

## Summary of doctorate thesis project

The presence and accumulation of pharmaceutical pollutants in natural waters are an emerging source of pollution leading to the disruption of ecosystems and a low reproduction of aquatic species such as fish. This study focuses on the application of advanced oxidation processes for the treatment of water contaminated by these persistent pollutants, this work includes the design and characterization of a new helical photochemical reactor with a double coil used for the liquid effluents treatment containing recalcitrant organic pollutants. An application study on the pharmaceutical pollutants photodegradation was conducted. The main objectives of this research are the characterization of the new reactor by hydrodynamic study and its use in the degradation kinetics of pharmaceutical pollutants such as (tylosin and spiramycin) by using different catalysts.

The degradation of polluted water by tylosin and spiramycin was performed by a heterogeneous photocatalytic process in the presence of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  as catalysts under artificial U.V. radiation. The treatment was influenced by many factors such as the solution flow rate, the pollutant concentration and the catalyst concentration. The best results were obtained by using a rate of 3.787 mL/s and a catalyst concentration of 0.05 g/L was sufficient for complete degradation of tylosin in less than 60 minutes. The rate constant for the elimination of two pollutants has increased more rapidly when lowering the initial pollutant concentration. They range from  $0.023 \text{ min}^{-1}$  for 30 mg/L and  $0.135 \text{ min}^{-1}$  for 5 mg/L tylosin. The reaction kinetics follows a pseudo-first order. Tylosin was quickly destroyed after 25 minutes by using 0.1g/L, this represents a removal rate of 99%. A mixture of  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZnO}$  delays the degradation kinetics of the tylosin. The concentration ratios equal to 0.025/0.025 and 0.025/0.075 of catalysts  $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$  gave the best initial degradation rate. The results showed that the photodegradation kinetics of spiramycin was more effective for values closer to the free pH (6.5 to 6.9). Increasing the initial concentration of the pollutant have an inhibitory effect on photodegradation. The amount of catalyst  $\text{TiO}_2$  or  $\text{ZnO}$  increases the degradation rate of spiramycin.

**Keywords:** Advanced Oxidation Processes, photocatalysis, water treatment, pharmaceutical pollutants, tylosin, spiramycin,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , ultraviolet light.

## ملخص

التلوث الناشئ من وجود الملوثات الدوائية و تراكم ها في المياه الطبيعية يؤدي إلى خلل في النظام البيئي وعرقلة تكاثر الكائنات المائية مثل الأسماك. تتمحور هذه الدراسة حول تطبيق عملية الأكسدة المتقدمة لمعالجة المياه الملوثة من قبل هذه الملوثات الثابتة. يهدف هذا العمل الى تصميم مفاعل ضوئي كيميائي ذات لفائف حلزونية مزدوجة. يستخدم هذا المفاعل لعلاج النفايات السائلة التي تحتوي على ملوثات عضوية صعبة التحلل بيولوجيا . تم اجراء دراسة تطبيقية على التحلل الضوئي للملوثات الصيدلانية . الأهداف الرئيسية للبحث ه ي تصنيف المفاعل من خلال الدراسة الهيدروديناميكية للمفاعل و دراسة حركية تحلل الملوثات الدوائية (تايلوزين و سبيراميسين) باستخدام المحفزات المختلفة .

تم تطهير المياه الملوثة بتايلوزين و سبيراميسين من خلال عملية التحفيز الضوئي غير المتجانسة بوجود محفز أكسيد التيتان  $TiO_2$  و أكسيد الزنك  $ZnO$  تحت الأشعة فوق البنفسجية الاصطناعية . هناك العديد من العوامل المؤثرة في تركيز المحفز. تم الحصول على أفضل النتائج بتحلل كامل ليتايلوزين في أقل من 60 دقيقة بسرعة تدفق تعادل 3,787 مل / ثانية و تركيز المحفز يعادل 0,05 جرام / لتر . معدل ثابت سرعة التحلل للملوثين زاد بسرعة أكبر عند انخفاض التركيز الأولي للملوثين و يتراوح بين  $0,023 \text{ د}^{-1}$  من اجل 30 ملغ / لتر و  $0,135 \text{ د}^{-1}$  من اجل 5 ملغ/لتر من التايلوزين . تم انحلال التايلوزين بمعدل إزالة 99% بعد 25 دقيقة بتركيز يساوي 0,1 جرام/لتر ..الهزيج من المحفز أكسيد الزنك و  $TiO_2$  يؤخر حركية تحلل التايلوزين . نسب تركيز المحفزات  $C_{ZnO}/C_{TiO_2}$  التي تساوي 0,025 / 0,025 و 0,025/0,075 قدمت أفضل معدل ل تحلل الأولي . أظهرت النتائج أن حركية التحلل الضوئي من سبيراميسين كان أكثر فعالية للقيم القريبة من درجة الحموضة الحرة (6,5 الى 6,9). زيادة التركيز الأولي للملوثات له تأثير كاجح بشكل خاص على التحلل وزيادة من كمية المحفز ( $TiO_2$  و أكسيد الزنك) يزيد من معدل تحلل سبيراميسين.

كلمات البحث: عمليات الأكسدة المتقدمة ، التحفيز الضوئي، معالجة المياه ، الملوثات الدوائية، تايلوزين ، سبيراميسين ،  $TiO_2$  و أكسيد الزنك ، ضوء الأشعة فوق البنفسجية.

## Résumé

La présence et l'accumulation des polluants pharmaceutiques dans les eaux naturelles constituent une source de pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et représentant un obstacle à la reproduction des espèces aquatiques telles que les poissons. Cette étude porte sur l'application d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux contaminées par ces polluants persistants, le travail consiste en la conception et la caractérisation d'un nouveau réacteur photochimique de type hélicoïdal à double serpentin utilisé pour le traitement des effluents liquides contenant des polluants organiques récalcitrants à la biodégradation. Une étude d'application sur la photodégradation des polluants pharmaceutiques a été effectuée. Les principaux objectifs de cette recherche portent sur la caractérisation du nouveau réacteur par une étude hydrodynamique et son utilisation lors de la cinétique de dégradation des polluants pharmaceutiques tels que (la tylosine et la spiramycine) en employant différents catalyseurs.

La dégradation des eaux polluées par la tylosine et la spiramycine a été effectuée par un procédé photocatalytique hétérogène, en présence du  $\text{TiO}_2$  et du  $\text{ZnO}$  comme catalyseurs sous un rayonnement U.V. artificiel. Le traitement a été influencé par de nombreux facteurs tels que le débit de la solution, la concentration du polluant et la concentration du catalyseur. La cinétique de la réaction suit une loi apparente du pseudo premier ordre. Les meilleurs résultats ont été obtenus à un débit de 3,787mL/s; une concentration en catalyseur de 0,05g/L était suffisante pour obtenir une dégradation totale de tylosine en moins de 60 minutes. La constante de vitesse d'élimination des deux polluants a augmenté plus rapidement lors de la diminution de la concentration initiale en polluant. Elles varient entre  $0,023\text{min}^{-1}$  pour 30mg/L et  $0,135\text{min}^{-1}$  pour 5mg/L en tylosine. La tylosine a été rapidement détruite au bout de 25 minutes en utilisant  $0,1\text{ g.L}^{-1}$ , ce qui représente un taux d'élimination de 99%. Un mélange de  $\text{TiO}_2$  et  $\text{ZnO}$  retarde la cinétique de dégradation de la tylosine. Les rapports de concentration en catalyseurs  $C_{\text{ZnO}}/C_{\text{TiO}_2}$  égaux à 0,025/0,025 et 0,025/0,075 ont donné la meilleure vitesse initiale de dégradation. Les résultats obtenus ont montré que la cinétique de la photodégradation de la spiramycine a été plus efficace pour des valeurs plus proches du pH libre (6,5 à 6,9). L'augmentation de la concentration initiale de ce polluant a un effet inhibiteur sur sa dégradation et la quantité du catalyseur soit  $\text{TiO}_2$  ou bien  $\text{ZnO}$  accroît la vitesse de dégradation de la spiramycine.

**Mots clés :** Procédés d'oxydation avancée, Photocatalyse, traitement des eaux, polluants pharmaceutiques, Tylosine, Spiramycine,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ , lumière ultraviolet.