

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés



THESE

Présenté pour l'obtention du **grade de DOCTEUR EN SCIENCES**

En: GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Energétiques des Procédés

Par: OUNNARAmel

Sujet

**TRAITEMENT DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES PAR
COUPLAGE DES PROCEDES D'ADSORPTION SUR CHARBON
ACTIF ET DE PHOTOCATALYSE TiO_2/UV**

Soutenue publiquement, le 04/02/2017, devant le jury composé de :

Mme. BENMAILI Aicha	Professeur à l'USTHB	Présidente
Mme. BENTAHAR Fatiha	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mr. BOUZAZA Abdelkrim	MCA à l'ENSC de Rennes	Co-Directeur de thèse
Mme. BOUMEHDI-TOUMI Leila	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme. MOHELLEBI Faroudja	Professeur à l'ENP	Examinatrice
Mr. HANINI Salah	Professeur à l'U. Médéa	Examineur

ملخص

يهدف هذا العمل الحالي إلى دراسة وفهم المعايير الأساسية التي تحكم عمليات الامتزاز على الكربون المنشط و التحفيز الضوئي غير المتجانس، بشكل منفصل ومقترن، من أجل إزالة المضادات الحيوية نوع ماکرولايد (سبيراميسين وتايلوسين) الموجودة في المياه. وقد أجريت التجارب في وضعيتين: Batch مع محفز/مازة معلق و إعادة تدوير مع محفز/مازة معتمد. دراسة التقنيات (بشكل منفصل أو مقترن) على الوسائط المعتمدة تطلبت تصميم مفاعل أنبوبي، حيث أظهرت الدراسة الهيدروديناميكية أن طبيعة تدفق السائل مماثلة ل 4 أو 5 مفاعلات مثيرة على التسلسل (أي ما يعادل المفاعل المكبس). يخضع امتزاز المضادات الحيوية على الكربون المنشط لنموذج (Langmuir). الإبقاء على الجزيئات عن طريق الامتزاز وحدها تقدر ب 30٪، مما يدل على ضرورة الاقتران بالتحفيز ضوئي.

أدت الدراسة المعيارية للتحفيز الضوئي في وضعية (Batch) إلى تحسين الظروف العملية في كل من المفاعلين مع محفز معلق (تركيزات أولية منخفضة، 1 غ/ل TiO_2 ، إثارة متوسطة و أقصى اشعاع فوتوني). حركيات التفكك تتبع نموذج Langmuir-Hinshelwood.

أظهر المفاعل الأنبوبي المنجز نسبة مرضية من التفكك (حوالي 90٪)، استهلاك منخفض للطاقة وفعالية جيدة للعمليات المتكررة عن طريق إعادة استخدام نفس المحفز المعتمد لإزالة الماکروليدات في الماء. تم التحقق من كفاءة اقتران عملية التحفيز الضوئي TiO_2/UV و عملية الامتزاز على الكربون المنشط عن طريق المفاعل المنجز. هناك نقص في التأزر بين الامتزاز و التحفيز الضوئي مقترنان. من ناحية أخرى، لوحظ تحسن في معدلات التمدن في حالة تركيزات عالية للملوث. التمدن ليس كاملاً بسبب تعقيد الجزيئات المدروسة (كتلة مولية عالية و تركيب كيميائي معقد). مع ذلك، أظهرت تحاليل LC/MS/MS، DBO_5 ، و OCD أن المنتجات الجانبية المشكلة في نهاية التفاعل قابلة للتحلل البيولوجي. هناك حاجة إلى إجراء مزيد من التحقيقات في العمل المستقبلي لتحديد طبيعتها و اقتراح آلية التفاعل أثناء تقنية التفكك.

الكلمات المفتاحية: التحفيز الضوئي، الامتزاز، الكربون المنشط، TiO_2 ، وسط معتمد، مفاعل أنبوبي، المضادات الحيوية نوع ماکرولايد، معالجة المياه.

RESUME

Ce travail présenté a pour objectif d'étudier et de comprendre les paramètres clés qui régissent les procédés d'adsorption sur charbon actif et de photocatalyse hétérogène, séparément et combinés, pour l'élimination des antibiotiques macrolides (spiramycine et tylosine) présents dans l'eau. Les expériences ont été effectuées suivant deux modes : en batch avec catalyseur/adsorbant en suspension et en recirculation avec catalyseur/adsorbant supporté. L'étude des procédés (séparément ou combinés) sur média supporté a nécessité la conception d'un réacteur tubulaire, dont l'étude hydrodynamique a montré que la nature de l'écoulement du liquide s'apparente à celui d'au moins 4 ou 5 réacteurs agités en série (équivalent au réacteur piston). L'adsorption des antibiotiques sur charbon actif est régit par le modèle de Langmuir. La rétention des molécules par adsorption seule est estimée à 30%, montrant la nécessité du couplage à la photocatalyse. L'étude paramétrique de la photocatalyse en mode batch a conduit à optimiser les conditions opératoires dans les deux réacteurs avec catalyseur en suspension (faibles concentrations initiales, 1g/L de TiO_2 , agitation moyenne et flux photonique maximal). Les cinétiques de dégradation suivent le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Le réacteur tubulaire développé a montré un taux de dégradation satisfaisant (environ 90%), une faible consommation énergétique et une bonne performance d'opérations répétitive en réutilisant le même catalyseur supporté pour l'élimination des macrolides dans l'eau. L'efficacité du couplage du procédé de photocatalyse TiO_2/UV et du procédé d'adsorption sur charbon actif a été vérifiée en utilisant le réacteur conçu. Il y a un manque de synergie entre l'adsorption et la photocatalyse étant combinées. Par contre, dans le cas des fortes concentrations, une amélioration du taux de minéralisation a été observée. Néanmoins la minéralisation n'est pas totale vu la complexité des molécules étudiées (forte charge molaire et structure chimique complexe). Cependant, les analyses LC/MS/MS, DBO_5 et DCO ont montré que les sous-produits formés en fin de réaction photocatalytique sont biodégradables. Une investigation plus poussée est nécessaire dans de prochains travaux afin de déterminer leur nature et proposer un mécanisme réactionnel lors du procédé d'élimination.

Mots clés: Photocatalyse, adsorption, charbon actif, TiO_2 , réacteur tubulaire, média supporté, antibiotiques macrolides, traitement des eaux.

ABSTRACT

The aim of this work is to study and understand the key parameters governing the activated carbon adsorption and heterogeneous photocatalysis processes separately and combined for the removal of macrolide antibiotics (spiramycin and tylosin) in water. The experiments were carried out following two modes: batch with catalyst/adsorbent suspension and recirculation with immobilized catalyst/adsorbent. The study of processes (separately or combined) on supported media required the design of a new tubular reactor, where the hydrodynamic study showed that the liquid flow nature is similar to that of at least 4 or 5 stirred reactors in series (equivalent to plug reactor). The adsorption of antibiotics on activated carbon is governed by the Langmuir model. Retention of molecules by only adsorption is estimated to be 30%. This result leads to the necessity for coupling adsorption to photocatalysis. Parametric study of photocatalysis in batch mode led to optimization of the operating conditions using the two slurry reactors with PC500 catalyst (low initial concentrations, 1 g/L of TiO_2 , average agitation and maximum UV-light intensity). Degradation kinetics follows as well the Langmuir-Hinshelwood model. The developed tubular reactor showed a satisfactory degradation rate (about 90%), low energy consumption and good repeat performance by reusing the same supported catalyst for the removal of macrolides from the water. Coupling efficiency of the TiO_2 /UV photocatalysis and the activated carbon adsorption processes was verified using the designed reactor. There is a lack of synergy between adsorption and photocatalysis when combined. Otherwise, an improvement in the mineralization rate of high concentrations was observed. Nevertheless, mineralization is not complete because of the complexity of the studied molecules (high molar loading and complex chemical structure). However, the LC/MS/MS, BOD_5 and COD analyzes showed that the formed by-products are biodegradable. Further investigation is required in future work to determine their nature and propose a reaction mechanism during the elimination process.

Keywords: Photocatalysis, adsorption, activated carbon, TiO_2 , tubular reactor, immobilized media, macrolide antibiotics, water treatment.