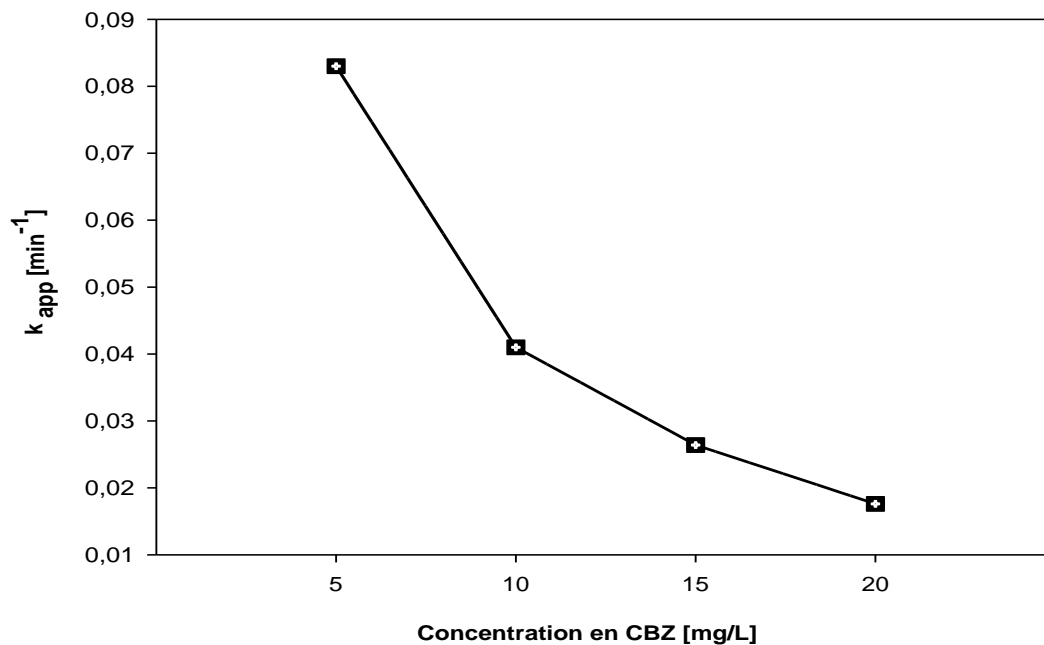
La concentration en polluant peut faire grandement varier le procédé photocatalytique. L'évaluation de l'impact de la concentration en CBZ sur le rendement épuratoire est étudiée dans cette section. La figure 40 présente la dégradation de la CBZ en fonction du temps pour différentes concentrations.



**Figure 40 : Effet de la concentration en polluant sur la dégradation photocatalytique en fonction du temps d'irradiation (pH 5, [P90] = 1,5 g/L)**

Plusieurs auteurs ont démontré expérimentalement la dépendance de la vitesse de réaction photocatalytique vis-à-vis de la concentration initiale en polluant (Meng Nan Chong *et al.*, 2010, Meng Nan Chong *et al.*, 2009a, R. Dagherir *et al.*, 2013a, Chao-Meng Dai *et al.*, 2012). La figure 40 ci-dessous permet d'illustrer ce phénomène. En effet, pour un même temps d'irradiation de 60 min, des pourcentages de dégradation de 100 %, de 91 %, de 80 % et de 65 % ont été obtenus en utilisant respectivement des concentrations initiales 5 mg/L, 10 mg/L, 15 mg/L et 20 mg/L. La dégradation photocatalytique de CBZ est d'autant plus rapide que la concentration initiale en CBZ est faible. Ceci a également été mis en évidence par Im *et al.* (2012) avec la CBZ et du P25. L'augmentation de la concentration initiale en polluant pourrait simultanément saturer la surface du  $\text{TiO}_2$  (Im *et al.*, 2012a) et diminuer l'efficacité photonique, entraînant ainsi une désactivation du photocatalyseur (Saqib *et al.*, 2003). Par ailleurs, en employant de plus fortes concentrations, une compétition pour les sites actifs pourrait se produire entre la CBZ et ses intermédiaires de dégradation avec les radicaux hydroxyles (Qinhai Hu *et al.*, 2008).

Cette dépendance entre la constante de vitesse du premier ordre et la concentration en polluant peut aussi être exprimée à travers le graphique suivant :



**Figure 41 : Influence de la concentration en CBZ sur la constante de vitesse apparente du premier ordre**

La figure ci-dessus permet de constater la relation linéaire, entre la constante de vitesse apparente et la concentration en CBZ. Une courbe linéaire similaire a aussi été obtenue par Im et al, (2012) aux mêmes concentrations (5, 10, 15 et 20 mg/L). Cependant, ces auteurs ont déterminé des constantes plus élevées en raison de l'utilisation d'UVC, longueurs d'onde beaucoup plus énergétiques que les UVA utilisés.

En faisant varier la concentration en CBZ, il est possible de déterminer les constantes «  $K_{ads}$  » et «  $k$  ». Une équation linéaire équivalente au modèle de Langmuir-Hinselwood peut être utilisée pour déterminer expérimentalement et graphiquement ces constantes. Cette équation est présentée ci-dessous (Meng Nan Chong *et al.*, 2009a) (Im *et al.*, 2012b) :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k} + \frac{1}{k [CBZ]_0 K_{CBZ}} \quad (30)$$

En exprimant graphiquement l'équation 30, il est possible de déterminer les constantes «  $K_{CBZ}$  » et

«  $k$  » (Tusnelda E. Doll *et al.*, 2004, Im *et al.*, 2012b). Une régression linéaire a été effectuée avec la méthode des moindres carrés avec un intervalle de confiance de 95 % grâce au logiciel Excel. La méthode des moindres carrés permet d'effectuer une régression linéaire de type «  $y = \beta_0 + \beta_1 * x$  » et permet ainsi d'estimer les coefficients  $\beta_0$  et  $\beta_1$ . Par ailleurs, cette méthode statistique permet de minimiser l'écart total entre les données de l'échantillon et celles calculées

par le modèle (Duchesne, 2012). Le graphique ci-dessus présente la droite de régression linéaire exprimant la relation entre l'inverse de la vitesse de dégradation et l'inverse de la concentration initiale en CBZ

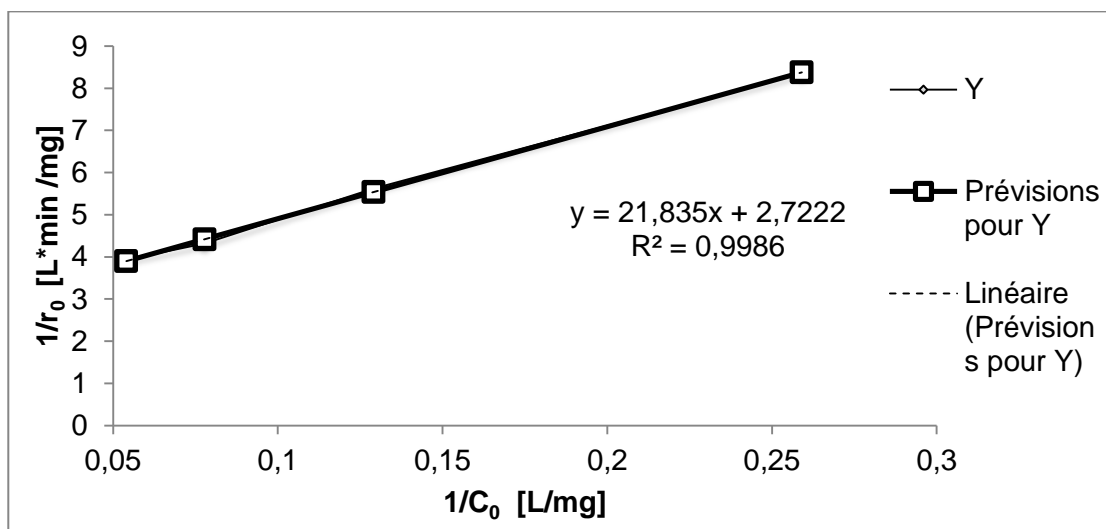


Figure 42 : Inverse de la vitesse de réaction initiale en fonction de l'inverse de la concentration initiale en CBZ

Les coefficients «  $\beta_0$  », représentant l'ordonnée à l'origine, permettent d'obtenir le «  $k^{-1}$  » tandis que le coefficient «  $\beta_1$  » correspond à la pente de la droite et révèle le produit «  $K_{CBZ}^{-1} k^{-1}$  » (Tusnelda E. Doll *et al.*, 2004). Le tableau 30 présente les différentes valeurs associées à la régression linéaire ainsi que les valeurs des constantes calculées.

Tableau 30 : Détermination des coefficients de la droite de régression linéaire

|                         | Coefficients | Erreur-type | <b>k</b>      | <b>K<sub>CBZ</sub></b> |
|-------------------------|--------------|-------------|---------------|------------------------|
|                         |              |             | mg / L*min    | L/ mg                  |
| Constante               | 2,7222       | 0,0871      | <b>0,3673</b> |                        |
| Variable X <sub>1</sub> | 21,8350      | 0,5723      |               | <b>0,1247</b>          |

La valeur de la constante cinétique du premier ordre «  $k$  » exprimée en mg/L\*min est de 0,3673 mg/L\*min et la constante d'adsorption de Langmuir «  $K_{CBZ}$  » est de 0,1247 L/mg. Im *et al.* (2012) ont étudié la photocatalyse de la CBZ en imposant respectivement des concentrations de 5 mg/L, 10 mg/L et 20 mg/L en présence de 0,5 g/L de P25 et d'irradiation UVC. Une

constante cinétique «  $k$  » d'une valeur de 2,1 mmol / (L\*min) équivalente à 0,4956 mg / (L\*min) a été enregistrée. Il est possible d'observer que cette dernière valeur est légèrement plus élevée, en raison des conditions expérimentales qui diffèrent. En effet, l'utilisation d'UVC à une intensité de 3,56 mW/cm<sup>2</sup> avec un photocatalyseur différent (P25) à une concentration différente (0,5 g/L) peut influencer la valeur obtenue «  $k$  ». Par ailleurs, ces auteurs ont également déterminé la constante «  $K$  », d'une valeur de 0,2879 L/mmol (soit 1,2199 x 10<sup>-3</sup> L/mg). Celle-ci est approximativement 100 fois inférieure à celle obtenue dans la présente étude. Il est utile de rappeler que les photocatalyseurs utilisés (P90 vs P25), bien que possédant certaines similitudes, ont des propriétés différentes. Selon la caractérisation de ces deux réactifs, le P90 possède une surface spécifique et un volume poreux plus importants que le P25. En outre, la concentration de TiO<sub>2</sub> appliquée influence la capacité d'adsorption du catalyseur. Une concentration de 1,5 g/L a été utilisée dans ces travaux alors qu'Im et al, (2012) a appliqué une concentration de 0,5 g/L.

Le tableau ci-dessous présente certaines statistiques relatives à la méthode des moindres carrés tels que le p-value et le coefficient de détermination.

**Tableau 31 : Analyse de la variance effectuée pour l'estimation de la droite de régression**

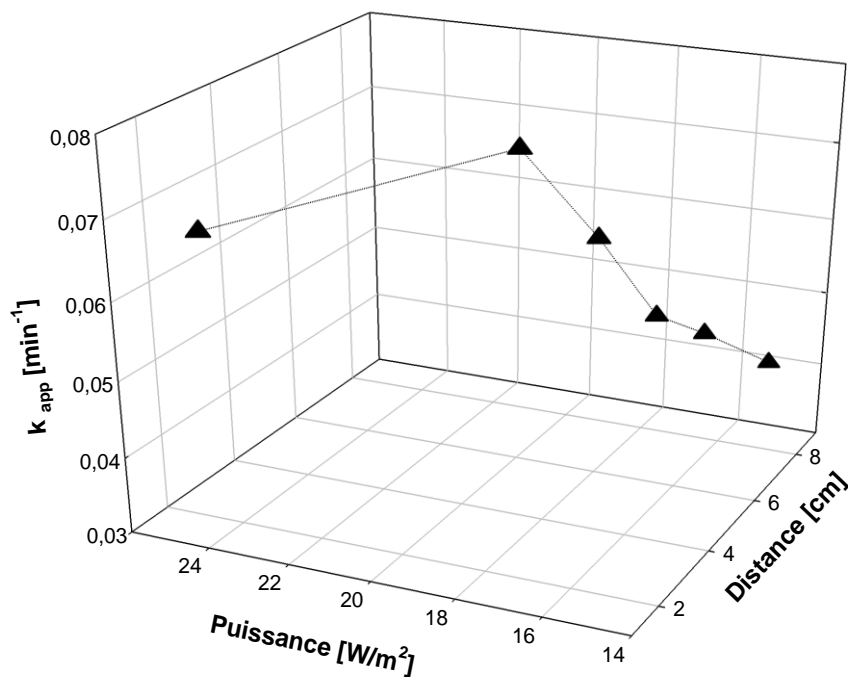
|            | <i>Degré de liberté</i> | <i>Somme des carrés</i> | <i>Moyenne des carrés</i> | <i>F</i> | <i>P-value</i> | <i>R<sup>2</sup></i> |
|------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|----------|----------------|----------------------|
| Régression | 1                       | 11,99                   | 11,99                     |          |                |                      |
| Résidus    | 2                       | 0,0167                  | 0,0082                    | 1455,8   | 0,00069        | <b>0,9986</b>        |
| Total      | 3                       | 12,001                  |                           |          |                |                      |

La valeur du p-value présente une valeur inférieure à 0,05 ( $\alpha = 0,05$ ) indiquant que le modèle de régression linéaire est significatif. En outre, le coefficient de détermination supérieur à 0,99 permet de confirmer la pertinence de la régression.

### 7.1.6 Effet de l'intensité de la lumière

L'intensité est un paramètre très important puisque la réaction photocatalytique est dépendante des photons pour activer le photocatalyseur. L'impact de ce paramètre sur le rendement photocatalytique est présenté dans cette section. La figure 43 permet de mettre en relation trois

paramètres soit l'intensité lumineuse, la distance entre la surface de la solution et les lampes et la constante de vitesse apparente de dégradation.



**Figure 43 : Effet de la distance et de la puissance sur la constante de vitesse apparente du premier ordre (pH 5, [P90] = 1,5 g/L et [CBZ] = 10 mg/L et 90 min de traitement)**

L'intensité lumineuse est l'un des paramètres essentiels affectant la photocatalyse (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Celle-ci s'exprime en  $W/m^2$  et correspond au flux lumineux par unité de surface. L'effet de l'intensité lumineuse peut-être évalué en modifiant le flux de photons incident. Ceci est effectué en variant la distance entre les lampes et la surface de la solution (Sagawe *et al.*, 2010). Cette approche a été utilisée dans le cadre de ces travaux afin d'évaluer l'effet de l'intensité. La figure 43 montre une corrélation entre la diminution de la distance entre la solution et les lampes et l'augmentation de l'intensité reçue. Ainsi, en réduisant cette première, il est possible d'accroître le flux de photons reçus par le photocatalyseur. L'analyse des résultats de la figure 43 indique que lorsque l'intensité lumineuse augmente de 15,08 à 18,09  $W/m^2$ , la constante de vitesse croît linéairement jusqu'à une valeur maximale de 0,075  $min^{-1}$ . Une étude effectuée par Yang et Liu, (2007) ont montré des résultats comparables au niveau de la relation linéaire existant entre la vitesse de réaction et l'intensité lumineuse. En présence de lumière ( $\lambda < 400$  nm), la destruction photocatalytique des polluants organiques est

linéairement proportionnelle au flux radiant incident «  $r \propto \phi^0$  » et ce, jusqu'à une certaine valeur critique. Yang et Liu, (2007) ont observé une augmentation linéaire de la vitesse jusqu'à une certaine valeur critique d'intensité où après celle-ci, aucune hausse n'est observée (Yang *et al.*, 2007). Dans ces conditions lumineuses limites, la corrélation linéaire se transforme en «  $r \propto \phi^{0,5}$  ». Un tel changement dans la relation a été expliqué par le nombre de trous photogénérés durant la génération des paires électrons-trous. En effet, lorsque le  $\text{TiO}_2$  est irradié à ces intensités, la formation de trous dans la bande de valence est l'étape limitante (Malato *et al.*, 2009) (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Ce changement dans la relation entre le flux radiant et la vitesse de réaction semble se produire à différentes intensités, dépendamment des conditions expérimentales (Malato *et al.*, 2009). Si une augmentation de l'intensité lumineuse se poursuit, alors la relation régissant la dégradation des polluants organiques est réduite à zéro «  $r \propto \phi^0$  ». Ceci pourrait être causé par la saturation de la surface du photocatalyseur, qui limite le transfert de masse pour l'adsorption et la désorption des molécules (Meng Nan Chong *et al.*, 2010). Conséquemment, aucune augmentation de la vitesse de dégradation photocatalytique n'est observée.

Dans le cadre de ces travaux, lorsqu'une intensité de  $24,2 \text{ W/m}^2$ , correspondant à une distance de 1,5 cm est appliquée, la constante de vitesse diminue à  $0,068 \text{ min}^{-1}$ . Cette légère baisse de vitesse ( $0,007 \text{ min}^{-1}$ ) pourrait être attribuée à un changement dans la corrélation liant le flux radiant incident à la constante cinétique. L'intensité lumineuse optimale à utiliser correspondrait à une valeur de vitesse où celle-ci est linéairement proportionnelle au flux incident radiant (Herrmann, 1999). Par conséquent, une distance de 4,5 cm, correspondant une intensité de  $18,94 \text{ W/m}^2$ , permet d'obtenir les meilleurs rendements photocatalytiques.

## 7.2 Modélisation mathématique et statistique

La méthode itérative, précédemment utilisée, a permis de mettre en valeur l'importance de certains paramètres pour la dégradation photocatalytique de la CBZ. Néanmoins, cette méthode évaluant l'effet d'un paramètre à la fois, ne révèle pas les différentes interactions entre ceux-ci. Afin de pallier à cette connaissance incomplète du procédé photocatalytique, un plan d'expérience et de surface réponse ont été effectués soit le plan factoriel et le plan central composite.



### 7.2.1 Détermination de la contribution de chacun des paramètres grâce à la méthodologie du plan factoriel

Un plan factoriel est très utile pour débiter un plan d'expérience où une étude expérimentale préliminaire plus complète doit être réalisée. Cette étude est importante, car elle permet notamment de sélectionner les paramètres indépendants (Myers *et al.*, 2009). À travers un plan factoriel, il est possible de déterminer l'importance de chacun des paramètres indépendants ainsi que leur interaction mutuelle sur la réponse à travers une équation linéaire. Cette relation permet ainsi d'approcher et de décrire mathématiquement un procédé expérimental complexe régit par plusieurs paramètres. Ce modèle peut aussi être décrit comme un modèle de régression linéaire multiple avec «  $k$  » variables de régression (Stat-Ease Inc., 2005).

L'équation linéaire, en fonction des valeurs codées, décrivant la réponse du procédé, est présentée ci-dessous (R. Daghrir *et al.*, 2012a):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i X_i + \sum_{i=1}^k \sum_{j>1}^k b_{ij} X_i X_j + e_i \quad (31)$$

Où «  $Y$  » est la réponse, «  $b_0$  » est la réponse moyenne des essais, «  $b_i$  » est l'estimation de l'effet principal du facteur  $j$  sur la réponse  $Y$ , «  $b_{ij}$  » se définit comme l'estimation de l'interaction entre le facteur  $i$  et  $j$  sur la réponse  $Y$ .

Les coefficients «  $\beta_j$  » avec  $j = 0, 1, \dots, k$  sont appelés les coefficients de régression. Ceux-ci représentent la variation attendue de la réponse «  $Y$  » par chaque changement d'une unité de «  $x_j$  » lorsque tous les autres facteurs sont constants (Myers *et al.*, 2009).

Dans ce plan factoriel, quatre facteurs expérimentaux susceptibles d'avoir une influence sur la dégradation de la CBZ ont été étudiés soit le pH ( $U_1$ ), la concentration en CBZ ( $U_2$ ), la concentration en photocatalyseur P90 ( $U_3$ ) et le temps de traitement ( $U_4$ ). Ces quatre facteurs ont été étudiés en s'appuyant sur une matrice factorielle ( $2^k$ ) où «  $k$  » fait référence à des variables normalisées pouvant prendre les valeurs (-1) et (+1) (Zaviska *et al.*, 2013). Ces valeurs indiquent respectivement les minimums et maximums des bornes choisies pour chacun des paramètres. Le tableau 32 présente cette matrice factorielle avec une comparaison des réponses expérimentales observées par rapport à celles prédites par l'équation linéaire.

**Tableau 32 : Matrice d'expérience expérimentale « 2<sup>4</sup> » pour calculer l'effet de chacun des paramètres expérimentaux**

| Essais | Paramètres |              |              |              | Réponses expérimentales | Réponses prédites  | Résidus |
|--------|------------|--------------|--------------|--------------|-------------------------|--------------------|---------|
|        | pH<br>(A)  | [CBZ]<br>(B) | [P90]<br>(C) | Temps<br>(D) | Dégradation<br>CBZ      | Dégradation<br>CBZ |         |
|        |            | [mg/L]       | [g/L]        | [min]        | %                       | %                  |         |
| 1      | 9          | 10           | 1            | 90           | 77                      | 80                 | -3      |
| 2      | 5          | 20           | 1            | 30           | 37                      | 40,5               | -3,5    |
| 3      | 9          | 10           | 2            | 30           | 57                      | 56,25              | 0,75    |
| 4      | 5          | 20           | 2            | 90           | 74                      | 71,75              | 2,25    |
| 5      | 9          | 10           | 2            | 90           | 98                      | 94                 | 4       |
| 6      | 5          | 10           | 1            | 90           | 97                      | 95,5               | 1,5     |
| 7      | 9          | 20           | 1            | 90           | 72                      | 69,25              | 2,75    |
| 8      | 9          | 20           | 2            | 90           | 74                      | 77,75              | -3,75   |
| 9      | 5          | 10           | 1            | 30           | 63                      | 59,75              | 3,25    |
| 10     | 9          | 20           | 2            | 30           | 44                      | 45                 | -1      |
| 11     | 5          | 20           | 1            | 90           | 70                      | 71,25              | -1,25   |
| 12     | 9          | 10           | 1            | 30           | 44                      | 45,75              | -1,75   |
| 13     | 9          | 20           | 1            | 30           | 42                      | 40                 | 2       |
| 14     | 5          | 10           | 2            | 30           | 60                      | 62,25              | -2,25   |
| 15     | 5          | 20           | 2            | 30           | 40                      | 37,5               | 2,5     |
| 16     | 5          | 10           | 2            | 90           | 99                      | 101,5              | -3,75   |

Dans le cadre de cette étude, la matrice factorielle est de type 2<sup>4</sup> et permet d'explorer toutes les 16 combinaisons expérimentales possibles des quatre paramètres à leurs bornes respectives. L'analyse statistique et mathématique des résultats de ces essais permet de définir une équation polynomiale linéaire présentée ci-dessous:

$$\% \text{ CBZ } \textit{prédite} = +65,50 - 2,00 A - 8,88 B + 2,75 C + 17,13 D + 3,38 * AB + 2,00 AC - 0,38 * AD - 1,37 * BC - 1,25 * BD + 0,87 * CD \quad (32)$$

Le modèle permettant d'estimer le pourcentage de CBZ dégradée, à partir de 16 expériences, est significatif avec un p-value de 0,0007. Un p-value est considéré significatif, dans ce cas, s'il est inférieur à 0,05 (en raison du test d'hypothèse effectué avec un  $\alpha = 0,05$ ).

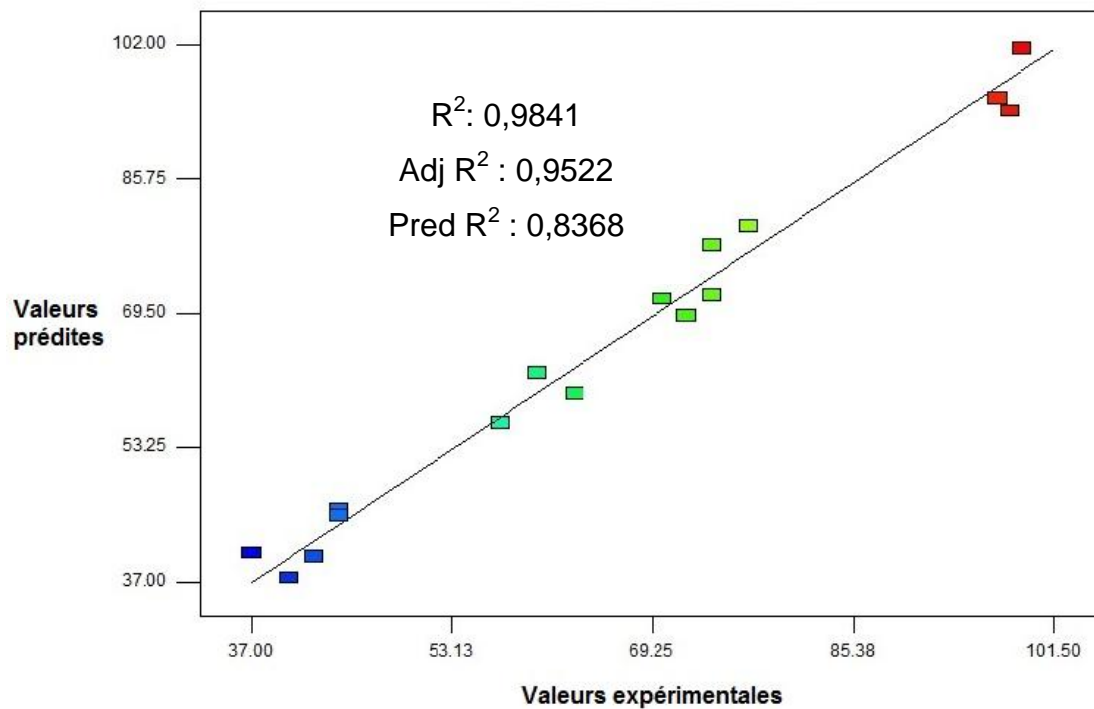
Les coefficients  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{23}, b_{24}$  et  $b_{34}$  de l'équation sont respectivement d'une valeur de 65,50, -2,00, -8,88, 2,75, 17,13, 3,38, 2,00, 0,38, -1,37, -1,25 et -0,87. Ces coefficients sont calculés à partir de l'équation suivante (Eq. 33) et à l'aide de la méthode des moindres carrés. Cette dernière méthode permet de minimiser l'écart total entre les données observées et celles prédites par le modèle (Duchesne, 2012).

$$B = (X^T X)^{-1} X^T Y \quad (33)$$

Où «  $B$  » est le vecteur d'estimation des coefficients, «  $X$  » correspond à la matrice du modèle et «  $Y$  » est le vecteur des résultats expérimentaux.

Le signe d'un coefficient pour un paramètre indique si ce dernier a un effet positif ou négatif sur le rendement épuratoire. Par exemple, le pH et la concentration en CBZ ont un effet négatif sur la réponse, alors que la concentration en P90 et le temps de traitement ont un effet positif sur la réponse. La valeur de ce coefficient dévoile l'importance de ce paramètre sur la réponse totale du procédé.

Par ailleurs, hormis le p-value, les différents coefficients de corrélation «  $R^2$  », provenant de la régression linéaire, entre les valeurs prédites en fonction des valeurs obtenues expérimentalement, permettent de vérifier la précision du modèle. La figure 44 ci-dessous présente cette droite de régression ainsi que les différents coefficients de corrélation.

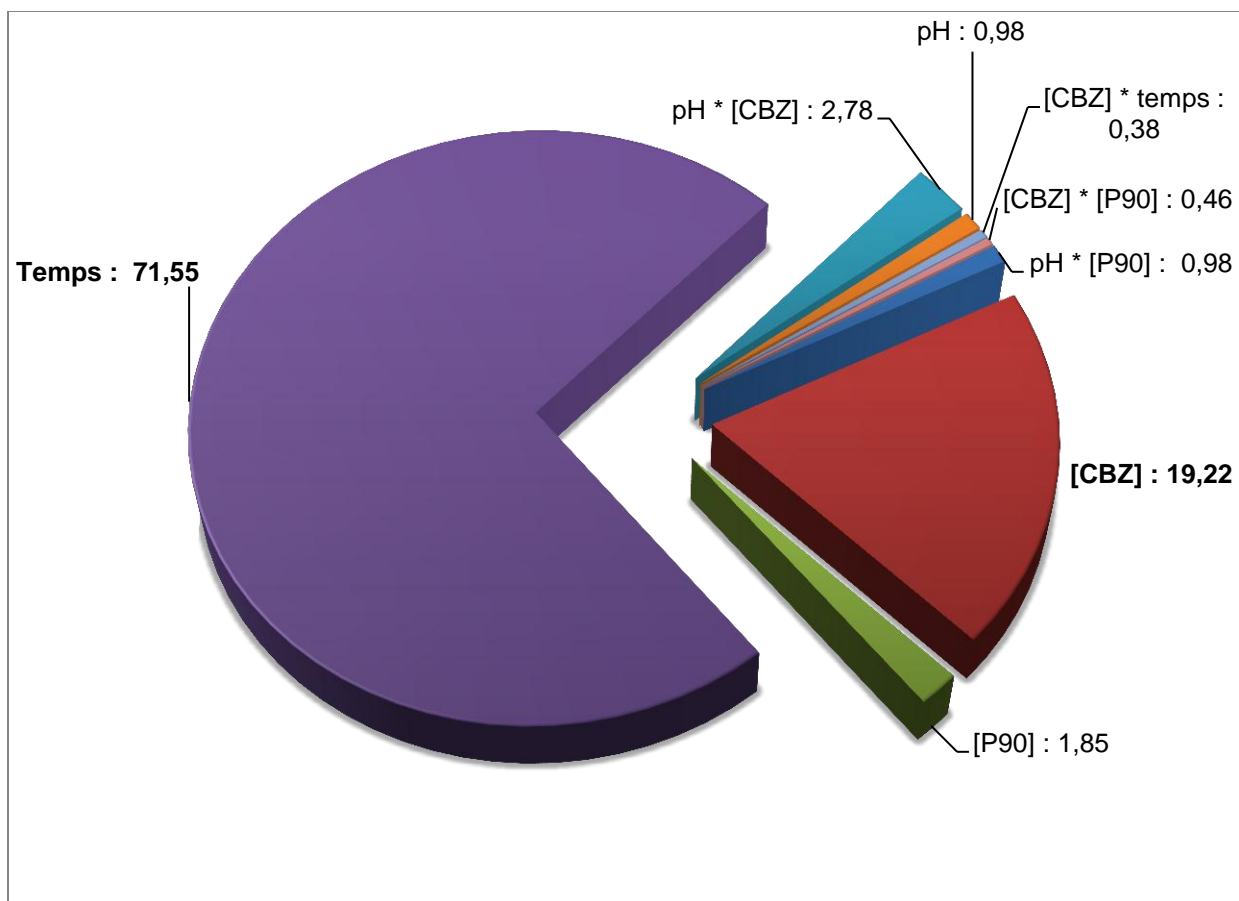


**Figure 44 : Droite de régression linéaire liant les valeurs prédites (en ordonnée) par le modèle et celles déterminées expérimentalement (en abscisse)**

Le coefficient de corrélation «  $R^2$  » est un très bon outil de décision cependant, il augmente toujours artificiellement lorsque des termes sont ajoutés au modèle. Pour pallier à cette lacune, le «  $R^2$ -ajusté » peut être utilisé. Celui-ci est adapté aux nombres de paramètres par rapport aux nombres de points dans le plan d'expérience, le rendant plus approprié que le coefficient de corrélation. En outre, contrairement au «  $R^2$  », ce coefficient tend à diminuer si l'ajout de nouveaux termes n'augmente pas la précision du modèle (Myers *et al.*, 2009). Ainsi, à la lumière des différents coefficients de corrélation, il est possible d'affirmer que le modèle linéaire est significatif.

La figure 45 présente la contribution de chacun de ses paramètres, déterminée mathématiquement à l'aide de l'équation suivante (Myers R. H and Montgomery, 2002):

$$P_i = (b_i^2 / \sum b_i^2) * 100 \quad (i \neq 0) \quad (34)$$



**Figure 45 : Contribution (%) des paramètres et de leurs interactions sur la réponse « Y »**

L'analyse de cette figure permet d'établir que le temps de traitement appliqué est le facteur le plus prépondérant avec un pourcentage de 71,55 %. Deuxièmement, la concentration en polluant appliquée contribue à 19,22 % sur la dégradation photocatalytique. La contribution de ces deux paramètres (pris ensemble) sur l'abattement de la CBZ est estimée à plus de 90 %. Finalement, le pH et la concentration en photocatalyseur ont un effet relativement faible, selon les bornes choisies (pH 5-9 et 1-2 g/L P90) avec des contributions respectives de 0,98 % et de 1,85 %. Par ailleurs, les contributions relatives [CBZ] \* temps, [CBZ] \* [P90] et pH \* [P90] ont aussi été présentées. La combinaison de ces facteurs, deux à deux, ne semble pas influencer significativement le procédé photocatalytique. Cependant, il est intéressant de noter que l'interaction entre le pH et la concentration en CBZ contribue pour 2,78 % à l'abattement de la CBZ. En effet, une interaction est possible entre le pH et le polluant, car ce premier peut influencer l'état d'ionisation de la molécule.

Finalement, grâce au logiciel Design Expert®, un plan factoriel a été réalisé et a permis d'établir un modèle mathématique de prédiction de la dégradation photocatalytique de la CBZ à partir de

quatre paramètres. Le plan factoriel a aussi mis en évidence la contribution majoritaire du temps (71,55 %) et de la concentration en polluant (19,22 %) sur la réponse. Cependant, ce plan de surface réponse ne permet pas de faire une optimisation du procédé. Par conséquent, un plan central composite a été effectué, en utilisant les mêmes paramètres aux mêmes bornes.

### 7.2.2 Optimisation des paramètres grâce à la méthodologie du plan central composite

Le plan central composite est un plan de surface réponse permettant une optimisation d'un procédé. Celui-ci est basé sur un plan factoriel ( $2^k$ ) mais est complété par des points en « étoile » et par des expériences au centre des domaines. Ces premiers points en « étoile » sont distancés du centre du domaine d'une valeur  $\pm \alpha$ . Cette valeur «  $\alpha$  » est présentée pour chaque paramètre dans le tableau suivant et est égale au «  $\Delta U_i$  ».

**Tableau 33 : Paramètres pour l'optimisation du procédé photocatalytique à l'aide du plan central composite**

| Variables codées | Facteurs indépendants |       | Domaine expérimental |                      | $U_{i,0}$ | $\Delta U_i$ | Réponse (Y)         |
|------------------|-----------------------|-------|----------------------|----------------------|-----------|--------------|---------------------|
|                  | ( $U_i$ )             | Unité | Valeur minimale (-1) | Valeur maximale (+1) |           |              |                     |
| $X_1$            | pH                    | ----  | 5                    | 9                    | 7         | 2            | Dégradation CBZ (%) |
| $X_2$            | Concentration CBZ     | mg/L  | 10                   | 20                   | 15        | 5            |                     |
| $X_3$            | Concentration P90     | g/L   | 1                    | 2                    | 1,5       | 0,5          |                     |
| $X_4$            | Temps                 | min   | 30                   | 90                   | 60        | 30           |                     |

Où les variables «  $U_{i,0}$  » et «  $\Delta U_i$  » représentant respectivement la valeur au centre du domaine expérimental et l'étape de la variation et qui sont calculées selon les équations suivantes:

$$U_{i,0} = \frac{(U_{i,max} + U_{i,min})}{2}, \quad (35)$$

$$\Delta U_i = (U_{i,\max} - U_{i,\min}) / 2 \quad (36)$$

Avec «  $U_{i,\max}$  » et «  $U_{i,\min}$  » qui sont respectivement les valeurs maximales et minimales de la variable effective  $U_i$ .

Le tableau ci-dessous présente les 30 expériences requises, par le plan central composite, pour les quatre paramètres. Ces essais représentent toutes les combinaisons possibles des quatre paramètres aux bornes, au centre et à l'extérieur du domaine.

**Tableau 34 : Expériences effectuées au cours du plan central composite avec les pourcentages de dégradation obtenus expérimentalement versus les pourcentages de dégradation obtenus**

| Essais | pH | [CBZ]  | [P90] | Temps | Pourcentage de dégradation CBZ obtenu | Pourcentage de dégradation CBZ prédit | Résidus |
|--------|----|--------|-------|-------|---------------------------------------|---------------------------------------|---------|
|        |    | [mg/L] | [g/L] |       | [min]                                 | [%]                                   |         |
| 1      | 9  | 20     | 1     | 30    | 42                                    | 38,22                                 | 3,78    |
| 2      | 9  | 10     | 1     | 30    | 44                                    | 47,22                                 | -3,22   |
| 3      | 5  | 20     | 1     | 30    | 37                                    | 38,38                                 | -1,38   |
| 4      | 5  | 10     | 1     | 30    | 63                                    | 59,88                                 | 3,12    |
| 5      | 9  | 10     | 2     | 30    | 57                                    | 58,72                                 | -1,72   |
| 6      | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 69                                    | 66,17                                 | 2,83    |
| 7      | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 66                                    | 66,17                                 | -0,17   |
| 8      | 7  | 15     | 1,5   | 0     | 0                                     | 0                                     | 0       |
| 9      | 7  | 25     | 1,5   | 60    | 44                                    | 50,8                                  | -6,80   |
| 10     | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 66                                    | 66,17                                 | -0,17   |
| 11     | 7  | 15     | 2,5   | 60    | 70                                    | 68,3                                  | 1,70    |
| 12     | 7  | 15     | 1,5   | 120   | 99                                    | 99,6                                  | -0,60   |
| 13     | 3  | 15     | 1,5   | 60    | 63                                    | 63,97                                 | -0,97   |
| 14     | 9  | 10     | 1     | 90    | 77                                    | 81,32                                 | -4,32   |
| 15     | 9  | 10     | 2     | 90    | 98                                    | 95,32                                 | 2,68    |
| 16     | 9  | 20     | 1     | 90    | 72                                    | 66,32                                 | 5,68    |
| 17     | 7  | 5      | 1,5   | 60    | 100                                   | 93,8                                  | 6,20    |
| 18     | 5  | 10     | 2     | 30    | 60                                    | 64,38                                 | -4,38   |
| 19     | 5  | 10     | 1     | 90    | 97                                    | 96,48                                 | 0,52    |
| 20     | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 65                                    | 66,17                                 | -1,17   |
| 21     | 9  | 20     | 2     | 30    | 44                                    | 43,22                                 | 0,78    |
| 22     | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 66                                    | 66,17                                 | -1,17   |
| 23     | 5  | 10     | 2     | 90    | 99                                    | 103,48                                | -4,48   |
| 24     | 7  | 15     | 1,5   | 60    | 65                                    | 66,17                                 | -1,17   |

|    |    |    |     |    |    |       |       |
|----|----|----|-----|----|----|-------|-------|
| 25 | 5  | 20 | 1   | 90 | 70 | 68,98 | 1,02  |
| 26 | 5  | 20 | 2   | 90 | 74 | 69,48 | 4,52  |
| 27 | 5  | 20 | 2   | 30 | 40 | 36,38 | 3,62  |
| 28 | 7  | 15 | 0,5 | 60 | 54 | 56,3  | -2,30 |
| 29 | 11 | 15 | 1,5 | 60 | 56 | 55,63 | 0,37  |
| 30 | 9  | 20 | 2   | 90 | 70 | 73,82 | -3,82 |

L'analyse statistique des résultats des combinaisons d'expérience permet d'établir un modèle décrivant la réponse en fonction des quatre paramètres et de leur combinaison respective, selon l'équation suivante (R. Daghrir *et al.*, 2013a):

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^k b_i \cdot X_i + \sum_j \sum_{i=2}^k b_{ij} \cdot X_i X_j + \sum_{i=1}^k b_{ii} \cdot X_i^2 + e \quad (37)$$

Dans le but d'optimiser le procédé, le plan central composite convient généralement à un plan de surface du second ordre (Myers *et al.*, 2009). L'équation du modèle de dégradation photocatalytique décrit par une équation polynomiale et quadratique est présentée ci-dessous :

$$\% \text{ CBZ } \textit{prédite} = +66,17 - 2,08 A - 10,75 B + 3,00 C + 16,80 D + 3,12 AB + 1,75 AC - 0,63 AD - 1,63 BC - 1,50 BD + 0,62 CD - 1,59 A^2 + 1,53 B^2 - 0,97 C^2 - 0,042 D^2 \quad (38)$$

Où « A » est le pH, « B » représente la concentration en CBZ en mg/L, « C » correspond à la concentration en photocatalyseur P90 en g/L et « D » est le temps d'irradiation en minutes.

Afin de démontrer la pertinence statistique du modèle, une analyse de la variance (ANOVA) a été réalisée. Cette méthode statistique, basée sur la distribution de Fisher, permet de tester l'hypothèse nulle «  $H_0$  » soit aucun effet du paramètre n'est observé sur la réponse. En effet, l'ANOVA est une technique statistique subdivisant une variation totale d'un ensemble de données appartenant à un modèle en un nombre de paramètres dans le but de faire des tests d'hypothèses, et ce, pour chacun des paramètres du modèle (Stat-Ease Inc., 2005). Le tableau ci-dessous présente les statistiques des différents paramètres résultant du test d'Anova.

**Tableau 35 : Résultats de l'ANOVA pour un modèle polynomial quadratique, effectuée par le logiciel Design Expert® pour le modèle quadratique de surface réponse**



|                     | Somme carrés | df | Moyenne carrée | Valeur F | p-value  |              |
|---------------------|--------------|----|----------------|----------|----------|--------------|
|                     |              |    |                |          | Prob > F |              |
| Modèle              | 9225,4       | 14 | 658,9          | 31,6     | < 0,0001 | significatif |
| A-pH                | 104,2        | 1  | 104,1          | 4,9      | 0,0422   |              |
| B-[CBZ]             | 2773,5       | 1  | 2773,5         | 133      | < 0,0001 |              |
| C-[P90]             | 216          | 1  | 216            | 10,3     | 0,0062   |              |
| D-Temps             | 4838,4       | 1  | 4838,4         | 232,1    | < 0,0001 |              |
| Résidus             | 291,7        | 14 | 20,8           |          |          |              |
| Manque d'ajustement | 280,9        | 9  | 31,2           | 14,407   | 0,0045   | significatif |
| Erreur pure         | 10,8         | 5  | 2,2            |          |          |              |
| Cor Total           | 9517,2       | 28 |                |          |          |              |

La statistique de Fisher (Valeur F) du modèle permet, par exemple, de comparer la variance du modèle avec la variance des résidus. Cette valeur est calculée en effectuant le dividende de la moyenne des carrés du modèle et de la moyenne des carrés des résidus (Stat-Ease Inc., 2005). Le p-value représente la «force de rejet» de l'hypothèse nulle «  $H_0$  », à savoir que le paramètre n'a pas d'effet sur la dégradation de la CBZ. Puisque le logiciel Design Expert® 7 a effectué ces tests d'hypothèses avec un niveau de probabilité «  $\alpha$  » de 0,05 (95 % de confiance), il est nécessaire que les p-values soient inférieures à 0,05. Ainsi, plus le p-value est faible, plus le paramètre a un effet significatif sur la réponse. D'après le tableau 35, il est possible d'observer que toutes les valeurs des p-values sont inférieures à 0,05. Ceci indiquant que le modèle est significatif et que chaque paramètre a un effet sur la réponse. Cependant, il est à noter que le p-value lié au pH est proche de la valeur limite de 0,05, comparativement aux p-values retrouvés pour le temps et la concentration en CBZ. Ces résultats sont en lien avec les pourcentages de contribution obtenus lors du plan factoriel. En effet, le pH ne contribuait qu'à 0,98 % sur la réponse comparativement à 19,22 % pour la concentration en polluant et à 71,55

% pour le temps. Par conséquent, puisque ces deux paramètres ont un impact majeur sur la réponse, il est logique que leurs p-values soient très faibles.

La figure 46 révèle l'évolution de l'estimation de la réponse de part et d'autre des domaines choisis pour les deux paramètres contribuant majoritairement sur la réponse (temps et concentration en CBZ).

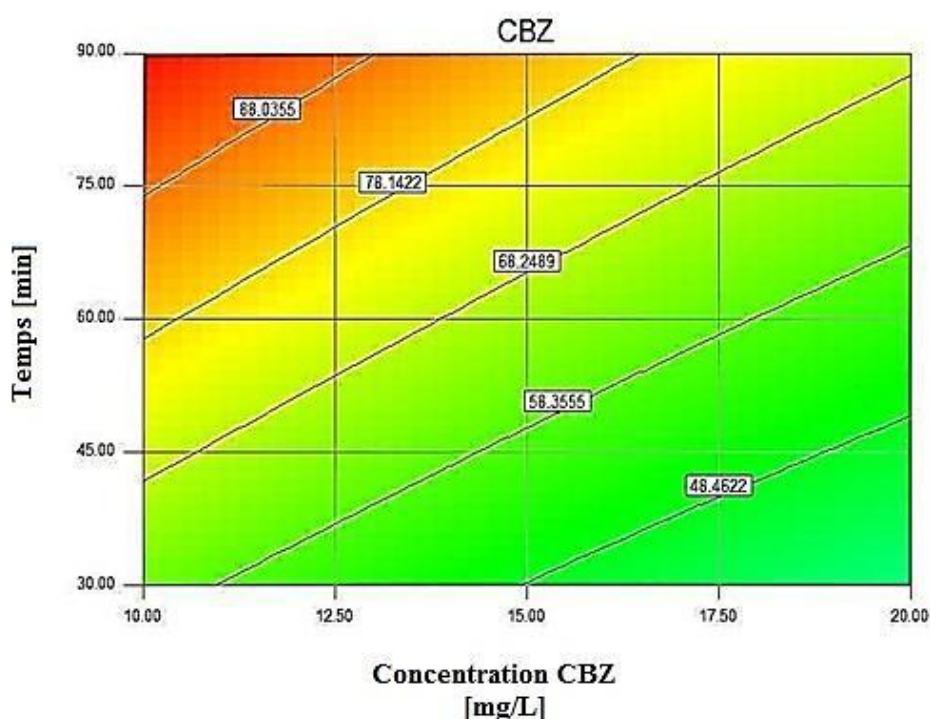
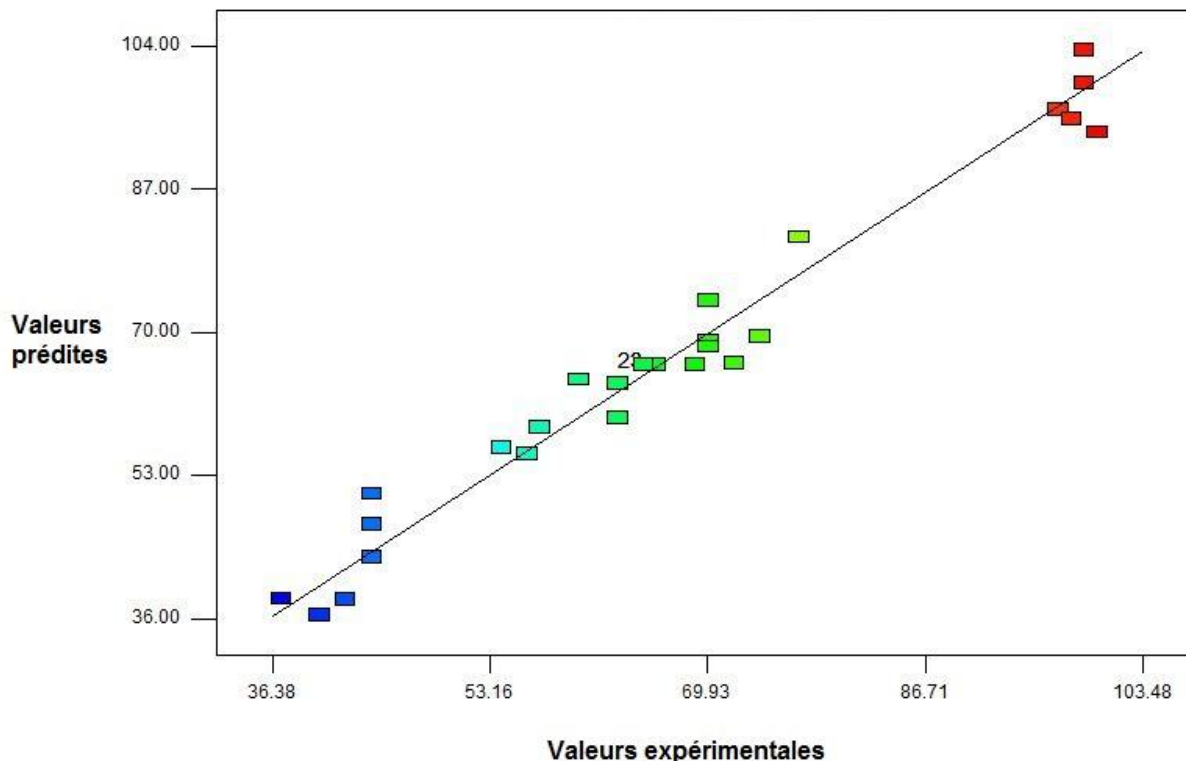


Figure 46 : Comparaison de la dégradation de la CBZ à travers la variation des deux paramètres à pH 5 et avec 1,14 g/L de P90. En ordonnée est présenté le temps et en abscisse la concentration en CBZ.

Cette figure vient ainsi confirmer l'importance de ces deux paramètres. En effet, une diminution du pourcentage de dégradation de 40 % peut être observée en augmentant la concentration en CBZ et en diminuant le temps d'irradiation à l'intérieur des bornes choisies. Par conséquent, si une utilisation à plus grande échelle devait être effectuée, une attention particulière devrait être portée à ces deux facteurs. Ce graphique indique aussi le temps d'irradiation qui devrait être imposé en fonction d'une concentration X en CBZ pour obtenir un pourcentage de dégradation souhaité (48,46 %, 58,36 %, 68,25 %, 78,14 % et 88,04 %).

La figure 47 ci-dessous présente la régression linéaire entre les valeurs prédites par le modèle et celles expérimentales pour chacun des essais demandés par le plan central composite (tableau 34).



**Figure 47 : Comparaison entre les réponses prédites par le modèle (ordonnée) et celles obtenues expérimentalement (abscisse) en pourcentage de dégradation.**

Cette figure permet de vérifier la pertinence du modèle obtenu grâce aux coefficients de corrélation. Le coefficient de corrélation, provenant de la régression linéaire effectuée entre les réponses prédites et expérimentales est de 0,9693, indiquant que le modèle est significatif. De plus, le «  $R^2_{adj}$  » et «  $R^2_{pred}$  » sont respectivement d'une valeur de 0,9387 et de 0,8127. Il a été mentionné qu'un coefficient de corrélation supérieur à 0,80 permet d'obtenir un modèle statistiquement valable (Joglekar *et al.*, 1987). Par conséquent, le modèle est significatif de même que l'influence de chacun des paramètres indépendants. Ainsi, une optimisation du procédé photocatalytique a pu être effectuée.

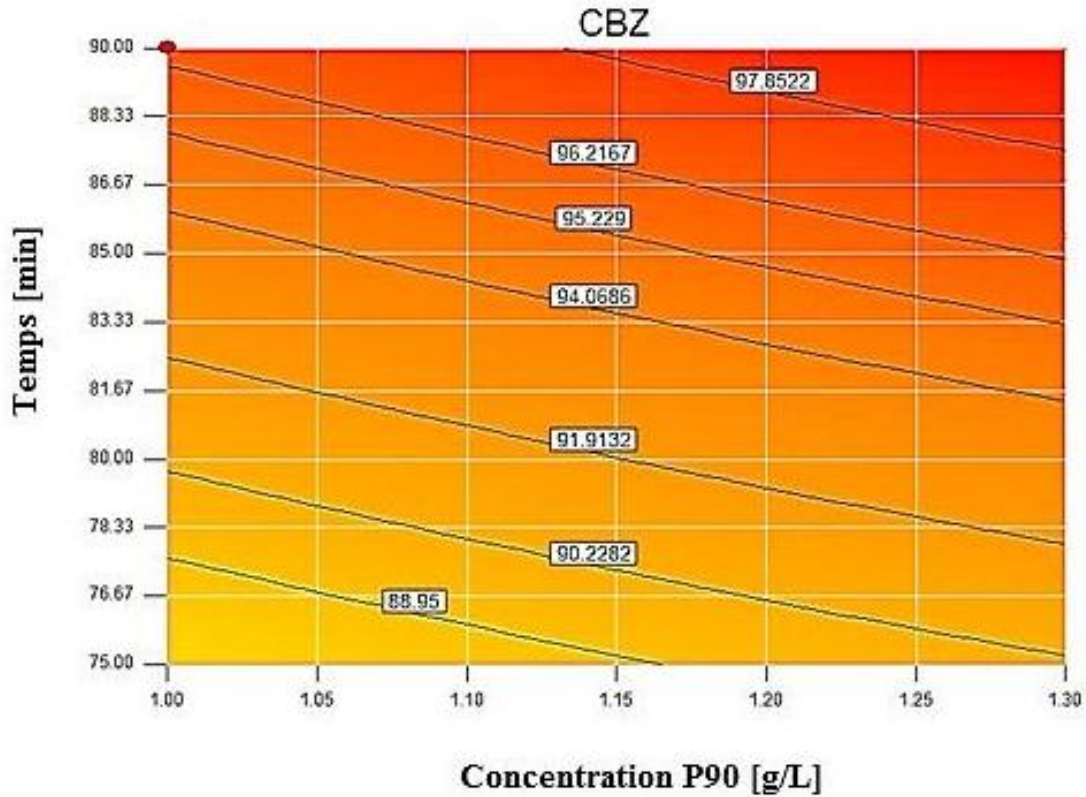
L'optimisation des conditions expérimentales a été réalisée en minimisant la concentration de P90 afin de diminuer les coûts de traitement et en maximisant le pourcentage de dégradation du polluant. Les conditions optimales, présentées dans le tableau 48, ont été retenues.

**Tableau 48 : Valeurs optimales déterminées par le logiciel Design Expert® 7**

| Paramètres expérimentaux              | Valeurs déterminées<br>par Design Expert 7 |
|---------------------------------------|--|
| pH                                    | <b>5</b>                                   |
| [CBZ] (en mg/L)                       | <b>10</b>                                  |
| [P90] (g/L)                           | <b>1,14</b>                                |
| Temps (min)                           | <b>90</b>                                  |
| Dégradation prédite (%)               | 97,93                                      |
| Dégradation expérimentale obtenue (%) | (94,7 ± 0,51)                              |

La dégradation prédite par l'équation (Eq.38), selon les conditions choisies, est de 97,9 %. Celle-ci est légèrement différente de celle déterminée expérimentalement qui est de (94,7 ± 0,51) %. En effet, tel que révélé par l'équation théorique du modèle (Eq. 37), il existe une erreur associée à l'estimation des valeurs prédites par le modèle. Cependant, cette valeur de 97,9 % se situe dans l'intervalle de confiance à 95 %, qui est de [91,2 ; 105].

Par ailleurs, il peut être intéressant de connaître le comportement de la dégradation photocatalytique de la CBZ. La figure 49 présente les pourcentages de dégradation en fonction du temps d'irradiation et de la concentration en photocatalyseur. Ces deux paramètres ont été choisis, car ils ont un important effet sur la réponse et peuvent être modifiés expérimentalement.



**Figure 49 : Pourcentages de dégradation de la CBZ en fonction de la concentration en P90 (1 à 1,30 g/L), présentée en abscisse et du temps d'irradiation (75 min à 90 min), présenté en ordonnée (en conditions optimales : pH 5 et [CBZ] = 10 mg/L).**

Ce graphique permet de connaître, autour des conditions optimales, les pourcentages de dégradation si un changement dans les paramètres (temps et concentration en P90) était souhaité. Cette figure montre ainsi, comment les paramètres devraient être ajustés pour conserver une dégradation optimale. Par exemple, si l'on voulait diminuer le temps de traitement de 3 min, tout en gardant une dégradation supérieure à 97 %, il faudrait compenser en imposant une concentration de 1,30 g/L de P90. Inversement, si une utilisation minimale de P90 était désirée, une augmentation du temps de traitement serait nécessaire.

### 7.2.3 Détermination du pourcentage de minéralisation et analyse des sous-produits

Les conditions optimales ayant été établies en conditions synthétiques, il est désormais nécessaire de déterminer le pourcentage de minéralisation. Pour ce faire, trois essais ont été effectués et la mesure du carbone organique total a été effectuée. Le rapport des concentrations détectées (initiale - finale / initiale), dans les échantillons, permet de déterminer le pourcentage de minéralisation. Dans le cadre de ces travaux, la photocatalyse hétérogène permet une transformation de la CBZ en CO<sub>2</sub> de 73,80 ± 5,92 %. Puisque celle-ci n'est pas de 100 %, il est possible que le carbone organique encore présent puisse être retrouvé sous forme de sous-produits ou de CBZ résiduelles. Afin de comprendre le comportement de dégradation photocatalytique de la CBZ, l'analyse des sous-produits par LC-MS-MS a été effectuée. Cette analyse a été réalisée dans les mêmes conditions optimales (pH, temps de traitement et concentration en P90). Lors de ces essais, une concentration initiale plus élevée de CBZ (20 mg/L) a été testée, et ce, afin d'augmenter le signal analytique. Deux sous-produits de transformation fréquemment rencontrés ont été analysés soit l'acridine et l'acide anthranilique (T. E. Doll *et al.*, 2005). Les échantillons prélevés initialement et à la fin du traitement photocatalytique ont montré l'absence de ces standards à des limites de détection respectivement de 0,1 µg/L.

Tel que démontré par Doll et Frimmel, (2005), la photocatalyse de la CBZ génère une multitude de composés. Ces auteurs suggèrent l'existence d'un mécanisme de dégradation complexe, décomposé en plusieurs voies interconnectées entre elles (T. E. Doll *et al.*, 2005). Ainsi, dans le cadre de ces travaux, il est possible que d'autres intermédiaires de dégradation soient présents, autres que l'acridine et l'acide anthranilique. Par conséquent, dans le but de déterminer la présence d'autres intermédiaires de dégradation, les échantillons correspondant à différents temps de dégradation (0 min, 45 min et 90 min) ont été analysés au spectromètre de masse (MS). Ce type d'analyse consiste à injecter à un volume total de 500 µL d'échantillons, pendant une minute, où le spectromètre de masse effectue une analyse des masses détectées (en mode scan et entre 130 et 300 m/z). Cette analyse en continu permet d'obtenir des spectres moyens, constituant une détection plus précise des composés présents. Suite à ces analyses, de nombreuses masses inconnues ont été détectées puis comparées à certains articles de la littérature (T. E. Doll *et al.*, 2005, Im *et al.*, 2012b, Jelic *et al.*, 2013). Les rapports des masses détectées au spectromètre de masse (MS) sont présentés à l'annexe B La figure suivante propose un schéma de dégradation de la CBZ, effectué en fonction des masses détectées.

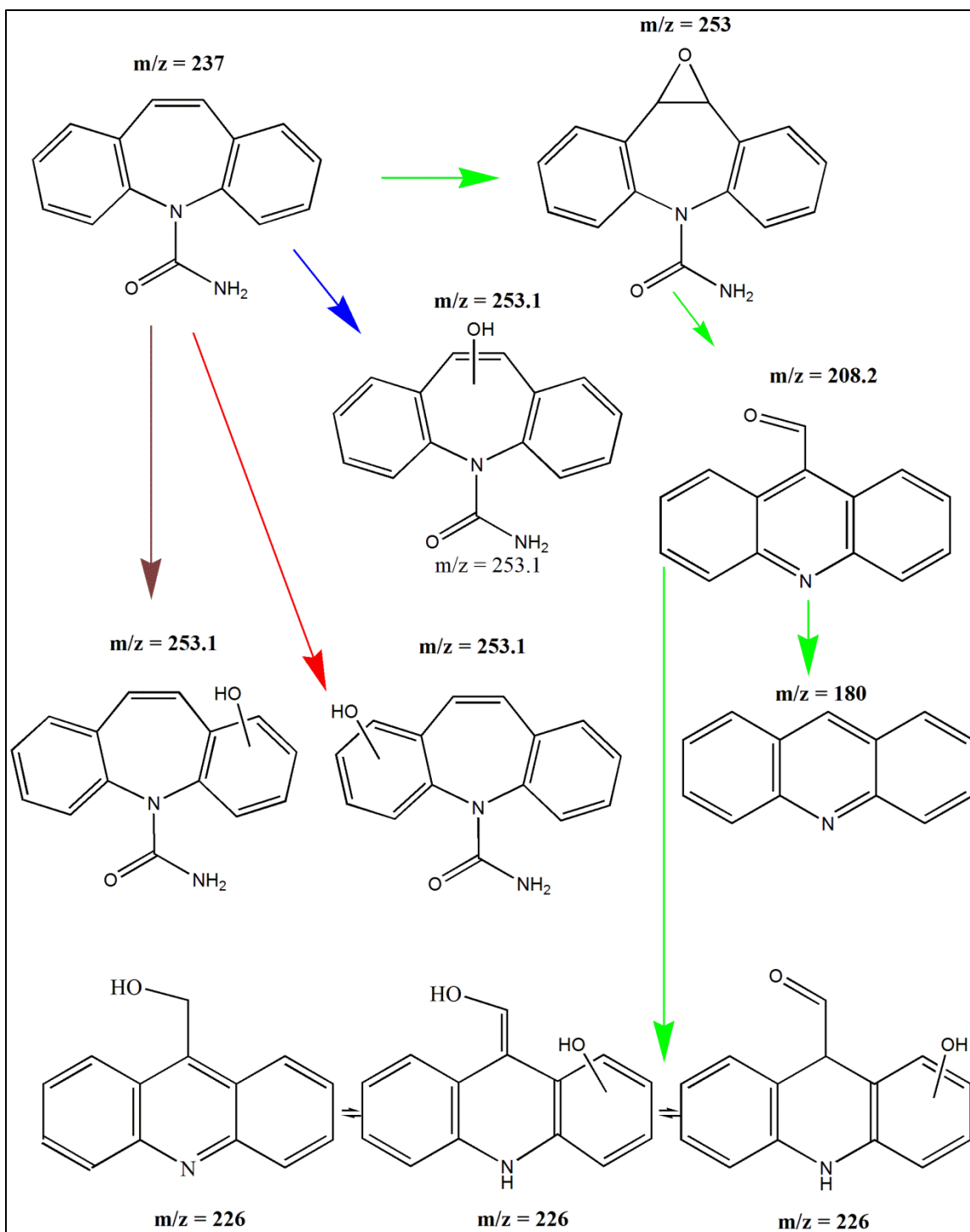


Figure 50 : Schéma proposé de la dégradation photo-catalytique de la CBZ en fonction des différentes masses détectées au MS, dans les conditions optimales ([CBZ] = 20 mg/L, pH=5, [P90] = 1,14 g/L)

## 7.2.4 Évaluation préliminaire de la réutilisation du photocatalyseur

Il serait intéressant d'effectuer des tests complémentaires afin de déterminer si le P90 pourrait être réutilisé, et ce, combien de fois, avant d'observer une baisse du rendement épuratoire. Si ces tests préliminaires montrent que le P90 pourrait être réutilisé pour l'élimination de la CBZ, ces essais pourraient permettre de réduire les coûts élevés de ce photocatalyseur. Ainsi, c'est dans cette optique que des essais ont été effectués afin de pouvoir évaluer la réutilisation du P90. La figure suivante présente une comparaison de trois cycles successifs d'utilisation, sans régénération du P90, pour la dégradation d'une solution de 10 mg/L de CBZ.

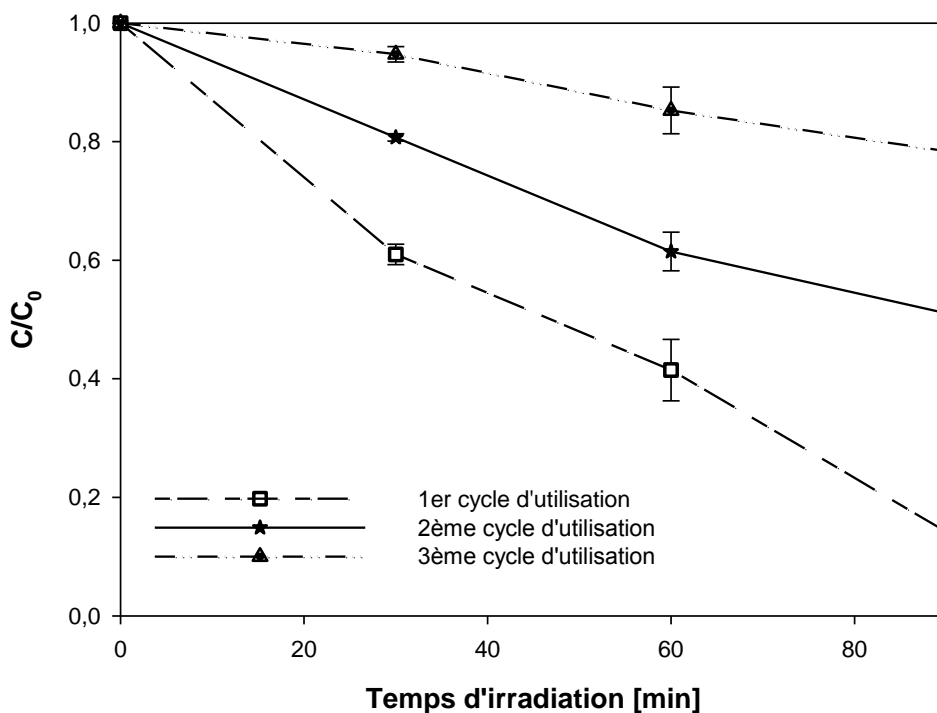


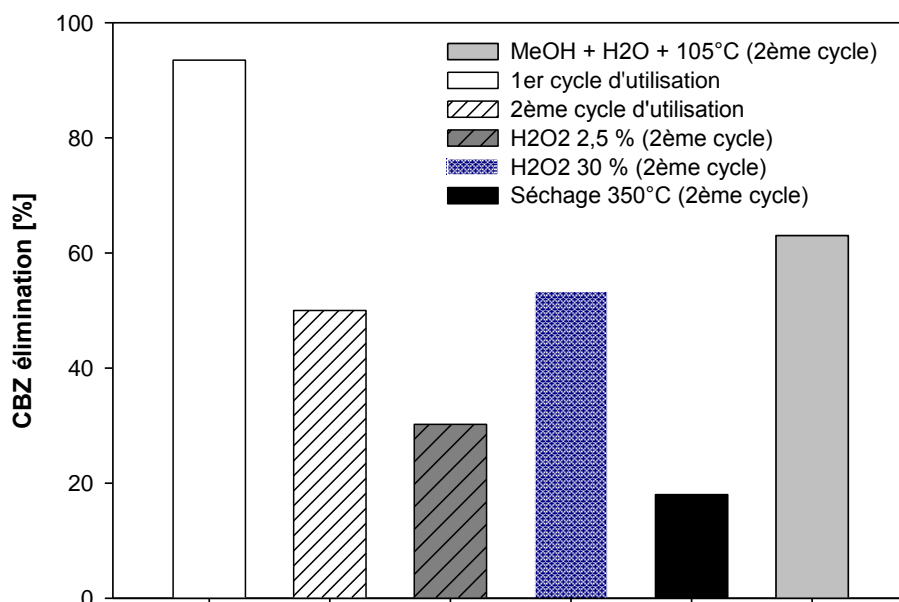
Figure 51 : Comparaison des cycles d'utilisation du P90 pour la dégradation de la CBZ (pH 5, [CBZ]=10 mg/L, [P90] = 1,14 g/L)

Tel que démontré à la figure 51, l'utilisation successive du photocatalyseur entraîne une baisse du rendement épuratoire. En effet, entre le 1<sup>er</sup> cycle et le 2<sup>ème</sup> cycle d'utilisation, le pourcentage d'élimination de la CBZ diminue de 36,91 %. Puis, entre la 1<sup>ère</sup> et 3<sup>ème</sup> utilisation, ce même pourcentage baisse de 64,22 %. Il est important de mentionner que lors de ces essais, une filtration était effectuée afin de pouvoir récupérer la plus grande masse de TiO<sub>2</sub>. Une perte maximale de masse de l'ordre de 20 % était acceptée. Une récupération totale du



photocatalyseur était difficile étant donné la faible quantité initiale de 0,2238 g (pour 200 mL de volume utile). Les pourcentages de récupération se situaient entre 85 et 95 %. Par conséquent, il est aussi à prendre en considération que la diminution du rendement épuratoire est aussi due à la perte de masse.

Ainsi, devant cette baisse du rendement épuratoire, il est nécessaire de pouvoir régénérer le catalyseur afin que celui-ci retrouve ses capacités photocatalytiques. Par conséquent, la régénération du P90 grâce à différentes techniques ont été évaluées : (1) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 30 % (2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 2,5 %, (3) MeOH/H<sub>2</sub>O/105°C, (4) traitement thermique à 350°C (Gandhi *et al.*, 2012). Les résultats de cette étude préliminaire sont présentés à la figure suivante et comparés avec les essais sans régénération (réutilisation directe).



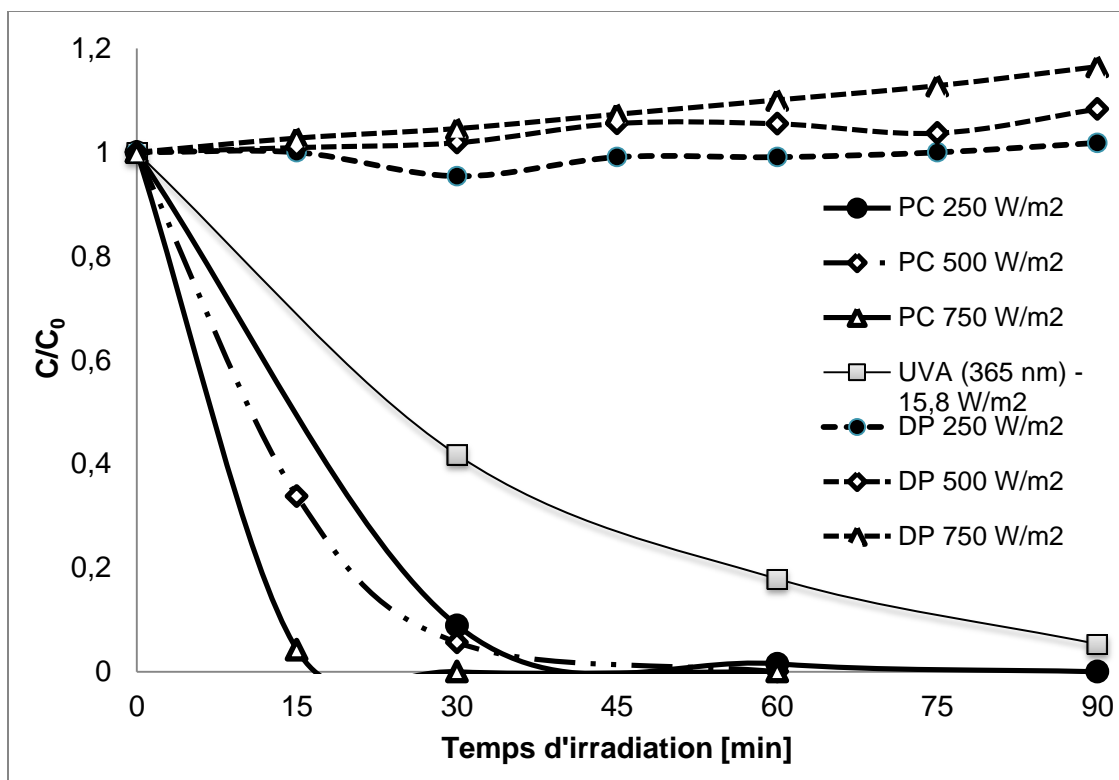
**Figure 52: Comparaison des différents cycles d'utilisation et des diverses méthodes de régénération du photocatalyseur**

Les résultats de la figure 52 indiquent que les diverses méthodes de régénération ne semblent pas fonctionner significativement pour la régénération du P90. En effet, ces techniques ne permettent pas de retrouver une dégradation initiale de 93,5 %, obtenue lors de la première utilisation. Deux concentrations de peroxyde d'hydrogène ont été comparées, car ce réactif semblait réagir avec le P90. En effet, une baisse de quatre unités de pH ainsi qu'un changement de structure et de couleur ont été observés lors du lavage du P90 par le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Toutefois, d'après la comparaison des résultats de ces deux concentrations permet de déduire

qu'augmenter la concentration de  $H_2O_2$  permet d'obtenir une meilleure régénération (53,33 % vs 30,20 %). Cependant, ces traitements au peroxyde d'hydrogène ne permettent pas de régénérer significativement le catalyseur. Le peroxyde d'hydrogène est quant à lui employé afin d'oxyder la CBZ adsorbée. Néanmoins, à la lumière de ces résultats, la méthode de régénération comprenant un lavage au MeOH/ $H_2O$ /105°C permet d'obtenir une meilleure élimination de la CBZ de 63 %. Le méthanol a été utilisé, car ce solvant est susceptible de se lier fortement à la CBZ et ainsi de « détacher » les molécules de CBZ adsorbées à la surface du P90. Par comparaison, la méthode par chauffage (350°C) ne permet pas de régénérer le photocatalyseur et ne semble pas altérer les capacités épuratoires du photocatalyseur. Enfin, l'utilisation de ces diverses techniques de régénération n'a pas permis de retrouver les capacités épuratoires initiales du photocatalyseur.

### **7.3 Comparaison avec le simulateur solaire Atlas SunTest CPS<sup>+</sup>**

Le simulateur solaire permet de simuler les radiations solaires entre 300 et 800 nm à des intensités totales variant de 250  $W/m^2$  à 750  $W/m^2$ . Les tests réalisés, avec le simulateur solaire, permettent d'évaluer si la photocatalyse solaire pourrait être réalisée, malgré l'activation photonique du P90 dans le domaine des UV. La figure 53 présente ces résultats où trois intensités ont été testées dans les conditions optimales établies à la section 7.2.2.



**Figure 53 : Comparaison des essais effectués avec le simulateur solaire à différentes intensités (photocatalyse : PC et photolyse : DP) et ceux réalisés avec le réacteur photocatalytique utilisant les lampes monochromatiques à 365 nm (pH 5, [P90] = 1,14 g/L, [CBZ] = 10 mg/L)**

La figure 53 permet de comparer les essais de photocatalyse (PC) et de photolyse (DP) aux trois intensités pour le simulateur solaire. Premièrement, les essais de photolyse, aux trois différentes intensités, permettent de démontrer que c'est en présence de TiO<sub>2</sub>, que la CBZ peut-être dégradée. En effet, aucune élimination photolytique n'est observée. Par ailleurs, la chaleur dans le chambre solaire tend à augmenter la température de la solution, jusqu'à 40°C, concentrant ainsi la solution. Pour les essais photocatalytiques, il est possible de constater que plus l'intensité lumineuse augmente, plus la dégradation est rapide. En effet, lorsque l'intensité est de 500 W/m<sup>2</sup>, le pourcentage de dégradation est de 66,2 % à 15 min d'irradiation tandis qu'au même temps, un taux d'élimination de 95,8 % a été déterminé pour une intensité de 750 W/m<sup>2</sup>. En outre, la constante de vitesse apparente, obtenue avec le simulateur solaire à 500 W/m<sup>2</sup> est de 0,0912 min<sup>-1</sup>, soit environ trois fois supérieure à la constante de vitesse révélée à 15,8 W/m<sup>2</sup>, en utilisant uniquement les rayons ultraviolets (d'une valeur de 0,0321 min<sup>-1</sup>). Ces résultats laissent ainsi entrevoir l'efficacité du P90 dans le spectre 300 – 800 nm.

## 7.4 Quantification des radicaux hydroxyles à l'aide de la molécule de RNO

La molécule de p-nitrosodimethylaniline (RNO) peut être utilisée pour estimer la concentration générée en radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>), en trous (h<sup>+</sup>) et en ozone (O<sub>3</sub>) formés *in situ* par photocatalyse. Il existe différentes méthodes pour mesurer les radicaux hydroxyles (résonance paramagnétique électronique, dosage fluorométrique, chromatographie liquide haute performance (Rimeh Daghrir *et al.*, 2013c)). Cependant, ces techniques nécessitent l'achat de réactifs onéreux et peuvent être difficiles à opérer (Y. L. Jiang *et al.*, 2006). L'intérêt pour la molécule de RNO réside dans sa dégradation spécifique par les radicaux hydroxyles, l'ozone et les trous (h<sup>+</sup>). En effet, ce composé ne réagit pas avec le radical superoxyde et autres dérivés oxygénés (Muff *et al.*, 2011). D'une manière générale, les réactions photocatalytiques impliquant le TiO<sub>2</sub>, se produisent principalement grâce à l'action des espèces actives oxygénées tels que les radicaux hydroxyles (OH<sup>•</sup>), les radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) (Hoffmann *et al.*, 1995). L'ozone ne jouerait pas ainsi un rôle prépondérant dans la dégradation dans la photodégradation de la RNO. Par conséquent, il peut être possible d'estimer que le blanchiment de la RNO est dû principalement aux radicaux hydroxyles et aux trous générés. Ces espèces oxygénées réactives dégradent la RNO par oxydation chimique (R. Daghrir *et al.*, 2012b). Par ailleurs, il a été suggéré que les radicaux hydroxyles attaquent cette molécule via son groupe fonctionnel nitroso (Martinez-Huitle *et al.*, 2004).

En étudiant la dégradation de cette molécule, par spectrophotométrie (440 nm), il est possible de déterminer indirectement la concentration en radicaux hydroxyles formée grâce à la formule suivante (Rimeh Daghrir *et al.*, 2013c) :

$$r = \frac{d[RNO]}{dt} = -k [RNO] \quad (39)$$

Où « *r* » est la vitesse de production des espèces oxydantes, « *[RNO]* » est la concentration de RNO et « *k* » est la constante de vitesse du premier ordre (Rimeh Daghrir *et al.*, 2013c).

La figure 54 présente la dégradation de la molécule de RNO par photocatalyse.

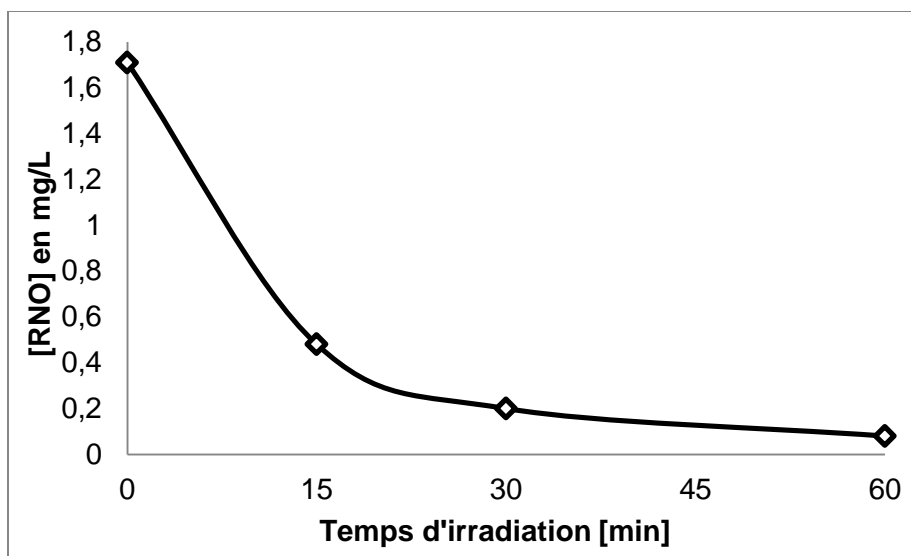


Figure 54 : Évolution de la concentration en RNO [mg/L] en fonction du temps d'irradiation [min]

La figure 54 ci-dessus démontre que la RNO est dégradée, et ce, en presque 60 min, indiquant ainsi il y a production d'espèces oxygénées réactives telles que des radicaux hydroxyles ainsi que des trous «  $h^+$  ». En effet, ainsi démontré par l'équation 39, la vitesse de disparition de la molécule de RNO est égale à la vitesse de production des espèces réactives oxygénées. Le graphique présenté à la figure 55 représente «  $\ln ([RNO]_0 / [RNO])$  » en fonction du temps d'irradiation «  $t$  ».

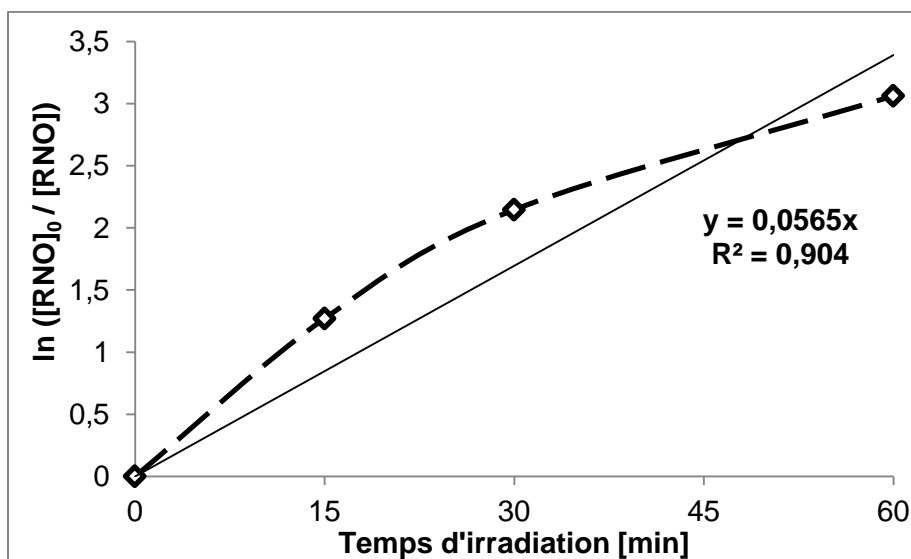


Figure 55 : Détermination de la constante cinétique par régression linéaire

La figure 55 permet d'établir que la dégradation de la RNO suit un modèle cinétique du premier ordre. Ce fait a aussi été démontré par d'autres auteurs (Rimeh Daghri *et al.*, 2013c). Dans ces travaux, la constante apparente de dégradation «  $k_{app}$  » est de  $0,0565 \text{ min}^{-1}$  avec un coefficient de détermination de

0,90. Daghrir et al. (2013) ont étudié le blanchiment de cette molécule par photolyse, photocatalyse, électrophotocatalyse, et par électro-oxydation. Par photocatalyse à 254 nm, ces auteurs ont déterminé une constante de vitesse de  $0,0058 \text{ min}^{-1}$ . Cette dernière valeur est 10 fois moins élevée que celle calculée lors de ces travaux. Cependant, ces auteurs ont utilisé un photocatalyseur à base de rutile. Or, il a été démontré, dans la littérature, que le rutile possède une moins grande efficacité photocatalytique que les catalyseurs à base d'un certain ratio de rutile et d'anatase (tel que le P90) (Hurum *et al.*, 2003). Par ailleurs, la concentration utilisée lors de ces travaux était plus faible, pouvant ainsi faciliter la dégradation. Ces faits pourraient expliquer leur plus faible constante de vitesse en comparaison à ces travaux.

La figure 56 présente l'évolution de la concentration d'espèces réactives oxygénées en fonction du temps, calculée grâce à la dégradation de la RNO.

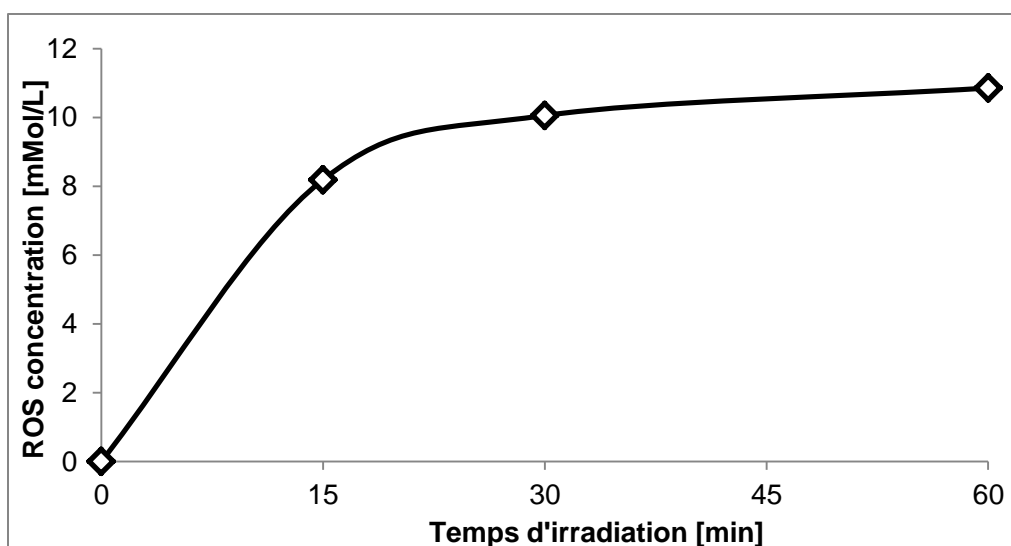


Figure 56 : Concentration d'espèces réactives oxydantes [mmol/L] en fonction du temps d'irradiation [min]

La figure 56 permet d'observer qu'entre 0 et 15 min d'irradiation, là où la cinétique est la plus rapide, la concentration des radicaux atteint 8,19 mmol/L. Puis, à 30 min d'irradiation, la concentration en espèces oxygénées continue d'augmenter pour atteindre 10,05 mmol/L. À 60 min d'irradiation, plus aucune augmentation significative de concentration n'est observée avec une concentration de 10,9 mmol/L.

## 7.5 Effet des cations et des anions

Afin d'évaluer les impacts de certains éléments sur le procédé photocatalytique, trois cations métalliques (chrome, zinc, cuivre) ainsi que deux anions (nitrate et sulfate) ont été ajoutés à la solution synthétique de CBZ. Ces éléments ont été sélectionnés en fonction de leur présence dans les eaux.

### 7.5.1 Effet des cations

La figure 57 présente la dégradation de la CBZ en fonction du temps en présence de trois concentrations de chrome.

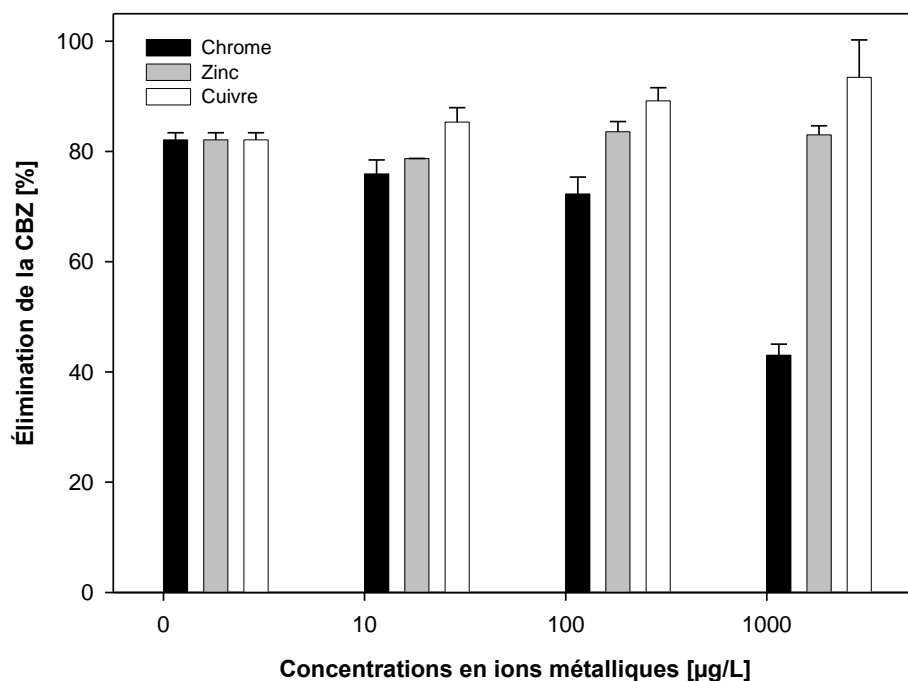


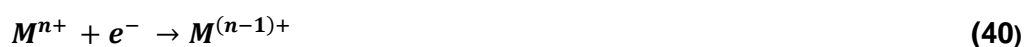
Figure 57: Effet des cations métalliques et de leur concentration sur la dégradation de la CBZ ([CBZ] = 10 mg/L, pH 5, [P90] = 1,14 g/L, 90 min d'irradiation)

La comparaison des essais, effectués en triplicata, en présence de chrome et des essais sans chrome, permet de mettre en évidence l'effet nuisible de ce métal sur le procédé photocatalytique. En effet, il peut être observé à la figure 57, qu'une augmentation de la concentration en chrome tend à diminuer les performances photocatalytiques. Cette inhibition du chrome a déjà été confirmée par plusieurs auteurs dans la littérature (Brezová et al., 1995,

Litter, 1999, Qourzal et al., 2007). Lorsqu'une concentration de 1000 µg/L de chrome est initialement présente, le pourcentage de dégradation après 90 min d'irradiation est réduit de 60 %. Cependant, dans les affluents, les concentrations en chrome sont de 10 µg/L à 40 µg/L. Par conséquent, en situation réelle, il est possible d'avancer que l'inhibition photocatalytique, causée par le chrome présent, serait moins importante. Par exemple, les essais effectués en présence de plus faibles concentrations (10 et 100 µg/L) indiquent une plus faible inhibition photocatalytique. Une des raisons avancées par certains auteurs est le rôle que pourrait jouer ce métal en tant que centre de recombinaison. Les ions chrome deviendrait des sites donneurs et accepteurs des charges photogénérées par le P90 (Brezová et al., 1995) (Qourzal et al., 2007). Ceci tendrait ainsi à augmenter la fréquence de recombinaison, et ainsi baisser le rendement photocatalytique.

Par ailleurs, outre le chrome, l'impact de la présence de zinc sur le rendement photocatalytique a aussi été étudié. L'effet du zinc sur la dégradation photocatalytique, à diverses concentrations, est aussi présenté à la figure 57.

Selon ce graphique, il est possible de prétendre que le zinc a un effet négligeable sur la dégradation de la CBZ et ce, malgré l'application de concentrations très élevées comparativement à celles retrouvées dans les eaux. De tels résultats ont été déjà retrouvés par E.C. Butler et P. Davis, 1993 et V. Brezová et al, (1995). Cette absence d'effet pourrait être due au potentiel standard de réduction «  $E_0$  » de ce métal ( $E_{Zn^{2+}/Zn}^0 = -0,763$ ), qui l'empêcherait de pouvoir réagir avec les charges photogénérées selon les équations chimiques suivantes (Brezová et al., 1995) :



Où «  $M$  » désigne le métal, dans ce cas, le zinc.

Par ailleurs, tel que mentionné par ces auteurs, l'effet d'inhibition photocatalytique des métaux serait majoritairement expliqué en fonction du potentiel de réduction standard des ions métalliques appliqués (Brezová et al., 1995). La figure suivante permet de comparer les potentiels standards de quelques ions métalliques par rapport aux potentiels des charges générées à la surface du photocatalyseur.



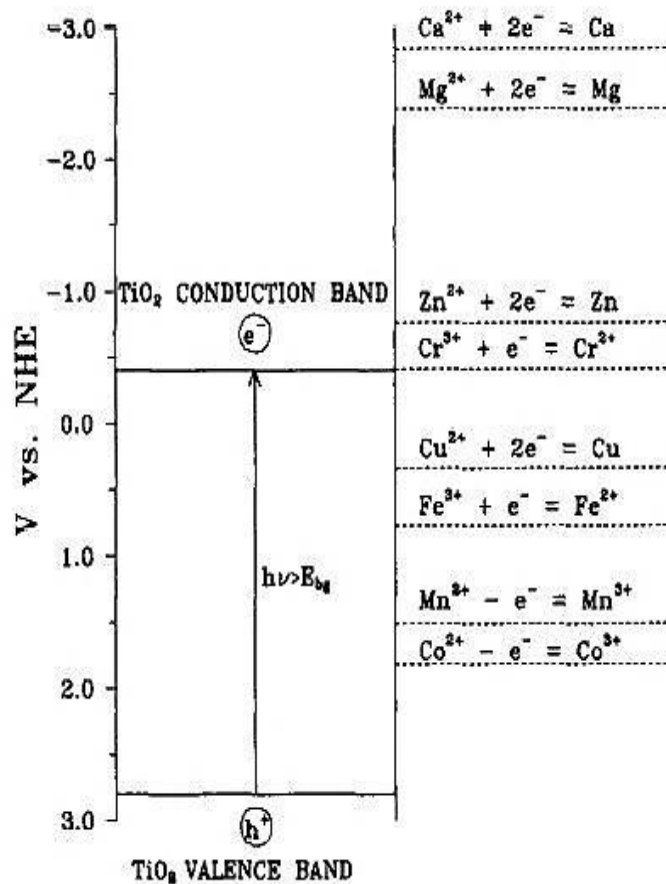


Figure 58 : Schématisation des bandes de conduction et des bandes de valence dans le  $\text{TiO}_2$  à pH 7 avec le potentiel standard de réduction des charges photogénérées ( $\text{h}^+$  et  $\text{e}^-$ ) et de certains métaux.

Ainsi, contrairement aux ions cuivre qui sont capables de réagir avec les électrons dans la bande de conduction, le zinc lui possède un potentiel négatif, l'empêchant ainsi d'interagir avec les électrons ( $\text{e}^-$ ) générés. Par exemple, ces auteurs expliquent aussi l'inhibition du cobalt et du manganèse par un transfert d'électrons de ces métaux aux trous, empêchant ainsi la génération de radicaux hydroxyles.

En outre, le chrome et le zinc, l'effet du cuivre a aussi été étudié, à différentes concentrations. Ces résultats sont présentés à la figure 59 où le pourcentage de dégradation de la CBZ est présenté en fonction de la concentration en cuivre.

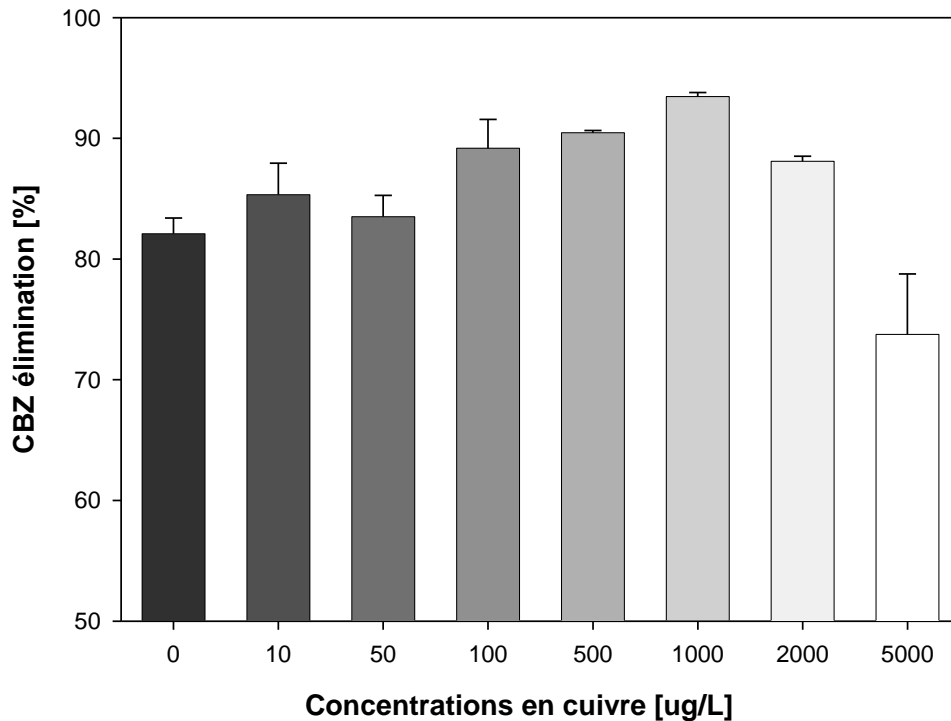


Figure 59: Dégradation de la CBZ [%] en fonction de la concentration en cuivre ([CBZ] = 10 mg/L, pH 5, [P90] = 1,14 g/L, 60 min d'irradiation)

Contrairement au chrome et au zinc qui ont démontré respectivement un effet d'inhibition et une absence d'inhibition, le cuivre possède un comportement catalytique à certaines concentrations. Cependant, en augmentant davantage la quantité de cuivre, l'inverse se produit avec une baisse du rendement photocatalytique. La figure 59 met en relation les pourcentages de dégradation en fonction des diverses concentrations en cuivre testées et permet de constater ces deux phénomènes de catalyse et d'inhibition. Une concentration de 1000 µg/L de cuivre semble majorer la dégradation de la CBZ à 92 % (comparativement à 82 % enregistré en l'absence de cuivre). Cependant, une baisse de rendement photocatalytique peut être observée lorsque des concentrations deux fois et cinq fois supérieures sont appliquées. Une diminution de la dégradation de la CBZ de 20 % a été observée entre cette valeur optimale de 1000 µg/L et une concentration de 5000 µg/L. Le graphique présenté à la figure 60 présente les constantes de vitesse apparente «  $k_{app}$  » en fonction des concentrations en ions métalliques. Cette figure confirme l'effet catalytique du cuivre entre 10 et 1000 µg/L et une inhibition à partir de 2000 µg/L.

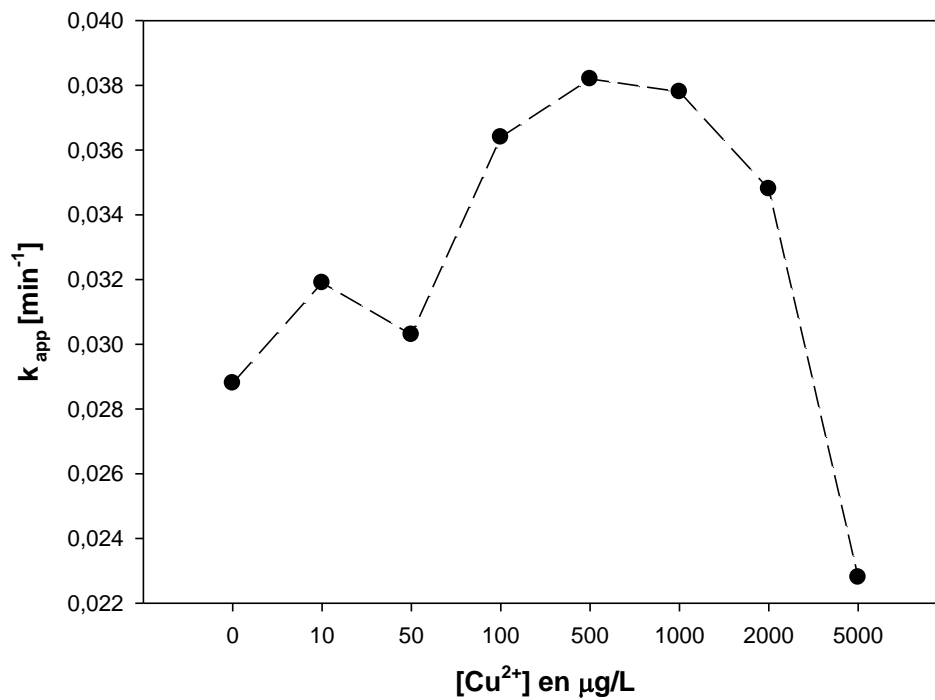


Figure 60 : Évolution de la constante cinétique en fonction de la concentration initiale en cuivre ([CBZ] = 10 mg/L, pH 5, [P90] = 1,14 g/L, 60 min d'irradiation).

Dans le but de préciser et comprendre l'effet catalytique du cuivre, des tests de photolyse (UVA, sans P90) et d'adsorption ([P90] et sans UVA) ont été effectués. Ces résultats sont présentés à la figure 61.

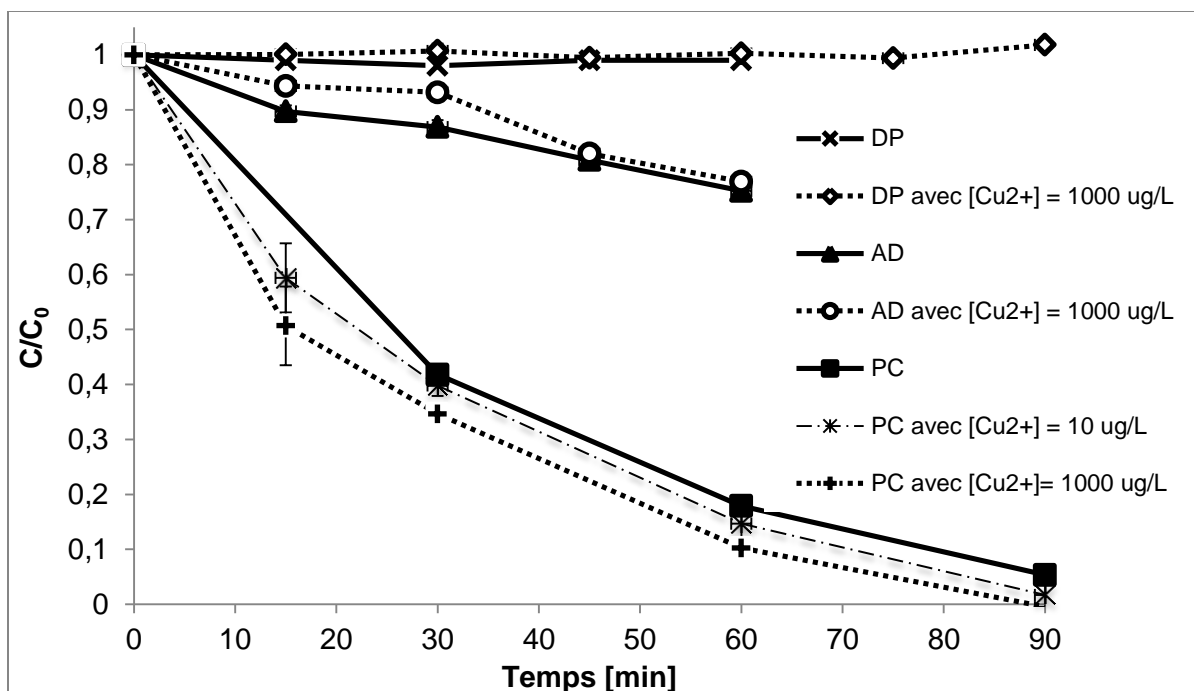


Figure 61 : Comparaison de la photolyse (DP), de l'adsorption (AD) et de la photocatalyse (PC) en présence de cuivre et sans cuivre

Les tests d'adsorption (AD) et de photolyse (DP) ont été réalisés en présence de 1000 µg/L de cuivre. En présence de 1000 µg/L, aucun enlèvement significatif de la CBZ n'a été observé lors de la photolyse. Par ailleurs, tel que démontré par les courbes d'adsorption sans cuivre et en présence de 1000 µg/L, aucune différence significative n'a pu être observée. Ceci indique que l'adsorption de la CBZ n'est pas favorisée par la présence de cuivre. Par conséquent, ces essais ont ainsi permis de mettre en évidence que c'est uniquement la combinaison de lumière et de photocatalyseur en présence du cuivre qui permet cet effet catalytique.

L'influence du cuivre sur le rendement photocatalytique a été rapportée par plusieurs auteurs, dans la littérature (Brezová *et al.*, 1995, Butler *et al.*, 1993, Lam *et al.*, 2005, Lam *et al.*, 2007). La concentration optimale en cuivre déterminée expérimentalement varie selon les études. Par exemple, Lam *et al.* (2005) ont étudié l'effet du cuivre sur la photocatalyse du résorcinol et ont démontré qu'une concentration de 1,04 mM d'ions (66,09 mg/L) permettait des meilleurs rendements photocatalytiques. Cependant, Butler et Davis, (1993) ont montré qu'une concentration de 63,55 µg/L d'ions cuivre permettait une dégradation maximale du toluène. En outre, des auteurs ont aussi évalué expérimentalement que l'effet d'inhibition du cuivre sur l'enlèvement du phénol se produisait à des concentrations supérieures à 1 mM (soit 65,54 mg/L) (Butler *et al.*, 1993). Ainsi, la comparaison de ces différentes études met en évidence

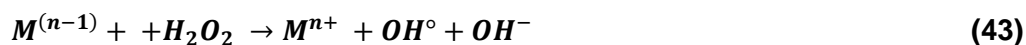
l'hétérogénéité des résultats obtenus quant à l'obtention d'une concentration optimale standard. Il est possible que les conditions expérimentales ainsi que le polluant utilisé aient un impact sur la concentration de cuivre à appliquer pour observer un effet photocatalytique maximal.

Plusieurs explications ont été avancées pour expliquer le phénomène catalytique de ce métal. Lam et al, (2005) ont mis en évidence le piégeage des électrons photogénérés par les ions cuivre. Ceci pourrait être possible en raison du potentiel standard redox du cuivre (+0,34 V) par rapport au potentiel redox standard des électrons dans la bande de conduction (-0,3 V). Cependant, pour que ces ions puissent jouer leur rôle de piègeurs d'électrons, il est nécessaire que ceux-ci soient adsorbés à la surface du TiO<sub>2</sub>. Or, certains auteurs ont démontré qu'à des pH acides (1,5, 3,0 et 3,5), le cuivre n'était que faiblement adsorbé, en raison de la charge positive du photocatalyseur (TiOH<sub>2</sub><sup>+</sup>) (Beydoun *et al.*, 2002, Butler *et al.*, 1993, Lam *et al.*, 2005). Dans le cadre de ces travaux, le pH utilisé était de 5, très proche du PZC du P90 et pourrait permettre une adsorption du cuivre. La photolyse et l'adsorption n'ayant pas démontré de meilleurs résultats en absence ou en présence de cuivre, il est possible que sous l'effet de la lumière, les électrons photo générés soient piégés par le cuivre et ainsi diminue la recombinaison selon l'équation suivante :



Par ailleurs, Lam et al, (2005) ont aussi mis en évidence la formation de complexe (entre le cuivre et le résorcinol) permettant ainsi au cuivre de piéger les électrons dans la bande de conduction. Il a été rapporté, dans la littérature, que le cuivre avait, contrairement à certains ions divalents, une forte tendance à former des complexes avec des molécules organiques, due à son orbitale *d* de forte énergie (Turchi *et al.*, 1990). Par ailleurs, la structure chimique de la CBZ pourrait permettre, via son groupement fonctionnel azoté et son doublet électronique, de se lier avec le cuivre. Afin de vérifier cette complexation, une comparaison des spectres d'absorption des essais d'adsorption (à 0 et 45 min) et des essais photocatalytiques (après adsorption et à 90 min d'irradiation), au spectrophotomètre, entre 200 et 400 nm en présence de 1000 µg/L et en absence de cuivre a été réalisé. Cette comparaison est présentée en annexe I.

En outre, un autre phénomène a été rapporté, dans la littérature, et est susceptible de se produire en présence de cuivre selon la réaction suivante (Fujihira *et al.*, 1982) :



Le cuivre permettrait ainsi d'augmenter la production de radicaux hydroxyles. Cependant, cette théorie est controversée par plusieurs auteurs qui affirment que la quantité de radicaux hydroxyles formés par cette réaction est négligeable comparativement à l'oxydation par les trous de l'eau et des OH<sup>-</sup> (Beydoun *et al.*, 2002, Bideau *et al.*, 1991, Lam *et al.*, 2005).

L'inhibition du cuivre, se produisant à plus hautes concentrations, pourrait être causée par le couple Cu(I)/Cu(II) qui réagirait successivement avec les électrons et les trous selon la réaction suivante (Lam *et al.*, 2005) :

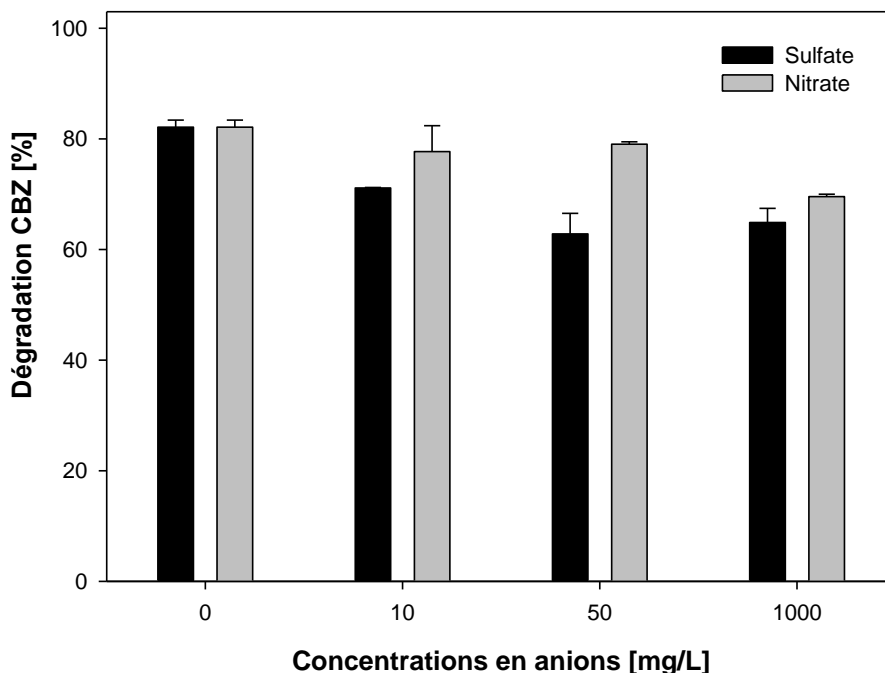


Ainsi, ce cycle de réduction et d'oxydation du cuivre empêcherait la génération de radicaux libres, diminuant ainsi l'oxydation de la CBZ. C'est qui pourrait se produire à partir de 2000 µg/L.

### 7.5.2 Effet des anions

Afin d'évaluer aussi l'effet de certains anions communément retrouvés dans les eaux, le nitrate et le sulfate séparément ont été ajoutés au mélange réactionnel. Tel que mentionné au chapitre 6, plusieurs concentrations ont été testées et celles-ci sont représentatives de celles rencontrées dans l'environnement. Cette section porte sur les effets de ces deux anions.

La figure 62 présente les concentrations résiduelles de CBZ après 60 min d'irradiation, en absence et en présence de diverses concentrations en sulfate et en nitrate (10, 100 et 1000 mg/L).



**Figure 62 : Pourcentages de dégradation de la CBZ après 60 min d'irradiation en conditions optimales ([P90] = 1,14 g/L et pH 5, [CBZ]=10 mg/L) en absence et en présence de sulfate et de nitrate**

Le nitrate est retrouvé à des concentrations généralement faibles dans les affluents acheminés aux usines d'épuration municipales que le sulfate (Blais, 2013). Une étude d'Environnement Canada a montré la disparité des concentrations en nitrate obtenues entre les différentes stations d'épuration municipales étudiées (Environnement Canada, 2013). Par exemple, une étude en Ontario a déterminé des concentrations en nitrate allant de 0,05 à 2,33 mg/L dépendamment des stations. Il est ainsi utile de comprendre comment le nitrate peut influencer le procédé photocatalytique, et ce, à des concentrations différentes. Dans ces travaux, par souci de comparaison avec le sulfate, le nitrate a été testé aux mêmes concentrations soit 10 mg/L, 50 mg/L et 1000 mg/L.

Tel qu'exprimé à la figure 60, le nitrate couplé au calcium semble inhiber la photocatalyse. Après 90 min d'irradiation, les pourcentages de dégradation sont respectivement de 89,9 %, 87,7 %, et 79,2 % lorsque des concentrations de 10 mg/L, 50 mg/L et 1 g/L sont appliquées. En comparaison, le témoin sans anion possède un pourcentage de dégradation de 95 %. L'inhibition augmente avec la concentration en nitrate avec une inhibition maximale d'approximativement 16 %. Ainsi, si le traitement photocatalytique était appliqué à des eaux secondaires d'assainissement, il pourrait y avoir un effet sur le rendement photocatalytique.

L'inhibition du nitrate a déjà été observée par plusieurs auteurs (Habibi *et al.*, 2005, Selvam *et al.*, 2007, Kuo-Hua Wang *et al.*, 1999a). Ceux-ci ont testé plusieurs anions à une concentration de 9,6 g/L et 0,96 g/L. Le nitrate pourrait inhiber la réaction photocatalytique selon plusieurs mécanismes ne faisant pas consensus dans la littérature. Premièrement, cet anion pourrait intervenir en faisant écran aux UV (Mills *et al.*, 1993). Secondement, selon d'autres auteurs, le nitrate pourrait inhiber la photocatalyse en réagissant avec les trous et les radicaux hydroxyles, en conditions acides et basiques (Habibi *et al.*, 2005). Par ailleurs, ces anions pourraient potentiellement se lier fortement aux catalyseurs en conditions acides par liaison électrostatique (C. Hu *et al.*, 2003). Cependant, certains auteurs n'ont pas obtenu les mêmes résultats que ces auteurs sur l'effet d'inhibition du nitrate. Par exemple, Abdullah, Low et Matthews, (1990) en étudiant la dégradation de l'acide salicylique, de l'éthanol et de l'aniline n'ont constaté qu'une très faible inhibition, non significative, à des concentrations de nitrate plus élevées que celles testées dans cette étude (1,93 à 11,52 g/L) (Abdullah *et al.*, 1990). Les conditions opératoires différentes telles que le pH utilisé, les polluants concernés ou la concentration en TiO<sub>2</sub> pourraient peut-être influencer les résultats obtenus.

Quant à lui, le sulfate est couramment retrouvé dans les affluents à des concentrations de l'ordre de quelques ppm (Blais, 2013). Il est aussi ainsi important de connaître et de comprendre l'effet de cet anion sur le procédé photocatalytique. La comparaison des essais, à différentes concentrations de sulfate avec le témoin sans métal, permet de révéler l'effet inhibiteur du sulfate sur la photocatalyse de la CBZ. En effet, après 90 min d'irradiation, lorsque des concentrations de 10 mg/L, 50 mg/L et 1 g/L sont appliquées, les pourcentages de dégradation obtenus sont respectivement de 85,06 %, 79,31 % et 75,81 %. Ces pourcentages sont plus faibles que le 95 % de dégradation obtenu en conditions optimales. Par conséquent, le sulfate pourrait théoriquement inhiber la photocatalyse, puisque même un léger effet a été observé à 10 mg/L. L'inhibition du procédé photocatalytique par les ions sulfate a été rapportée par plusieurs auteurs (Abdullah *et al.*, 1990, Burns *et al.*, 1999, Selvam *et al.*, 2007). Abdullah, Low et Matthews, (1990) ont étudié la photo-oxydation de l'acide salicylique, de l'aniline et de l'éthanol en CO<sub>2</sub> en présence de plusieurs anions et cations. Ces auteurs ont démontré, et ce, pour les trois polluants qu'un effet d'inhibition était observé en présence de sulfate. Les concentrations de sulfate utilisées étaient de 0 M à 0,12 M de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> soit l'équivalent de 0 g/L à 11,52 g/L d'ions sulfate. Cette étude a aussi mis en évidence qu'à partir 0,01 M de sulfate (soit 0,95 g/L), plus aucune augmentation de l'inhibition n'est observée. En effet, la vitesse de dégradation en fonction de la concentration en sulfate atteint un plateau. Ce phénomène a également été constaté par d'autres auteurs (Burns *et al.*, 1999) et aussi vérifié dans le cas de



ces travaux. La figure 63 présente l'évolution du pourcentage de dégradation de la CBZ ainsi que la constante de vitesse apparente en fonction de la concentration en ions sulfate.

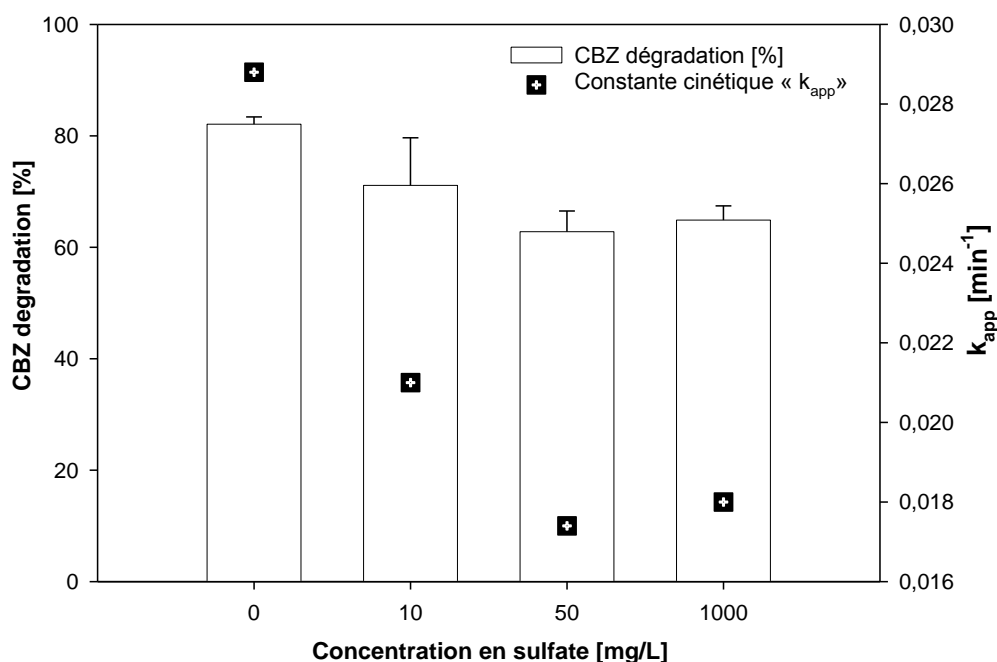


Figure 63 : Pourcentages de dégradation de la CBZ et constante apparente du premier ordre ( $k_{app}$ ) en fonction de la concentration en ions sulfate (données prises à 60 min de dégradation avec [CBZ] = 10 mg/L, [P90] = 1,14 g/L et pH 5)

Il peut être observé, dans cette figure, qu'il n'y a pas de différence significative entre les pourcentages de dégradation et les constantes de vitesse apparente obtenue à 50 mg/L et celle à une concentration de 1 g/L, et ce malgré l'application d'une concentration 20x supérieure. En effet, entre 50 mg/L et 1 g/L, les pourcentages de dégradation sont respectivement de 62,8 % et de 64,9 %. Contrairement à certains cations ou anions, le sulfate peut être oxydé par les trous photo-générés ou les radicaux hydroxyles et ainsi devenir un radical sulfate (Bahnmann *et al.*, 1994) : Les équations 45 et 46 présentent la réaction des ions sulfate avec les trous et les radicaux hydroxyles :



Ces radicaux générés pourraient être moins puissants et efficaces que les radicaux hydroxyles. Par ailleurs, les radicaux sulfate pourraient se lier très fortement à la surface du  $TiO_2$  et aurait moins d'affinité pour les molécules organiques dû à leur charge en solution (Burns *et al.*, 1999). Cette raison pourrait ainsi expliquer l'inhibition observée par rapport au témoin sans ions

sulfate. Par contre, ces radicaux seraient tout de même capables d'oxyder les polluants adsorbés à la surface du catalyseur, limitant ainsi l'inhibition de la photocatalyse (Abdullah *et al.*, 1990, Burns *et al.*, 1999). De cette façon, l'effet d'inhibition ne tend pas à augmenter en fonction de la concentration, comme observé pour le chrome par exemple. Cette oxydation des ions sulfate pourrait ainsi expliquer la similitude des résultats entre 50 mg/L et 1 g/L.

## 7.6 Application du procédé photocatalytique au traitement d'effluents réels

Cette partie des travaux a consisté à évaluer l'efficacité de ce procédé photocatalytique d'oxydation de la CBZ sur une matrice réelle issue d'une station d'épuration. Pour cela, des eaux usées de type municipal ont été artificiellement contaminées par la CBZ puis soumises au traitement d'oxydation photocatalytique, dans les conditions optimales, déterminées à la section 7.2.2, lors de l'application du procédé sur des effluents synthétiques. Ces effluents réels sont issus d'un traitement secondaire et ont été artificiellement contaminés par  $34 \pm 0,71$  µg/L de CBZ. Cette concentration a été choisie car les polluants émergents sont retrouvés, dans les effluents municipaux, à des concentrations inférieures à 50 µg/L (Prieto-Rodriguez *et al.*, 2012). À chaque essai, quatre échantillons ont été prélevés : effluent brut (avant le dopage), après le dopage afin de connaître la concentration en CBZ, après l'adsorption sur le P90 et après les 90 min d'irradiation. Le tableau suivant présente les résultats de caractérisation de l'effluent brut de type municipal:

**Tableau 36 : Caractérisation de l'effluent à la sortie du traitement secondaire de l'usine d'épuration de Saint-Nicolas (secteur Chaudière Est)**

| Paramètre analysé          | Valeurs obtenues |
|----------------------------|------------------|
| <b>pH</b>                  | (6,7 ± 0,11)     |
| <b>Couleur vraie [UCV]</b> | (21,56 ± 1,63)   |
| <b>Turbidité [UTN]</b>     | (0,53 ± 0,05)    |
| <b>COT [mg/L]</b>          | (12,7 ± 0,2)     |
| <b>[CBZ] [µg/L]</b>        | < 0,2            |

Les valeurs de pH, déterminées pour l'effluent prélevé, sont semblables aux valeurs obtenues par la Ville de Lévis lors de leur suivi mensuel dans les réacteurs biologiques séquentiels (RBS). Par exemple, au cours du mois de septembre 2013, une moyenne de pH de 6,9 a été enregistrée (Ville de Lévis, 2013). D'après les résultats obtenus par LC/MS/MS, une absence ou une concentration inférieure à 200 ng/L était présente dans l'effluent brut (limite de détection : 200 ng/L). Il est important de rappeler que la station de Saint-Nicolas est une petite station d'épuration recevant les eaux usées de Charny, de Saint-Nicolas et de Saint-Rédempteur. Ainsi, il est possible qu'une quantité infime de carbamazépine soit retrouvée comparativement à des stations desservant une plus grande population. Par comparaison, Miao, Yang et Metcalfe, (2005), ont étudié le comportement de la CBZ et de ses métabolites à travers leur passage dans une usine d'épuration en Ontario semblable à celle de Saint-Nicolas, en termes de traitement et de population desservie (Miao *et al.*, 2005). Ces auteurs ont montré que la concentration dans les effluents était de  $251 \pm 6,3$  ng/L. Il est ainsi possible que, dans ces travaux, la concentration soit plus faible que la limite de détection, mais qu'une certaine quantité de CBZ soit tout de même présente. Par ailleurs, il est important de rappeler que ce produit pharmaceutique se retrouve principalement dans les effluents et non dans les boues d'épuration (Clara *et al.*, 2004, Mohapatra *et al.*, 2014).

Le tableau 37 indique les différentes valeurs de pH, d'unité de couleur vraie ainsi que de turbidité retrouvées avant et après le traitement.

**Tableau 37 : Valeurs de pH, d'unité de couleur vraie et de turbidité déterminées pour l'effluent brut et l'effluent traité (après les 90 min d'irradiation)**

| Paramètre analysé          | Valeurs obtenues |                            |
|----------------------------|------------------|----------------------------|
|                            | Avant traitement | Après 90 min de traitement |
| <b>pH</b>                  | (6,7 ± 0,11)     | (7,3 ± 0,05)               |
| <b>Couleur vraie [UCV]</b> | (21,56 ± 1,63)   | (0,73 ± 0,65)              |
| <b>Turbidité [UTN]</b>     | (0,53 ± 0,051)   | (0,17 ± 0,12)              |

D'après le tableau 37, une légère augmentation de pH peut être observée. Celle-ci pourrait être due à la formation de sous-produits de dégradation des composés initialement présents. Par

ailleurs, la couleur et la turbidité après 90 min de traitement sont de  $0,73 \pm 0,65$  UCV et de  $0,17 \pm 0,12$  UTN. La couleur vraie est obtenue après la mesure effectuée sur des échantillons d'eau débarrassés des particules en suspension par centrifugation (Sawyer *et al.*, 1967).

La figure 64 présente les différents taux d'abattement pour certains des paramètres analysés lorsque les effluents municipaux ont été traités par photocatalyse hétérogène.

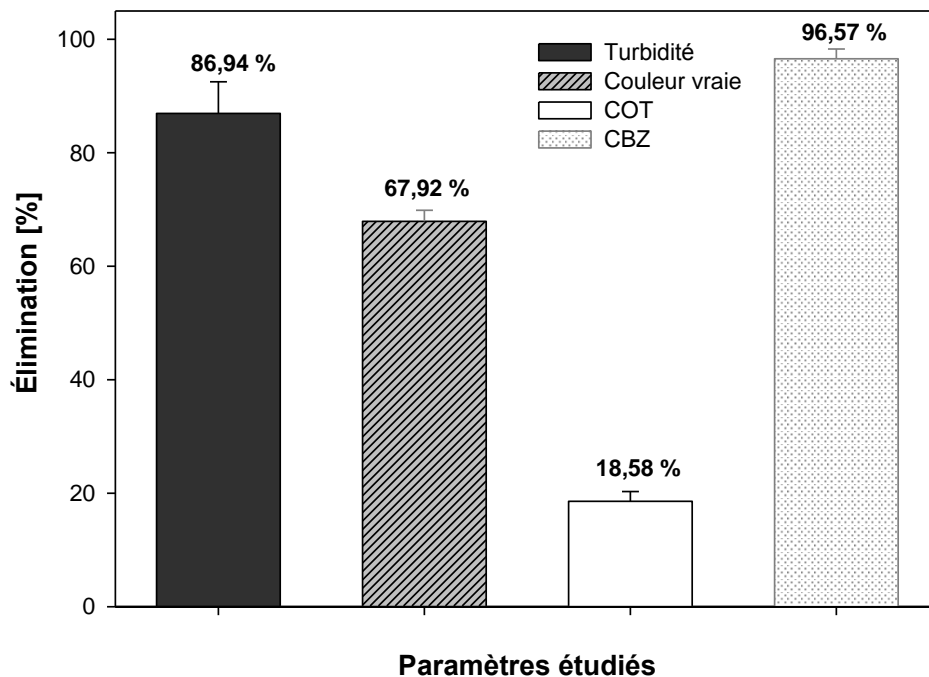


Figure 64 : Pourcentage d'abattement du carbone organique total (COT), de la CBZ, de la turbidité et de la couleur vraie. Pourcentages déterminés par rapport à la caractérisation initiale (effluent brut)

L'application du procédé photocatalytique sur une telle matrice permet d'enregistrer une dégradation de plus 96 % de CBZ. Le calcul de cette dégradation de la CBZ a été effectué en prenant comme «  $C_0$  », la concentration de CBZ après ajout soit  $34 \pm 0,71$   $\mu\text{g/L}$ . Cette concentration est égale à la concentration mesurée après les 40 min d'adsorption  $34 \pm 0,58$   $\mu\text{g/L}$  (en l'absence de lumière). Ainsi, la quantité de CBZ adsorbée à la surface du P90 est négligeable. Après les 90 min d'irradiation lumineuse, la concentration résiduelle de CBZ était de  $1,2$   $\mu\text{g/L}$ . Ainsi, le procédé photocatalytique, en tant que traitement tertiaire, permettrait d'éliminer des résidus pharmaceutiques dans les effluents tels que la CBZ.

En outre, à la fin du traitement photocatalytique, la concentration en carbone organique total (COT) était de  $10,3 \pm 1,7$   $\text{mg/L}$ . Suivant ces résultats, le taux de minéralisation de cet effluent

est de  $18,6 \pm 1,0$  %. Ce taux de minéralisation est plus faible que les valeurs enregistrées (73 % d'abattement du COT) lors de l'application du procédé sur des effluents synthétiques. Cette différence pourrait être attribuée à la complexité de matière organique (difficilement oxydable) dans les effluents réels.

## 7.7 Analyses économiques

La photocatalyse ne nécessitant que l'utilisation d'un réactif (par exemple P90) pour initier la réaction, le coût de ce photocatalyseur a été uniquement considéré. Tel que rapporté par Verbruggen et al. (2014), le coût en euros du P90 est de 25,5 € par kg (Verbruggen *et al.*, 2014). En utilisant la même concentration optimale de 1,14 g/L, équivalente à 1,14 Kg/m<sup>3</sup>, le coût en P90 pour un mètre cube d'eau reviendrait à 39,56 \$ US. La conversion en dollars américains a été effectuée en tenant compte du taux de change donné par la banque du Canada, le 27 juin 2014. Par ailleurs, la consommation électrique est aussi à considérer dans l'évaluation des coûts. Puisque la photocatalyse est basée sur l'activation du photocatalyseur par la lumière, il est important d'évaluer le coût de la consommation électrique des lampes. Dans le cas de ces travaux, trois lampes de 8 W ont été utilisées. La consommation électrique est exprimée en kWh, et correspond pour 90 min de traitement, à 0,036 kWh. En prenant en considération que le coût de l'énergie électrique est de 0,06 \$ US, la consommation électrique pour 90 min de traitement vaut 0,00216 \$. En ramenant ce coût pour 1 m<sup>3</sup> d'eau à traiter, le prix par m<sup>3</sup> d'eau est de 0,03456 \$ US /m<sup>3</sup>. Le coût total par m<sup>3</sup> d'eau, en prenant en considération le coût relatif du photocatalyseur et de la consommation électrique est de 39,56 \$. Cependant, il serait envisageable d'utiliser les radiations solaires, afin de minimiser les coûts liés à l'utilisation électrique. En effet, tel que montré à la section 7.3, le P90 couplé aux radiations solaires (300-800 nm) a permis d'éliminer la CBZ.

Il est aussi important de mentionner que les coûts relatifs du photocatalyseur ont été calculés en se basant sur les résultats obtenus lors des essais sur les effluents. Une concentration de 1,14 g/L a effectivement permis de répondre à la problématique des résidus médicamenteux, en éliminant 96,57 % de la CBZ initialement présente. Néanmoins, il est possible que si les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent changent, cette concentration doive être ajustée pour une meilleure efficacité. De surcroît, les coûts de récupération du photocatalyseur en suspension seraient à évaluer.



## 8 CONCLUSION

Ces travaux ont permis de mettre en valeur la capacité de la photocatalyse à dégrader les polluants récalcitrants pour l'élimination des résidus médicamenteux dans les effluents. En effet, ce procédé d'oxydation avancée a permis de dégrader la carbamazépine, cet antiépileptique qui est à peine éliminé des eaux à hauteur de 10 %. La photocatalyse hétérogène a ainsi pu dégrader totalement la CBZ à des concentrations de l'ordre du milligramme par litre ou du microgramme par litre, et ce, dans un milieu synthétique et dans des effluents municipaux.

La première partie de ces travaux, soit l'optimisation par méthode itérative, a permis d'évaluer l'impact de certains paramètres tels que le type et la concentration en photocatalyseur, le pH, la concentration en CBZ et l'intensité lumineuse :

- Cinq photocatalyseurs commerciaux ont été testés (P25, P90, PC500, UV100, ST01). Le photocatalyseur le plus performant, en termes de pourcentages de dégradation de la CBZ, était le P90. En utilisant le P90 à une concentration de 1,5 g/L, la dégradation était maximale avec 94,5 %.
- L'étude du pH a mis en évidence les meilleures performances épuratoires autour du point isoélectrique du P25 et du P90, soit à des pH de 6,25 et de 5,5.
- La concentration en CBZ avait une forte influence sur le rendement photocatalytique. En effet, la constante cinétique était de  $0,083 \text{ min}^{-1}$  lorsqu'une concentration de 5 mg/L était appliquée tandis que celle-ci était de  $0,0176 \text{ min}^{-1}$  pour une concentration de 20 mg/L.
- La dégradation de la CBZ augmentait linéairement en fonction de l'intensité lumineuse, jusqu'à une valeur de  $18,9 \text{ W/m}^2$  où la constante de vitesse de la CBZ restait relativement constante (autour de  $0,070 \text{ min}^{-1}$ ).

Cette première étude a permis d'établir des conditions optimales par la méthode itérative. La combinaison de celles-ci a permis une dégradation de la CBZ supérieure à 99 %.

La deuxième partie de ce mémoire portait sur l'élaboration d'un modèle mathématique et statistique capable de prédire le pourcentage de dégradation de la CBZ en fonction de quatre paramètres. Pour ce faire, un plan d'expérience (plan factoriel) et un plan de surface réponse (plan central composite) ont été réalisés.

- Les paramètres sélectionnés étaient le pH (5 - 9), la concentration en CBZ (10 - 20 mg/L), la concentration en photocatalyseur P90 (1 - 2 g/L) et le temps d'irradiation (30 - 90 min).
- Le plan factoriel ( $2^4$ ) a permis de déterminer que la concentration en CBZ et le temps d'irradiation sont les deux facteurs qui influencent le pourcentage d'élimination de la CBZ, lors de l'application du photocatalytique. La contribution de la concentration en CBZ et du temps d'irradiation pour l'élimination de la CBZ est respectivement de 19,22 % et 71,55 %. Les autres paramètres (incluant les interactions entre les paramètres) contribuaient à moins de 10 % pour l'enlèvement de la CBZ.
- Par la suite, le plan central composite a permis de définir les conditions optimales en minimisant la concentration en P90. Les conditions optimales retenues sont pH 5, une concentration minimale de CBZ à 10 mg/L, 1,14 g/L de P90 et un temps d'irradiation maximal de 90 min. Dans ces conditions expérimentales, un pourcentage de dégradation de 94,7 % a été obtenu.
- Par ailleurs, lorsque des concentrations plus faibles (37 µg/L) ont été appliquées, la dégradation de la CBZ était > 99 %.

La troisième partie de ce mémoire portait sur l'effet de trois cations métalliques et de deux anions couramment retrouvés dans les eaux. Cette section visait à comprendre comment la qualité de l'eau pouvait influencer les performances épuratoires du traitement photocatalytique.

- Le chrome à des concentrations de 10, 100 et 1000 µg/L a montré un effet d'inhibition de la photocatalyse. À une concentration de 100 µg/L, le pourcentage de dégradation après 90 min d'irradiation, a été évaluée à  $87,0 \pm 2,6$  %.



La quatrième partie visait à vérifier les performances épuratoires du procédé photocatalytique optimisé pour l'élimination des traces de CBZ dans les effluents de type municipal. Avec une concentration initiale de CBZ de  $34 \pm 0,7 \mu\text{g/L}$ , la photocatalyse hétérogène a permis l'élimination de ce composé à hauteur de  $96,51 \pm 1,75 \%$ .

Ainsi, au regard de ces résultats, les hypothèses de recherche évoquées à la section 5.1 ont été vérifiées soit que:

- 1) les polluants récalcitrants, tel que la molécule de CBZ peuvent être oxydés ;
- 2) la structure cristalline, la composition chimique et la morphologie des matériaux sont des caractéristiques fondamentales qui régissent leurs capacités photocatalytiques ;
- 3) les caractéristiques physico-chimiques de l'eau à traiter sont des paramètres importants à considérer puisque certains éléments peuvent influencer, de différentes manières, le procédé.

### **Limite de la recherche :**

Cependant, ces travaux de maîtrise ont certaines limites à prendre aussi en compte dans l'évaluation de ce projet. L'évaluation de plusieurs paramètres photocatalytiques via la méthode itérative a permis de mettre en évidence l'impact de ceux-ci sur la dégradation photocatalytique de la CBZ. Cependant, il est important de rappeler que ces essais ont été réalisés dans une matrice d'eau distillée et non d'effluents. Il est ainsi possible qu'il y ait un léger ajustement à faire pour l'application de ces conditions optimales par méthode itérative dans une matrice d'effluents. Par ailleurs, l'optimisation via le développement d'un modèle quadratique a ses limites. En effet, il n'est pas souhaitable d'extrapoler ce modèle en dehors des bornes définies, car en dehors de celles-ci, les prédictions seront moins précises et exactes. Pour obtenir une précision exacte, il serait nécessaire d'estimer que les paramètres étudiés affectent de la même façon la réponse, en dehors des bornes.

## RECOMMANDATIONS

Cette étude a mis en évidence l'efficacité du procédé photocatalytique pour le traitement des eaux contaminées par la CBZ. Cependant, un travail expérimental doit être poursuivi afin d'améliorer le procédé de traitement.

- Optimiser la surface irradiée par unité de volume afin de maximiser l'absorption de photons efficaces par le photocatalyseur. Une meilleure absorption de photons permettrait d'augmenter la génération d'espèces oxydantes radicalaires puisque tout le photocatalyseur pourrait être irradié plus efficacement pour un même volume réactionnel.
- Utiliser une plus grande intensité que celle utilisée afin de pouvoir constater, si des intensités supérieures auraient le potentiel d'améliorer le rendement épuratoire de la photocatalyse.
- Effectuer des tests avec le simulateur solaire afin de vérifier si le rendement épuratoire de la photocatalyse solaire serait assez performant pour permettre l'élimination des polluants récalcitrants. En effet, l'utilisation de la photocatalyse solaire permettrait notamment de réduire les coûts opératoires liés à la consommation électrique.
- Réaliser des tests photocatalytiques à des concentrations de l'ordre du nanogramme/litre dans le but de constater la viabilité du procédé dans cette gamme de concentrations.
- Vérifier la toxicité de l'effluent contaminé par la CBZ et traité par le procédé photocatalytique. En effet, la dégradation d'un composé peut entraîner la génération *in-situ* de nouveaux composés, appelés intermédiaires de dégradation, pouvant être potentiellement plus toxiques que la molécule mère.

## BIBLIOGRAPHIE

- Abdullah M, Low GKC & Matthews RW (1990) Effects of Common Inorganic Anions on Rates of Photocatalytic Oxidation of Organic Carbon over Illuminated Titanium Dioxide. *The journal of physical chemistry* 94(17):6820-6825.
- Achilleos A, Hapeshi E, Xekoukoulotakis N, Mantzavinos D & Fatta-Kassinos D (2010) Uv-a and Solar Photodegradation of Ibuprofen and Carbamazepine Catalyzed by Tio<sub>2</sub>. *Separation Science and Technology* 45(11):1564-1570.
- Ahmed MM & Chiron S (2014) Solar Photo-Fenton Like Using Persulphate for Carbamazepine Removal from Domestic Wastewater. *Water Research* 48(0):229-236.
- Ahmed S, Rasul MG, Brown R & Hashib MA (2011) Influence of Parameters on the Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Pesticides and Phenolic Contaminants in Wastewater: A Short Review. *Journal of Environmental Management* 92(3):311-330.
- Alexy R, Sommer A, Lange FT & Kummerer K (2006) Local Use of Antibiotics and Their Input and Fate in a Small Sewage Treatment Plant - Significance of Balancing and Analysis on a Local Scale Vs. Nationwide Scale. *Acta Hydrochimica Et Hydrobiologica* 34(6):587-592.
- Andreozzi R, Caprio V, Insola A & Marotta R (1999) Advanced Oxidation Processes (Aop) for Water Purification and Recovery. *Catal. Today* 53(1):51-59.
- Andreozzi R, Marotta R, Pinto G & Pollio A (2002) Carbamazepine in Water: Persistence in the Environment, Ozonation Treatment and Preliminary Assessment on Algal Toxicity. *Water Research* 36(11):2869-2877.
- Andreozzi R, Raffaele M & Nicklas P (2003) Pharmaceuticals in Stp Effluents and Their Solar Photodegradation in Aquatic Environment. *Chemosphere* 50(10):1319-1330.
- Bahnemann D, Cunningham J, Fox MA, Pelizzetti E, Pichat P & Serpone N (1994) Photocatalytic Treatment of Waters. *Aquatic and Surface Photochemistry*, Helz GR, Zepp RG & Crosby DG (Édit.). p 261-316.
- Bamba D, Atheba P, Robert D, Trokourey A & Dongui B (2008) Photocatalytic Degradation of the Diuron Pesticide. *Environ. Chem. Lett.* 6(3):163-167.
- Baş D & Boyacı İH (2007) Modeling and Optimization I: Usability of Response Surface Methodology. *Journal of Food Engineering* 78(3):836-845.
- Benotti MJ, Trenholm RA, Vanderford BJ, Holady JC, Stanford BD & Snyder SA (2009) Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in Us Drinking Water. *Environmental Science & Technology* 43(3):597-603.
- Bernus I, Dickinson RG, Hooper WD & Eadie MJ (1996) Dose-Dependent Metabolism of Carbamazepine in Humans. *Epilepsy Research* 24(3):163-172.
- Beydoun D, Tse H, Amal R, Low G & McEvoy S (2002) Effect of Copper(Ii) on the Photocatalytic Degradation of Sucrose. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 177(2):265-272.

- Bickley RI, Gonzalezcarreno T, Lees JS, Palmisano L & Tilley RJD (1991) A Structural Investigation of Titanium-Dioxide Photocatalysts. *Journal of Solid State Chemistry* 92(1):178-190.
- Bideau M, Claudel B, Faure L & Kazouan H (1991) The Photooxidation of Acetic Acid by Oxygen in the Presence of Titanium Dioxide and Dissolved Copper Ions. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 61(2):269-280.
- Blais JF (2013) *Assainissement Des Eaux Usées - Eau 454 (Notes De Cours)*. INRS - Centre Eau, Terre et Environnement. 680 p
- Bocaly M (2010) *Impacts Des Substances Pharmaceutiques Sur L'eau Et Les Milieux Aquatiques - Synthèse Documentaire* AgroParisTech-ENGREF avec Onema - Les agences de l'eau - Office national de l'eau,
- Bound JP & Voulvoulis N (2005) Household Disposal of Pharmaceuticals as a Pathway for Aquatic Contamination in the United Kingdom. *Environmental Health Perspectives* 113(12):1705-1711.
- Boyd GR, Reemtsma H, Grimm DA & Mitra S (2003) Pharmaceuticals and Personal Care Products (Ppcps) in Surface and Treated Waters of Louisiana, USA and Ontario, Canada. *Sci. Total Environ.* 311(1-3):135-149.
- Breton H, Cociglio M, Bressolle F, Peyriere H, Blayac JP & Hillaire-Buys D (2005a) Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry Determination of Carbamazepine, Oxcarbazepine and Eight of Their Metabolites in Human Plasma. *Journal of Chromatography B* 828(1-2):80-90.
- Breton H, Cociglio M, Bressolle F, Peyriere H, Blayac JP & Hillaire-Buys D (2005b) Liquid Chromatography-Electrospray Mass Spectrometry Determination of Carbamazepine, Oxcarbazepine and Eight of Their Metabolites in Human Plasma. *Journal of Chromatography B* 828(1-2):80-90.
- Breton R & Boxall A (2003) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Regulatory Drivers and Research Needs. *QSAR & Combinatorial Science* 22(3):399-409.
- Brezová V, Blažková A, Borošová E, Čeppan M & Fiala R (1995) The Influence of Dissolved Metal Ions on the Photocatalytic Degradation of Phenol in Aqueous TiO<sub>2</sub> Suspensions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 98(2):109-116.
- Brun GL, Bernier M, Losier R, Doe K, Jackman P & Lee H-B (2006) Pharmaceutically Active Compounds in Atlantic Canadian Sewage Treatment Plant Effluents and Receiving Waters, and Potential for Environmental Effects as Measured by Acute and Chronic Aquatic Toxicity. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(8):2163-2176.
- Burns R, Crittenden J, Hand D, Selzer V, Sutter L & Salman S (1999) Effect of Inorganic Ions in Heterogeneous Photocatalysis of Tce. *Journal of Environmental Engineering* 125(1):77-85.
- Buser HR, Muller MD & Theobald N (1998a) Occurrence of the Pharmaceutical Drug Clofibric Acid and the Herbicide Mecoprop in Various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environmental Science & Technology* 32(1):188-192.

- Buser HR, Poiger T & Muller MD (1998b) Occurrence and Fate of the Pharmaceutical Drug Diclofenac in Surface Waters: Rapid Photodegradation in a Lake. *Environmental Science & Technology* 32(22):3449-3456.
- Butler EC & Davis AP (1993) Photocatalytic Oxidation in Aqueous Titanium Dioxide Suspensions: The Influence of Dissolved Transition Metals. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 70(3):273-283.
- Calgon Carbon Corporation (1996) *Aot Handbook: Advanced Oxidation Technologies*. Calgon Carbon Corporation. <http://books.google.ca/books?id=9Fi7PwAACAAJ>
- Caliman FA & Gavrilescu M (2009) Pharmaceuticals, Personal Care Products and Endocrine Disrupting Agents in the Environment – a Review. *CLEAN – Soil, Air, Water* 37(4-5):277-303.
- Carballa M, Omil F, Lema JM, Llombart M, García-Jares C, Rodríguez I, Gómez M & Ternes T (2004) Behavior of Pharmaceuticals, Cosmetics and Hormones in a Sewage Treatment Plant. *Water Research* 38(12):2918-2926.
- Carp O, Huisman CL & Reller A (2004) Photoinduced Reactivity of Titanium Dioxide. *Progress in Solid State Chemistry* 32(1-2):33-177.
- Cassano AE, Martin CA, Brandi RJ & Alfano OM (1995) Photoreactor Analysis and Design: Fundamentals and Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.* 34(7):2155-2201.
- Centre d'Expertise en Analyse Environnemental (2012) *Détermination De La Couleur Vraie Dans L'eau : Méthode Par Spectrophotométrie Uv-Visible Avec Le Platino-Cobalt*. <http://www.ceaeq.gouv.qc.ca/methodes/pdf/MA103Col20.pdf>
- Chelliapan S, Wilby T & Sallis PJ (2006) Performance of an up-Flow Anaerobic Stage Reactor (Uasr) in the Treatment of Pharmaceutical Wastewater Containing Macrolide Antibiotics. *Water Research* 40(3):507-516.
- Choina J, Duwensee H, Flechsig GU, Kosslick H, Morawski AW, Tuan VA & Schulz A (2010) Removal of Hazardous Pharmaceutical from Water by Photocatalytic Treatment. *Cent. Eur. J. Chem* 8(6):1288-1297.
- Chong MN & Jin B (2012) Photocatalytic Treatment of High Concentration Carbamazepine in Synthetic Hospital Wastewater. *J. Hazard. Mater.* 199:135-142.
- Chong MN, Jin B, Chow CWK & Saint C (2010) Recent Developments in Photocatalytic Water Treatment Technology: A Review. *Water Research* 44(10):2997-3027.
- Chong MN, Jin B, Chow CWK & Saint CP (2009a) A New Approach to Optimise an Annular Slurry Photoreactor System for the Degradation of Congo Red: Statistical Analysis and Modelling. *Chemical Engineering Journal* 152(1):158-166.
- Chong MN, Lei SM, Jin B, Saint C & Chow CWK (2009b) Optimisation of an Annular Photoreactor Process for Degradation of Congo Red Using a Newly Synthesized Titania Impregnated Kaolinite Nano-Photocatalyst. *Separation and Purification Technology* 67(3):355-363.
- Clara M, Strenn B & Kreuzinger N (2004) Carbamazepine as a Possible Anthropogenic Marker in the Aquatic Environment: Investigations on the Behaviour of Carbamazepine in

- Wastewater Treatment and During Groundwater Infiltration. *Water Research* 38(4):947-954.
- Daghrir R, Drogui P, Dimboukou-Mpira A & El Khakani MA (2013a) Photoelectrocatalytic Degradation of Carbamazepine Using Ti/TiO<sub>2</sub> Nanostructured Electrodes Deposited by Means of a Pulsed Laser Deposition Process. *Chemosphere* 93(11):2756-2766.
- Daghrir R, Drogui P & El Khakani MA (2013b) Photoelectrocatalytic Oxidation of Chlortetracycline Using Ti/TiO<sub>2</sub> Photo-Anode with Simultaneous H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Production. *Electrochimica Acta* 87(0):18-31.
- Daghrir R, Drogui P, Ka I & El Khakani MA (2012a) Photoelectrocatalytic Degradation of Chlortetracycline Using Ti/TiO<sub>2</sub> Nanostructured Electrodes Deposited by Means of a Pulsed Laser Deposition Process. *J Hazard Mater* 199-200:15-24.
- Daghrir R, Drogui P, Ka I, El Khakani MA & Robert D (2013c) Photoelectrocatalytic Bleaching of P-Nitrosodimethylaniline Using Ti/TiO<sub>2</sub> Nanostructured Electrodes Deposited by Means of a Pulsed Laser Deposition Process. *Journal of Applied Electrochemistry* 43(4):467-479.
- Daghrir R, Drogui P & Robert D (2012b) Photoelectrocatalytic Technologies for Environmental Applications. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 238:41-52.
- Daghrir R, Drogui P & Robert D (2013d) Modified TiO<sub>2</sub> for Environmental Photocatalytic Applications: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52(10):3581-3599.
- Dai C-M, Zhou X-F, Zhang Y-L, Duan Y-P, Qiang Z-M & Zhang TC (2012) Comparative Study of the Degradation of Carbamazepine in Water by Advanced Oxidation Processes. *Environ. Technol.* 33:1101-1109.
- Dai GH, Huang J, Chen WW, Wang B, Yu G & Deng SB (2014) Major Pharmaceuticals and Personal Care Products (Pcpcs) in Wastewater Treatment Plant and Receiving Water in Beijing, China, and Associated Ecological Risks. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 92(6):655-661.
- Daughton CG & Ternes TA (1999) Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives* 107:907-938.
- De Laurentiis E, Chiron S, Kouras-Hadef S, Richard C, Minella M, Maurino V, Minero C & Vione D (2012) Photochemical Fate of Carbamazepine in Surface Freshwaters: Laboratory Measures and Modeling. *Environmental Science & Technology* 46(15):8164-8173.
- Deng J, Shao YS, Gao NY, Xia SJ, Tan CQ, Zhou SQ & Hu XH (2013) Degradation of the Antiepileptic Drug Carbamazepine Upon Different Uv-Based Advanced Oxidation Processes in Water. *Chemical Engineering Journal* 222:150-158.
- Diebold U (2003) Structure and Properties of TiO<sub>2</sub> Surfaces: A Brief Review. *Applied Physics a-Materials Science & Processing* 76(5):681-687.
- Doll TE & Frimmel FH (2004) Kinetic Study of Photocatalytic Degradation of Carbamazepine, Clofibric Acid, Iomeprol and Iopromide Assisted by Different TiO<sub>2</sub> Materials - Determination of Intermediates and Reaction Pathways. *Water Res.* 38:955-964.

- Doll TE & Frimmel FH (2005) Removal of Selected Persistent Organic Pollutants by Heterogeneous Photocatalysis in Water. *Catal. Today* 101(3-4):195-202.
- Donner E, Kosjek T, Qualmann S, Kusk KO, Heath E, Revitt DM, Ledin A & Andersen HR (2013) Ecotoxicity of Carbamazepine and Its Uv Photolysis Transformation Products. *Sci. Total Environ.* 443:870-876.
- Doré M (1989) *Chimie Des Oxydants Et Traitement Des Eaux*. Lavoisier. <http://books.google.fr/books?id=KCvWAAAACAAJ>
- Duchesne S (2012) Probabilités Et Statistiques De Base Note Du Cours Eau 103. (INRS -ETE).
- Environnement Canada (2013) *Caractérisation Et Charges Des Effluents Des Eaux Usées Municipales* Gouvernement du Canada, (Consulté le 20/09/2013)
- FDA - CDER (1998) *Guidance for Industry-Environmental Assessment of Human Drugs and Biologics Applications, Revision 1*. US FDA Center for Drug Evaluation and Research, Rockville
- Fent K, Weston AA & Caminada D (2006) Ecotoxicology of Human Pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology* 76(2):122-159.
- Fernandez-Ibanez P, Sichel C, Polo-Lopez MI, de Cara-Garcia M & Tello JC (2009) Photocatalytic Disinfection of Natural Well Water Contaminated by Fusarium Solani Using Tio2 Slurry in Solar Cpc Photo-Reactors. *Catal. Today* 144(1-2):62-68.
- Ferrari B, Mons R, Vollat B, Fraysse B, Paxeus N, Lo Giudice R, Pollio A & Garric J (2004) Environmental Risk Assessment of Six Human Pharmaceuticals: Are the Current Environmental Risk Assessment Procedures Sufficient for the Protection of the Aquatic Environment? *Environmental Toxicology and Chemistry* 23(5):1344-1354.
- Ferrari Bt, Paxéus N, Giudice RL, Pollio A & Garric J (2003) Ecotoxicological Impact of Pharmaceuticals Found in Treated Wastewaters: Study of Carbamazepine, Clofibrac Acid, and Diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety* 55(3):359-370.
- Fujihira M, Satoh Y & Osa T (1982) Heterogeneous Photocatalytic Reactions on Semiconductor-Materials .3. Effect of Ph and Cu<sup>2+</sup> Ions on the Photo-Fenton Type Reaction. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 55(3):666-671.
- Fujishima A, Rao TN & Tryk DA (2000) Titanium Dioxide Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 1(1):1-21.
- Furube A, Asahi T, Masuhara H, Yamashita H & Anpo M (2001) Direct Observation of a Picosecond Charge Separation Process in Photoexcited Platinum-Loaded Tio2 Particles by Femtosecond Diffuse Reflectance Spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.* 336(5-6):424-430.
- Gandhi VG, Mishra MK & Joshi PA (2012) A Study on Deactivation and Regeneration of Titanium Dioxide During Photocatalytic Degradation of Phthalic Acid. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 18(6):1902-1907.
- Garcia-Ac A, Segura PA, Viglino L, Fürtös A, Gagnon C, Prévost M & Sauvé S (2009) On-Line Solid-Phase Extraction of Large-Volume Injections Coupled to Liquid Chromatography-Tandem Mass Spectrometry for the Quantitation and Confirmation of 14 Selected Trace

- Organic Contaminants in Drinking and Surface Water. *Journal of Chromatography A* 1216(48):8518-8527.
- Gasser G, Rona M, Voloshenko A, Shelkov R, Lev O, Elhanany S, Lange FT, Scheurer M & Pankratov I (2011) Evaluation of Micropollutant Tracers. Ii. Carbamazepine Tracer for Wastewater Contamination from a Nearby Water Recharge System and from Non-Specific Sources. *Desalination* 273(2–3):398-404.
- Gaya UI & Abdullah AH (2008) Heterogeneous Photocatalytic Degradation of Organic Contaminants over Titanium Dioxide: A Review of Fundamentals, Progress and Problems. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 9(1):1-12.
- Gelover S, Gómez LA, Reyes K & Teresa Leal M (2006) A Practical Demonstration of Water Disinfection Using Tio<sub>2</sub> Films and Sunlight. *Water Research* 40(17):3274-3280.
- Gogate PR & Pandit AB (2004) A Review of Imperative Technologies for Wastewater Treatment I: Oxidation Technologies at Ambient Conditions. *Advances in Environmental Research* 8(3–4):501-551.
- Habibi MH, Hassanzadeh A & Mahdavi S (2005) The Effect of Operational Parameters on the Photocatalytic Degradation of Three Textile Azo Dyes in Aqueous Tio<sub>2</sub> Suspensions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 172(1):89-96.
- Hanaor DAH & Sorrell CC (2011) Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal of Materials Science* 46(4):855-874.
- Hawker DW & Connell DW (1988) Octanol Water Partition-Coefficients of Polychlorinated Biphenyl Congeners. *Environmental Science & Technology* 22(4):382-387.
- Heberer T (2002a) Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicology Letters* 131(1–2):5-17.
- Heberer T (2002b) Tracking Persistent Pharmaceutical Residues from Municipal Sewage to Drinking Water. *Journal of Hydrology* 266(3–4):175-189.
- Heberer T, Butz S & Stan HJ (1995) Analysis of Phenoxy-carboxylic Acids and Other Acidic Compounds in Tap, Ground, Surface and Sewage Water at the Low Ng/L Level. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 58(1-4):43-53.
- Hernando MD, Mezcuca M, Fernández-Alba AR & Barceló D (2006) Environmental Risk Assessment of Pharmaceutical Residues in Wastewater Effluents, Surface Waters and Sediments. *Talanta* 69(2):334-342.
- Herrmann J-M (1999) Heterogeneous Photocatalysis: Fundamentals and Applications to the Removal of Various Types of Aqueous Pollutants. *Catal. Today* 53(1):115-129.
- Herrmann J-M (2010) Photocatalysis Fundamentals Revisited to Avoid Several Misconceptions. *Applied Catalysis B: Environmental* 99(3–4):461-468.
- Hirsch R, Ternes T, Haberer K & Kratz K-L (1999) Occurrence of Antibiotics in the Aquatic Environment. *Sci. Total Environ.* 225(1–2):109-118.
- Hoffmann MR, Martin ST, Choi W & Bahnemann DW (1995) Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews* 95(1):69-96.



- Hu C, Yu JC, Hao Z & Wong PK (2003) Effects of Acidity and Inorganic Ions on the Photocatalytic Degradation of Different Azo Dyes. *Applied Catalysis B: Environmental* 46(1):35-47.
- Hu Q, Zhang C, Wang Z, Yan C, Mao K, Zhang X, Xiong Y & Zhu M (2008) Photodegradation of Methyl Tert-Butyl Ether (Mtbe) by Uv/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Uv/TiO<sub>2</sub>. *J. Hazard. Mater.* 154(1-3):795-803.
- Hua WY, Bennett ER, Maio X-S, Metcalfe CD & Letcher RJ (2006) Seasonality Effects on Pharmaceuticals and S-Triazine Herbicides in Wastewater Effluent and Surface Water from the Canadian Side of the Upper Detroit River. *Environmental Toxicology and Chemistry* 25(9):2356-2365.
- Hurum DC, Agrios AG, Gray KA, Rajh T & Thurnauer MC (2003) Explaining the Enhanced Photocatalytic Activity of Degussa P25 Mixed-Phase TiO<sub>2</sub> Using Epr. *The Journal of Physical Chemistry B* 107(19):4545-4549.
- Huschek G, Hansen PD, Maurer HH, Kregel D & Kayser A (2004) Environmental Risk Assessment of Medicinal Products for Human Use According to European Commission Recommendations. *Environmental Toxicology* 19(3):226-240.
- Im J-K, Cho I-H, Kim S-K & Zoh K-D (2012a) Optimization of Carbamazepine Removal in O<sub>3</sub>/Uv/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> System Using a Response Surface Methodology with Central Composite Design. *Desalination* 285(0):306-314.
- Im J-K, Son H-S, Kang Y-M & Zoh K-D (2012b) Carbamazepine Degradation by Photolysis and Titanium Dioxide Photocatalysis. *Water Environment Research* 84(7):554-561.
- IMS Health (2011) Total Unaudited and Audited Global Pharmaceutical Market by Region *Ims Health Market Prognosis*.
- Ishibashi K, Fujishima A, Watanabe T & Hashimoto K (2000) Quantum Yields of Active Oxidative Species Formed on TiO<sub>2</sub> Photocatalyst. *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* 134(1-2):139-142.
- Jelic A, Michael I, Achilleos A, Hapeshi E, Lambropoulou D, Perez S, Petrovic M, Fatta-Kassinos D & Barcelo D (2013) Transformation Products and Reaction Pathways of Carbamazepine During Photocatalytic and Sonophotocatalytic Treatment. *J. Hazard. Mater.* 263:177-186.
- Jiang Y, Li M, Guo C, An D, Xu J, Zhang Y & Xi B (2014) Distribution and Ecological Risk of Antibiotics in a Typical Effluent–Receiving River (Wangyang River) in North China. *Chemosphere* 112(0):267-274.
- Jiang YL, Liu HL, Wang QH & Jiang ZH (2006) Determination of Hydroxyl Radicals in TiO<sub>2</sub>/Ti Photoelectrocatalytic Oxidation System Using Fe(Phen)(3)(2+) Spectrophotometry. *Journal of Environmental Sciences-China* 18(1):158-161.
- Joglekar AM & May AT (1987) Product Excellence through Design of Experiments. *Cereal Foods World* 32(12):857.
- Jones OAH, Voulvoulis N & Lester JN (2002) Aquatic Environmental Assessment of the Top 25 English Prescription Pharmaceuticals. *Water Research* 36(20):5013-5022.

- Jos A, Repetto G, Rios JC, Hazen MJ, Molero ML, del Peso A, Salguero M, Fernández-Freire P, Pérez-Martín JM & Cameán A (2003) Ecotoxicological Evaluation of Carbamazepine Using Six Different Model Systems with Eighteen Endpoints. *Toxicology in Vitro* 17(5–6):525-532.
- Joss A, Zabczynski S, Göbel A, Hoffmann B, Löffler D, McArdell CS, Ternes TA, Thomsen A & Siegrist H (2006) Biological Degradation of Pharmaceuticals in Municipal Wastewater Treatment: Proposing a Classification Scheme. *Water Research* 40(8):1686-1696.
- Keith LH (1976) Recent Advances in Identification and Analysis of Organic Pollutants in Water. *Life Sciences* 19(11):1631-1635.
- Kerr BM, Thummel KE, Wurden CJ, Klein SM, Kroetz DL, Gonzalez FJ & Levy RH (1994) Human Liver Carbamazepine Metabolism - Role of Cyp3a4 and Cyp2c8 in 10,11-Epoxy Formation. *Biochemical Pharmacology* 47(11):1969-1979.
- Kim J-W, Jang H-S, Kim J-G, Ishibashi H, Hirano M, Nasu K, Ichikawa N, Takao Y, Shinohara R & Arizono K (2009) Occurrence of Pharmaceutical and Personal Care Products (Ppcps) in Surface Water from Mankyung River, South Korea. *Journal of Health Science* 55(2):249-258.
- Kim SD, Cho J, Kim IS, Vanderford BJ & Snyder SA (2007) Occurrence and Removal of Pharmaceuticals and Endocrine Disruptors in South Korean Surface, Drinking, and Waste Waters. *Water Research* 41(5):1013-1021.
- Kinney CA, Furlong ET, Zaugg SD, Burkhardt MR, Werner SL, Cahill JD & Jorgensen GR (2006) Survey of Organic Wastewater Contaminants in Biosolids Destined for Land Application†. *Environmental Science & Technology* 40(23):7207-7215.
- Klavarioti M, Mantzavinos D & Kassinos D (2009) Removal of Residual Pharmaceuticals from Aqueous Systems by Advanced Oxidation Processes. *Environment International* 35(2):402-417.
- Kleywegt S, Smyth S-A, Parrott J, Schaefer K, Lagacé E, Payne M, Topp E, Beck A, McLaughlin A & Ostapyk K (2007) *Produits Pharmaceutiques Et Produits D'hygiène Personnelle Dans L'environnement Canadien : Recherches Et Directives, Série De Rapports D'évaluation Scientifique De L'inre*. Environnement Canada. 61 p
- Kolpin DW, Furlong ET, Meyer MT, Thurman EM, Zaugg SD, Barber LB & Buxton HT (2002) Pharmaceuticals, Hormones, and Other Organic Wastewater Contaminants in U.S. Streams, 1999–2000: A National Reconnaissance. *Environmental Science & Technology* 36(6):1202-1211.
- Konstantinou IK & Albanis TA (2004) TiO<sub>2</sub>-Assisted Photocatalytic Degradation of Azo Dyes in Aqueous Solution: Kinetic and Mechanistic Investigations: A Review. *Applied Catalysis B: Environmental* 49(1):1-14.
- Kosma CI, Lambropoulou DA & Albanis TA (2014) Investigation of Ppcps in Wastewater Treatment Plants in Greece: Occurrence, Removal and Environmental Risk Assessment. *Sci. Total Environ.* 466–467(0):421-438.
- Kumar KV, Porkodi K & Rocha F (2008) Langmuir–Hinshelwood Kinetics – a Theoretical Study. *Catalysis Communications* 9(1):82-84.

- Kummerer K (2004) *Pharmaceuticals in the Environnement : Source, Fate, Effects and Risks*. Springer, Berlin
- Kümmerer K (2009) The Presence of Pharmaceuticals in the Environment Due to Human Use – Present Knowledge and Future Challenges. *Journal of Environmental Management* 90(8):2354-2366.
- Kuspis DA & Krenzelok EP (1996) What Happens to Expired Medications? A Survey of Community Medication Disposal. *Vet. Human Toxicol.* 38(1):48-49.
- Lam SW, Chiang K, Lim TM, Amal R & Low GKC (2005) Effect of Charge Trapping Species of Cupric Ions on the Photocatalytic Oxidation of Resorcinol. *Applied Catalysis B: Environmental* 55(2):123-132.
- Lam SW, Hermawan M, Coleman HM, Fisher K & Amal R (2007) The Role of Copper(II) Ions in the Photocatalytic Oxidation of 1,4-Dioxane. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 278(1–2):152-159.
- Lertratanangkoon K & Horning MG (1982) Metabolism of Carbamazepine. *Drug Metab Dispos* 10:1-10.
- Leung HW, Jin L, Wei S, Tsui MMP, Zhou BS, Jiao LP, Cheung PC, Chun YK, Murphy MB & Lam PKS (2013) Pharmaceuticals in Tap Water: Human Health Risk Assessment and Proposed Monitoring Framework in China. *Environmental Health Perspectives* 121(7):839-846.
- Li W, Nanaboina V, Zhou Q & Korshin GV (2012) Effects of Fenton Treatment on the Properties of Effluent Organic Matter and Their Relationships with the Degradation of Pharmaceuticals and Personal Care Products. *Water Research* 46(2):403-412.
- Lindqvist N, Tuhkanen T & Kronberg L (2005) Occurrence of Acidic Pharmaceuticals in Raw and Treated Sewages and in Receiving Waters. *Water Research* 39(11):2219-2228.
- Lissemore L, Hao C, Yang P, Sibley PK, Mabury S & Solomon KR (2006) An Exposure Assessment for Selected Pharmaceuticals within a Watershed in Southern Ontario. *Chemosphere* 64(5):717-729.
- Litter MI (1999) Heterogeneous Photocatalysis: Transition Metal Ions in Photocatalytic Systems. *Applied Catalysis B: Environmental* 23(2–3):89-114.
- Lyman WJ (1990) *Handbook of Chemical Property Estimation Methods: Environmental Behavior of Organic Compounds*. American Chemical Society, Washington, USA
- Mahamuni NN & Adewuyi YG (2010) Advanced Oxidation Processes (Aops) Involving Ultrasound for Waste Water Treatment: A Review with Emphasis on Cost Estimation. *Ultrasonics Sonochemistry* 17(6):990-1003.
- Malato S, Fernández-Ibáñez P, Maldonado MI, Blanco J & Gernjak W (2009) Decontamination and Disinfection of Water by Solar Photocatalysis: Recent Overview and Trends. *Catal. Today* 147(1):1-59.
- Martinez-Huitle CA, Quiroz MA, Cominellis C, Ferro S & De Battisti A (2004) Electrochemical Incineration of Chloranilic Acid Using Ti/Iro<sub>2</sub>, Pb/Pbo<sub>2</sub> and Si/Bdd Electrodes. *Electrochimica Acta* 50(4):949-956.

- Martinez C, Canle L M, Fernandez MI, Santaballa JA & Faria J (2011) Kinetics and Mechanism of Aqueous Degradation of Carbamazepine by Heterogeneous Photocatalysis Using Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, ZnO and Multi-Walled Carbon Nanotubes-Anatase Composites. *Applied Catalysis B-Environmental* 102(3-4):563-571.
- Masson R (2012) *Matériaux Photocatalytiques Structurés À Base De Mousses Alvéolaires De Béta-Sic : Applications Au Traitement De L'air*. Thèse (Université de Strasbourg).
- MDDELCC (2012) *La Qualité De L'eau : Des Usages Récréatifs Sous Surveillance*. Gouvernement du Québec, (Consulté le 2014-07-10)
- MDDELCC (Suivi 2008-2009) Résultats Préliminaires Du Suivi De Produits Pharmaceutiques, D'hormones Et D'autres Substances Caractéristiques Des Eaux Usées (2008-2009).
- Metcalf CD, Koenig BG, Bennie DT, Servos M, Ternes TA & Hirsch R (2003) Occurrence of Neutral and Acidic Drugs in the Effluents of Canadian Sewage Treatment Plants. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(12):2872-2880.
- Metcalf CD, Miao, X.-S., Koenig, B. G. and Struger, J. (2003) Distribution of Acidic and Neutral Drugs in Surface Waters near Sewage Treatment Plants in the Lower Great Lakes, Canada. *Environmental Toxicology and Chemistry* 22(2281-2289).
- Miao XS, Yang JJ & Metcalfe CD (2005) Carbamazepine and Its Metabolites in Wastewater and in Biosolids in a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Environmental Science & Technology* 39(19):7469-7475.
- Millet M (1992a) L'oxygène Et Les Radicaux Libres (1re Partie). *Bios* (23): 67-70.
- Millet M (1992b) L'oxygène Et Les Radicaux Libres (2ème Partie). *Bios* (23):45-50.
- Mills A, Davies RH & Worsley D (1993) Water Purification by Semiconductor Photocatalysis. *Chem. Soc. Rev.* 22(6):417-425.
- Mohapatra DP, Brar SK, Tyagi RD, Picard P & Surampalli RY (2013) A Comparative Study of Ultrasonication, Fenton's Oxidation and Ferro-Sonication Treatment for Degradation of Carbamazepine from Wastewater and Toxicity Test by Yeast Estrogen Screen (Yes) Assay. *Sci. Total Environ.* 447(0):280-285.
- Mohapatra DP, Brar SK, Tyagi RD, Picard P & Surampalli RY (2014) Analysis and Advanced Oxidation Treatment of a Persistent Pharmaceutical Compound in Wastewater and Wastewater Sludge-Carbamazepine. *Sci. Total Environ.* 470-471(0):58-75.
- Motegh M, Cen J, Appel PW, van Ommen JR & Kreutzer MT (2012) Photocatalytic-Reactor Efficiencies and Simplified Expressions to Assess Their Relevance in Kinetic Experiments. *Chemical Engineering Journal* 207-208(0):607-615.
- Muff J, Bennedsen LR & Sogaard EG (2011) Study of Electrochemical Bleaching of P-Nitrosodimethylaniline and Its Role as Hydroxyl Radical Probe Compound. *Journal of Applied Electrochemistry* 41(5):599-607.
- Myers R. H and Montgomery DC (2002) *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments*. New York, Wiley

- Myers RH, Montgomery DC & Anderson-Cook CM (2009) *Response Surface Methodology: Process and Product Optimization Using Designed Experiments* John Wiley, Hoboken, New Jersey, 3rd (Consulté e Date Accessed)
- Nakada N, Kiri K, Shinohara H, Harada A, Kuroda K, Takizawa S & Takada H (2008) Evaluation of Pharmaceuticals and Personal Care Products as Water-Soluble Molecular Markers of Sewage. *Environmental Science & Technology* 42(17):6347-6353.
- Nakada N, Tanishima T, Shinohara H, Kiri K & Takada H (2006) Pharmaceutical Chemicals and Endocrine Disrupters in Municipal Wastewater in Tokyo and Their Removal During Activated Sludge Treatment. *Water Research* 40(17):3297-3303.
- Ohtani B, Ogawa Y & Nishimoto S-i (1997) Photocatalytic Activity of Amorphous–Anatase Mixture of Titanium(IV) Oxide Particles Suspended in Aqueous Solutions. *The Journal of Physical Chemistry B* 101(19):3746-3752.
- Ohtani B, Prieto-Mahaney OO, Li D & Abe R (2010) What Is Degussa (Evonik) P25? Crystalline Composition Analysis, Reconstruction from Isolated Pure Particles and Photocatalytic Activity Test. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 216(2–3):179-182.
- Palmer PM, Wilson LR, O'Keefe P, Sheridan R, King T & Chen C-Y (2008) Sources of Pharmaceutical Pollution in the New York City Watershed. *Sci. Total Environ.* 394(1):90-102.
- Pareek V, Chong S, Tadó M & Adesina AA (2008) Light Intensity Distribution in Heterogenous Photocatalytic Reactors. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering* 3(2):171-201.
- Pereira VJ, Linden KG & Weinberg HS (2007) Evaluation of Uv Irradiation for Photolytic and Oxidative Degradation of Pharmaceutical Compounds in Water. *Water Research* 41(19):4413-4423.
- Pozzo RL, Baltanás MA & Cassano AE (1997) Supported Titanium Oxide as Photocatalyst in Water Decontamination: State of the Art. *Catal. Today* 39(3):219-231.
- Prieto-Rodríguez L, Miralles-Cuevas S, Oller I, Agüera A, Puma GL & Malato S (2012) Treatment of Emerging Contaminants in Wastewater Treatment Plants (Wwtp) Effluents by Solar Photocatalysis Using Low Tio<sub>2</sub> Concentrations. *J. Hazard. Mater.* 211–212(0):131-137.
- Qourzal S, Tamimi M, Assabbane A & Ait-Ichou Y (2007) Influence De Certains Ions Inorganiques, De L'éthanol Et Du Peroxyde D'hydrogène Sur La Photominéralisation Du B-Naphtol En Présence De Tio<sub>2</sub>. *Comptes Rendus Chimie* 10(12):1187-1194.
- Radjenović J, Petrović M & Barceló D (2009) Fate and Distribution of Pharmaceuticals in Wastewater and Sewage Sludge of the Conventional Activated Sludge (Cas) and Advanced Membrane Bioreactor (Mbr) Treatment. *Water Research* 43(3):831-841.
- Reith DM, Appleton DB, Hooper W & Eadie MJ (2000) The Effect of Body Size on the Metabolic Clearance of Carbamazepine. *Biopharmaceutics & Drug Disposition* 21(3):103-111.
- Richardson SD & Ternes TA (2011) Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues. *Analytical Chemistry* 83(12):4614-4648.

- Rincón A-G & Pulgarin C (2004) Effect of Ph, Inorganic Ions, Organic Matter and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on E. Coli K12 Photocatalytic Inactivation by TiO<sub>2</sub>: Implications in Solar Water Disinfection. *Applied Catalysis B: Environmental* 51(4):283-302.
- Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G & Ocampo-Pérez R (2013) Pharmaceuticals as Emerging Contaminants and Their Removal from Water. A Review. *Chemosphere* 93(7):1268-1287.
- Rizzo L, Meric S, Guida M, Kassinos D & Belgiorno V (2009) Heterogenous Photocatalytic Degradation Kinetics and Detoxification of an Urban Wastewater Treatment Plant Effluent Contaminated with Pharmaceuticals. *Water Research* 43(16):4070-4078.
- Roberts PH & Thomas KV (2006) The Occurrence of Selected Pharmaceuticals in Wastewater Effluent and Surface Waters of the Lower Tyne Catchment. *Sci. Total Environ.* 356(1-3):143-153.
- Rosal R, Rodríguez A, Perdigón-Melón JA, Petre A, García-Calvo E, Gómez MJ, Agüera A & Fernández-Alba AR (2010) Occurrence of Emerging Pollutants in Urban Wastewater and Their Removal through Biological Treatment Followed by Ozonation. *Water Research* 44(2):578-588.
- Ryu J & Choi W (2007) Substrate-Specific Photocatalytic Activities of TiO<sub>2</sub> and Multiactivity Test for Water Treatment Application. *Environmental Science & Technology* 42(1):294-300.
- Sagawe G, Satuf MaL, Brandi RJ, Muschner JP, Federer C, Alfano OM, Bahnemann D & Cassano AE (2010) Analysis of Photocatalytic Reactors Employing the Photonic Efficiency and the Removal Efficiency Parameters: Degradation of Radiation Absorbing and Nonabsorbing Pollutants. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49(15):6898-6908.
- Santé Canada (2014) *Drogues Et Produits De Soins Personnels*. <http://www.hc-sc.gc.ca/ewh-semt/contaminants/person/index-fra.php> (Consulté le 21-06-2014 )
- Saquib M & Muneer M (2003) TiO<sub>2</sub>-Mediated Photocatalytic Degradation of a Triphenylmethane Dye (Gentian Violet), in Aqueous Suspensions. *Dyes and Pigments* 56(1):37-49.
- Sawyer CN & McCarty PL (1967) *Chemistry for Sanitary Engineers*. McGraw-Hill, Toronto. 299 p
- Segura PA, MacLeod SL, Lemoine P, Sauvé S & Gagnon C (2011) Quantification of Carbamazepine and Atrazine and Screening of Suspect Organic Contaminants in Surface and Drinking Waters. *Chemosphere* 84(8):1085-1094.
- Selvam K, Muruganandham M, Muthuvel I & Swaminathan M (2007) The Influence of Inorganic Oxidants and Metal Ions on Semiconductor Sensitized Photodegradation of 4-Fluorophenol. *Chemical Engineering Journal* 128(1):51-57.
- Serpone N (1997) Relative Photonic Efficiencies and Quantum Yields in Heterogeneous Photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 104(1-3):1-12.

- Shinohara R, Kido A, Okamoto Y & Takeshita R (1983) Determination of Trace Azaarenes in Water by Gas-Chromatography and Gas-Chromatography Mass-Spectrometry. *Journal of Chromatography* 256(1):81-91.
- Shirazi E, Torabian A & Nabi-Bidhendi G (2013) Carbamazepine Removal from Groundwater: Effectiveness of the Tio<sub>2</sub>/Uv, Nanoparticulate Zero-Valent Iron, and Fenton (Nzvi/H<sub>2</sub>o<sub>2</sub>) Processes. *CLEAN – Soil, Air, Water* 41(11):1062-1072.
- Sin JC, Lam SM, Mohamed AR & Lee KT (2012) Degrading Endocrine Disrupting Chemicals from Wastewater by Tio<sub>2</sub> Photocatalysis: A Review. *Int. J. Photoenergy* 10.1155/2012/185159.
- Snyder SA, Adham S, Redding AM, Cannon FS, DeCarolis J, Oppenheimer J, Wert EC & Yoon Y (2007) Role of Membranes and Activated Carbon in the Removal of Endocrine Disruptors and Pharmaceuticals. *Desalination* 202(1-3):156-181.
- Sosiak A & Hebben T (2005) A Preliminary Survey of Pharmaceuticals and Endocrine Disrupting Compounds in Treated Municipal Wastewaters and Receiving Rivers of Alberta. (Alberta Environment), p 52 p.
- Spengler P, Körner W & Metzger JW (2001) Substances with Estrogenic Activity in Effluents of Sewage Treatment Plants in Southwestern Germany. 1. Chemical Analysis. *Environmental Toxicology and Chemistry* 20(10):2133-2141.
- Spongberg AL, Witter JD, Acuña J, Vargas J, Murillo M, Umaña G, Gómez E & Perez G (2011) Reconnaissance of Selected Ppcp Compounds in Costa Rican Surface Waters. *Water Research* 45(20):6709-6717.
- Stafford U, Gray KA, Kamat PV & Varma A (1993) An Insitu Diffuse Reflectance Ftir Investigation of Photocatalytic Degradation of 4-Chlorophenol on a Tio<sub>2</sub> Powder Surface. *Chem. Phys. Lett.* 205(1):55-61.
- Stamatis NK & Konstantinou IK (2013) Occurrence and Removal of Emerging Pharmaceutical, Personal Care Compounds and Caffeine Tracer in Municipal Sewage Treatment Plant in Western Greece. *Journal of Environmental Science and Health Part B-Pesticides Food Contaminants and Agricultural Wastes* 48(9):800-813.
- Stat-Ease Inc. (2005) Dx7- Help. (Stat-Ease Inc. - Design Expert 7 Minneapolis).
- Stumpf M, Ternes TA, Wilken R-D, Silvana Vianna R & Baumann W (1999) Polar Drug Residues in Sewage and Natural Waters in the State of Rio De Janeiro, Brazil. *Sci. Total Environ.* 225(1-2):135-141.
- Su R, Bechstein R, Sø L, Vang RT, Sillassen M, Esbjörnsson B, Palmqvist A & Besenbacher F (2011) How the Anatase-to-Rutile Ratio Influences the Photoreactivity of Tio<sub>2</sub>. *The Journal of Physical Chemistry C* 115(49):24287-24292.
- Sun Y, Huang H, Sun Y, Wang C, Shi XL, Hu HY, Kameya T & Fujie K (2014) Occurrence of Estrogenic Endocrine Disrupting Chemicals Concern in Sewage Plant Effluent. *Frontiers of Environmental Science & Engineering* 8(1):18-26.
- Suslick KS & Hammerton DA (1986) The Site of Sonochemical Reactions. *Ieee Transactions on Ultrasonics Ferroelectrics and Frequency Control* 33(2):143-147.

- Ternes TA (1998) Occurrence of Drugs in German Sewage Treatment Plants and Rivers. *Water Research* 32(11):3245-3260.
- Ternes TA, Herrmann N, Bonerz M, Knacker T, Siegrist H & Joss A (2004a) A Rapid Method to Measure the Solid–Water Distribution Coefficient (K<sub>d</sub>) for Pharmaceuticals and Musk Fragrances in Sewage Sludge. *Water Research* 38(19):4075-4084.
- Ternes TA, Joss A & Siegrist H (2004b) Scrutinizing Pharmaceuticals and Personal Care Products in Wastewater Treatment. *Environmental Science & Technology* 38(20):392A-399A.
- Tong AYC, Braund R, Warren DS & Peake BM (2012) TiO<sub>2</sub>-Assisted Photodegradation of Pharmaceuticals - a Review. *Cent. Eur. J. Chem* 10(4):989-1027.
- Turchi CS & Ollis DF (1990) Photocatalytic Degradation of Organic Water Contaminants: Mechanisms Involving Hydroxyl Radical Attack. *Journal of Catalysis* 122(1):178-192.
- Union Européenne (2004) Assessment of Technologies for the Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Sewage and Drinking Water Facilities to Improve the Indirect Potable Water Reuse -Poseidon.61.
- Union Européenne (2008) *Knappe (Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environnemental Waters)*. 43 p
- Verbruggen SW, Tytgat T, Van Passel S, Martens JA & Lenaerts S (2014) Cost-Effectiveness Analysis to Assess Commercial TiO<sub>2</sub> Photocatalysts for Acetaldehyde Degradation in Air. *Chemical Papers* 68(9):1273-1278.
- Verlicchi P, Al Aukidy M & Zambello E (2012) Occurrence of Pharmaceutical Compounds in Urban Wastewater: Removal, Mass Load and Environmental Risk after a Secondary Treatment—a Review. *Sci. Total Environ.* 429(0):123-155.
- Ville de Lévis (2013) *Rapport D'analyses. Station D'épuration Et Postes De Pompage - Secteur Chaudière Ouest*
- Vinodgopal K & Kamat PV (1992) Photochemistry on Surfaces - Photodegradation of 1,3-Diphenylisobenzofuran over Metal-Oxide Particles. *Journal of Physical Chemistry* 96(12):5053-5059.
- Vogna D, Marotta R, Andreozzi R, Napolitano A & d'Ischia M (2004) Kinetic and Chemical Assessment of the Uv/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Treatment of Antiepileptic Drug Carbamazepine. *Chemosphere* 54(4):497-505.
- Walling C (1975) Fenton's Reagent Revisited. *Accounts of Chemical Research* 8(4):125-131.
- Wang K-H, Hsieh Y-H, Chou M-Y & Chang C-Y (1999a) Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B: Environmental* 21(1):1-8.
- Wang KH, Hsieh YH, Chou MY & Chang CY (1999b) Photocatalytic Degradation of 2-Chloro and 2-Nitrophenol by Titanium Dioxide Suspensions in Aqueous Solution. *Applied Catalysis B-Environmental* 21(1):1-8.



- Watkinson AJ, Murby EJ, Kolpin DW & Costanzo SD (2009) The Occurrence of Antibiotics in an Urban Watershed: From Wastewater to Drinking Water. *Sci. Total Environ.* 407(8):2711-2723.
- World Health Organization (2013) *Pharmaceuticals in Drinking Water*. 52 p
- Xiong L, Sun W, Yang Y, Chen C & Ni J (2011) Heterogeneous Photocatalysis of Methylene Blue over Titanate Nanotubes: Effect of Adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 356(1):211-216.
- Yang L & Liu Z (2007) Study on Light Intensity in the Process of Photocatalytic Degradation of Indoor Gaseous Formaldehyde for Saving Energy. *Energy Conversion and Management* 48(3):882-889.
- Yasojima M, Nakada N, Komori K, Suzuki Y & Tanaka H (2006) Occurrence of Levofloxacin, Clarithromycin and Azithromycin in Wastewater Treatment Plant in Japan. *Water Sci. Technol.* 53(11):227-233.
- Yoneyama H (1993) Electrochemical Aspects of Light-Induced Heterogeneous Reactions on Semiconductors. *Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.* 18(1):69-111.
- Yu JC, Yu JG, Ho WK, Jiang ZT & Zhang LZ (2002) Effects of F- Doping on the Photocatalytic Activity and Microstructures of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> Powders. *Chemistry of Materials* 14(9):3808-3816.
- Zaviska F (2012) *Modélisation Du Traitement De Micropolluants Organiques Par Oxydation Electrochimique*. (Université du Québec - Institut National de la Recherche Scientifique ). 400 p
- Zaviska F DP, Mercier G, Blais JF (2009) Procédés D'oxydation Avancée Dans Le Traitement Des Eaux Et Des Effluents Industriels: Application À La Dégradation Des Polluants Réfractaires. *Revue des sciences de l'eau* 22(4):535-564.
- Zaviska F, Drogui P, Blais J, Mercier G & De La Rochebrochard d'Auzay S (2013) Electrochemical Oxidation of Chlortetracycline Using and Anode Electrodes: Application of Experimental Design Methodology. *Journal of Environmental Engineering* 139(6):810-821.
- Zhang Y & Geißen S-U (2010) Prediction of Carbamazepine in Sewage Treatment Plant Effluents and Its Implications for Control Strategies of Pharmaceutical Aquatic Contamination. *Chemosphere* 80(11):1345-1352.
- Zhang Y, Geißen S-U & Gal C (2008) Carbamazepine and Diclofenac: Removal in Wastewater Treatment Plants and Occurrence in Water Bodies. *Chemosphere* 73(8):1151-1161.
- Zuccato E, Castiglioni S, Bagnati R, Melis M & Fanelli R (2010) Source, Occurrence and Fate of Antibiotics in the Italian Aquatic Environment. *J. Hazard. Mater.* 179(1-3):1042-1048.



## ANNEXE A: COMPARAISON DE LA PHOTOCATALYSE, DE L'ADSORPTION ET DE LA PHOTOLYSE EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE CUIVRE

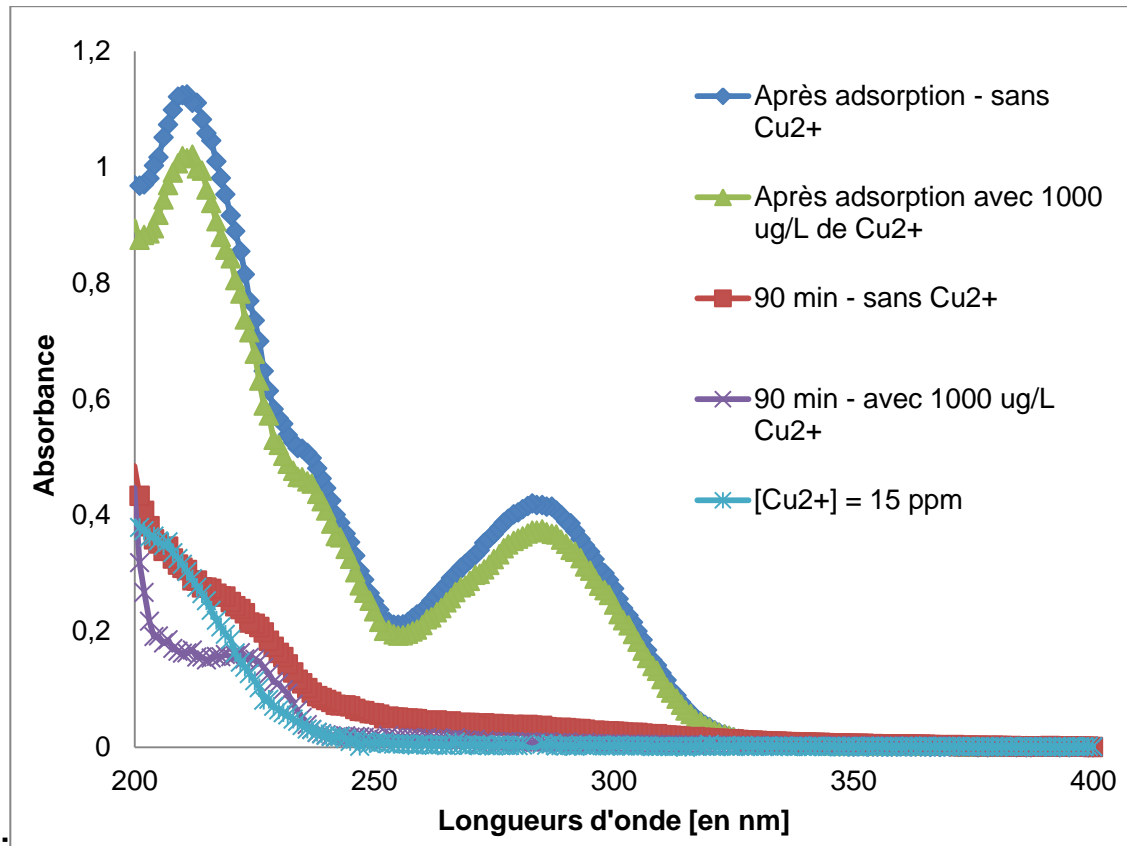


Figure 65 : Comparaison des spectres d'absorption de dégradation photocatalytique en présence et en absence de cuivre (à 0 min après l'adsorption et à 90 min d'irradiation)

Cette figure ne permet pas de mettre en évidence une complexation entre la CBZ et le cuivre. En effet, aucune apparition de pics d'absorption ni de changements n'a été observée. La figure 65 met aussi en évidence le spectre d'une solution de cuivre dans l'eau distillée, à une concentration de 1500  $\mu\text{g/L}$ . L'analyse de cette courbe permet d'observer que ce spectre d'absorbance ne présente pas de pic caractéristique.

## ANNEXE B : COMPARAISON DES SCANS MOYENS DU MS POUR L'ÉTABLISSEMENT DES SOUS-PRODUITS

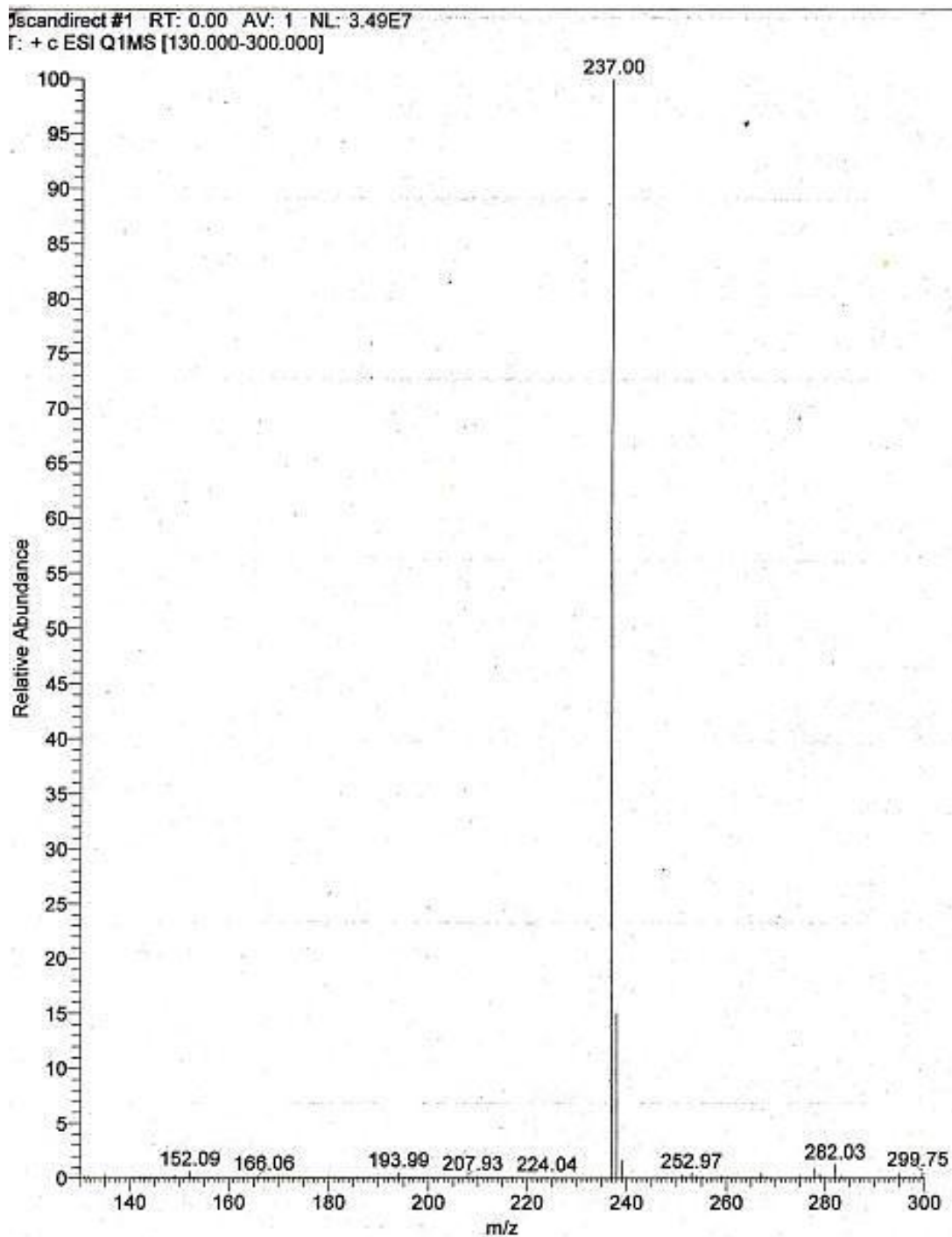


Figure 66 : Scan moyen du chromatographe de masses (MS) (échantillon à 0 min)

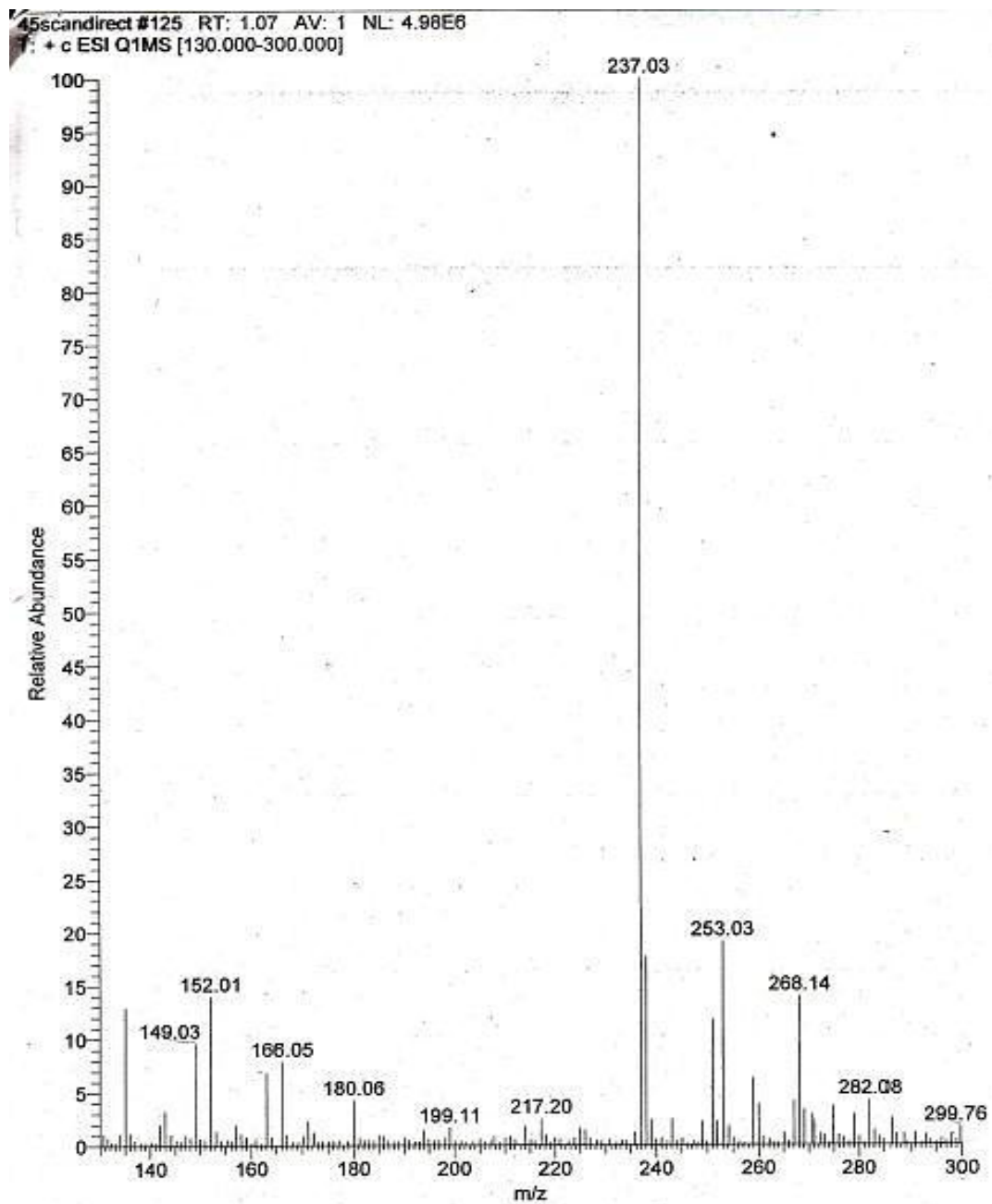


Figure 67 : Scan moyen du chromatographe de masses (MS) (échantillon à 45 min)

10scandirectREP #1 RT: 0.00 AV: 1 NL: 2.18E6  
: + c ESI Q1MS [130.000-300.000]

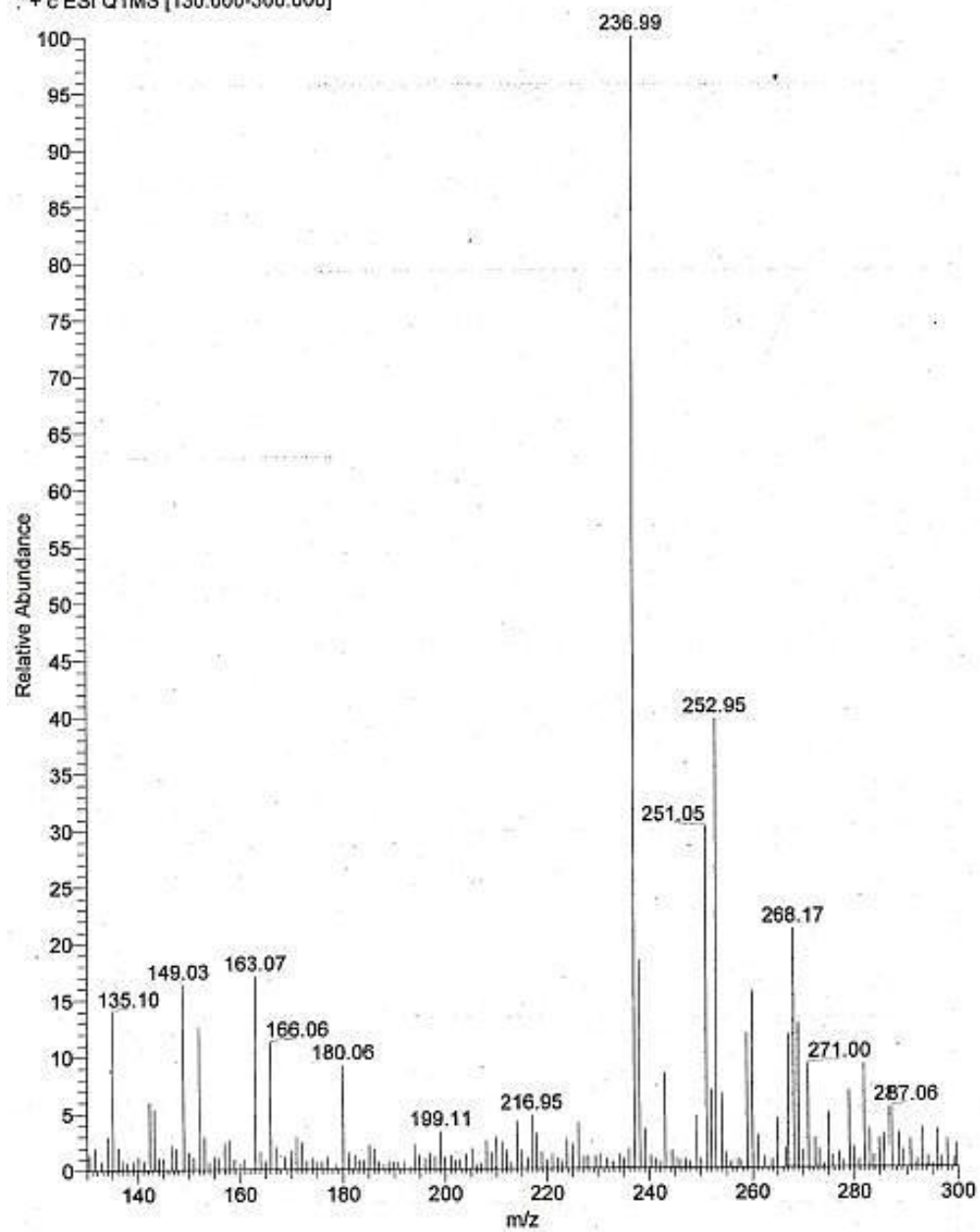


Figure 68 : Scan moyen du chromatographe de masses (MS) (échantillon à 90 min)