



## Etat de l'art : Réutilisation des eaux usées par les procédés d'oxydation avancée

Moussa Mahdi Ahmed<sup>a</sup>, Mohamed Osman Awaleh<sup>b</sup>, Serge Chiron<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Chimie Organique et Environnementale, Institut des Sciences de la Terre, Centre d'Etude et de Recherche de Djibouti, Route de l'aéroport BP 486, Djibouti

<sup>b</sup>Institut des Sciences de la Terre, Centre d'Etude et de Recherche de Djibouti, Route de l'aéroport BP 486, Djibouti

<sup>b</sup>UMRHydroSciences 5569, Montpellier Université, 15 Avenue Ch. Flahault, 34093 Montpellier cedex 5, France.

---

\*Correspondance, courriel: [moussa.mahdi@chemist.com](mailto:moussa.mahdi@chemist.com)

### Résumé

La République de Djibouti est confrontée à un stress hydrique important. A cause de la surexploitation de la salinité de l'eau qui augmente ce qui détériore la qualité de la nappe de Djibouti. Au vu de cette situation, la république de Djibouti gagnerait beaucoup à opter pour la valorisation des eaux usées traitées en agriculture qui consomme déjà 74% des eaux de consommation. Cependant les eaux usées de Djibouti- ville ne sont pas traitées à ce jour, elles sont soit déversées dans la mer, soit stagnantes dans les quartiers. De plus, dans certains cas les techniques de traitement biologiques conventionnelles ne sont pas performantes à cause de la toxicité des composés pharmaceutiques ou de leurs métabolites à l'égard des microorganismes. Les procédés d'oxydation avancée se révèlent être particulièrement efficace avec un investissement moins important que les procédés membranaires. Cette étude fait la synthèse des procédés d'oxydation avancée d'intérêt afin de mettre en place des technologies de désinfection et de décontamination de substances organiques qui se comportent comme des perturbateurs endocriniens.

**Mots Clés :** *Réutilisation des eaux usées, substances pharmaceutiques, procédé d'oxydation avancée.*

**Abstract**

The Republic of Djibouti is facing a major water stress. Due to the overexploitation of water resources, a salinity increase which deteriorates the quality of the groundwater of Djibouti. Given this situation, the Republic of Djibouti gain much by opting from the valorization of treated wastewater in agriculture which already consumes 74% of pumped water. However, Djibouti-city wastewater is not treated so far, they are either discharged into the sea or stagnant in neighborhoods. Moreover, some conventional biological treatment techniques are not efficient because of the toxicity to microorganisms of pharmaceutical compounds or their metabolites. Advanced oxidation processes are found to be particularly effective with a smaller investment than the membrane processes. This study summarizes the advanced oxidation processes of interest to implement decontamination and disinfection technologies for organic substances which act as endocrine disruptor.

**Keywords:** Wastewater reuse, pharmaceuticals, advanced oxidation process

## **Introduction**

La République de Djibouti est confronté à un stress hydrique important avec un ratio de 50 m<sup>3</sup> d'eau par habitant et par an, il faut souligner que la moyenne annuelle est de 20 fois plus dans les pays de la saharienne et du Moyen Orient (1100 m<sup>3</sup> d'eau/habitant/an)

L'alimentation en eau potable de la population de Djibouti-ville est assurée à partir de l'exploitation des nappes. La production d'eau annuelle avait été estimée en 2006 à 14 millions m<sup>3</sup> alors que la demande avoisinait les 20 millions de m<sup>3</sup>. A cause de cette surexploitation la salinité de l'eau augmente ce qui détériore la qualité de la nappe de Djibouti.

La ressource actuelle ne suffit pas à la consommation humaine et à l'irrigation des espaces verts. Cette denrée rare est inégalement répartie entre les agriculteurs et la population locale, le plus gros volume étant utilisée par l'agriculture.

C'est pourquoi une alternative à l'eau destinée à l'irrigation est nécessaire non seulement pour soulager l'exploitation des nappes mais aussi pour permettre aux abonnés de l'ONEAD de bénéficier de l'eau courante sans interruption.

Au vu de cette situation, la république de Djibouti gagnerait beaucoup à opter pour la valorisation des eaux usées traitées en agriculture. Cette option s'est largement répandue dans le monde, en particulier dans les zones arides ou semi-arides, en raison du manque d'eau et de la nécessité d'accroître leurs productions agricoles.

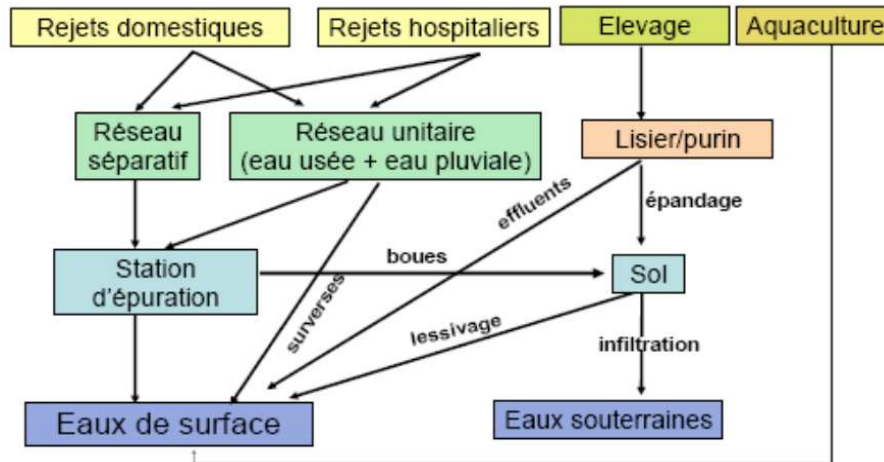
Cependant les eaux usées de Djibouti-ville ne sont pas traitées à ce jour, elles sont soit déversées dans la mer, soit stagnantes dans les quartiers. Grâce au développement de techniques analytiques performantes telles que la spectrométrie de masse, la détection de micropolluants organiques à des teneurs proches du ng/L est permise. Les polluants émergents et plus particulièrement les produits pharmaceutiques sont relargués en continue dans l'environnement et un risque sanitaire et environnemental n'est pas exclu à ce niveau de concentration.

En effet, dans certains cas les techniques de traitement biologiques conventionnelles ne sont pas performantes à cause de la toxicité à l'égard des microorganismes des composés pharmaceutiques ou de leurs métabolites. Les procédés d'oxydation avancée se révèlent être particulièrement efficace avec un investissement moins important que les procédés membranaires (osmose inverse, microfiltration, ultrafiltration). Ces procédés se caractérisent par la génération de radicaux hydroxyles (HO<sup>•</sup>, E° = 2,7V) grâce à la décomposition catalytique (UV et/ou métaux (Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, MnO<sub>2</sub>)) de l'ozone ou du peroxyde d'hydrogène ont

largement été étudiés. A l'heure actuelle, il est nécessaire d'explorer d'autres technologies puissantes et efficaces qui permettent d'éliminer les substances bio-résistantes afin d'envisager une réutilisation des eaux usées.

### **I.1. Les composés pharmaceutiques**

Depuis une dizaine d'années, des études scientifiques ont démontré la présence de substances pharmaceutiques dans les eaux usées, les eaux de surface et les eaux souterraine (Rogers, 1996; Pham et al., 1999; Karvelas et al., 2003; Poséidon, 2004; KNAPPE, 2008) ainsi que leur impact sur le milieu et la faune aquatique (Kümmerer, 2004; Verlicchi et al., 2012). Les résidus de médicaments humains ont pour origine les effluents des hôpitaux ainsi que les résidences qui les évacuent à travers les réseaux d'assainissement. Ces effluents chargés de résidus sont traités dans les stations d'épuration avant de rejoindre les milieux aquatiques naturels. En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent l'environnement sans stade d'épuration. Le cheminement des effluents issus de l'usage vétérinaire est complexe à suivre. En effet, les effluents d'élevage peuvent rejoindre les eaux souterraines par percolation des excréments d'animaux (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles. Dans les effluents d'élevages industriels, Yang et al. (2004) trouvent des concentrations pouvant aller jusqu'à plusieurs milligrammes de tétracyclines par gramme de lisier de porc ou de mouton. À partir des laboratoires de fabrication des substances pharmaceutiques, des résidus de synthèse comme des solvants sont également rejetés (Oz et al., 2004). Avec le développement des techniques analytiques (Petrović et al., 2005), la quantification de ces substances est réalisable dans les divers compartiments environnementaux tels que les eaux usées urbaines, les boues des stations d'épuration, les effluents d'élevage, les sols amendés, les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux potables et les eaux estuariennes et côtières. La **Figure.1** décrit les différentes voies d'entrées des résidus de médicaments dans l'environnement.

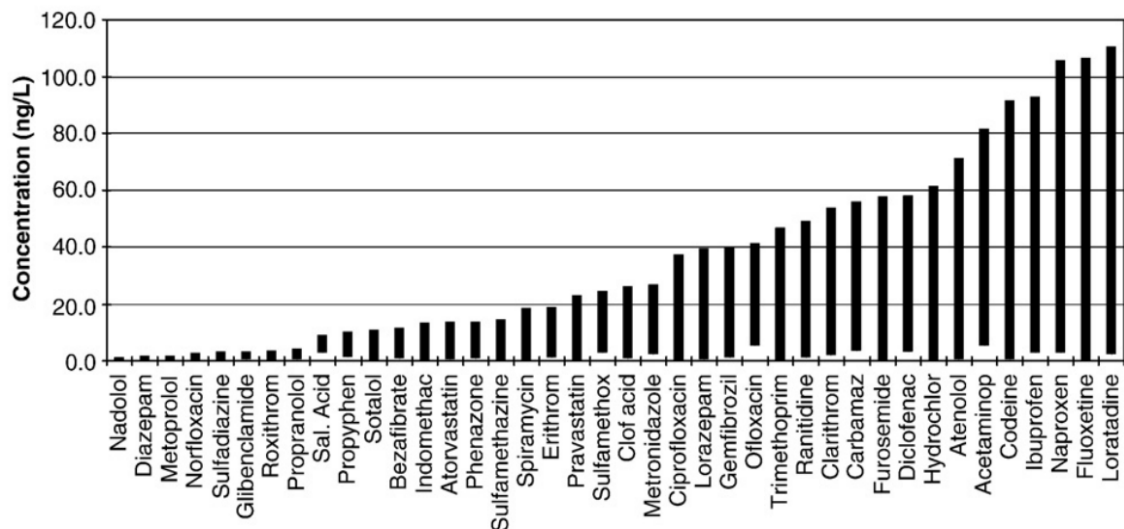


**Figure.1.** Source d'introduction des résidus médicamenteux dans l'environnement

### Concentration environnementale dans les milieux aquatiques.

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980 (Richardson et Bowron, 1985). Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux (Daughton et Ternes, 1999) Ainsi, Drewes et al. (2003), ont détecté trois produits pharmaceutiques tels que la phénazone dans des échantillons d'eau souterraine des zones sélectionnées dans les districts du nord-ouest de Berlin, en Allemagne. Androozzi et al. (2003) ont identifié la présence de plus de 20 produits pharmaceutiques dans les effluents de sept usines de traitement des eaux usées de quatre pays européens, la France, la Grèce, l'Italie et la Suède. Gros et al. (2010) ont constaté la présence d'une quarantaine de produits pharmaceutiques le long du bassin de l'Ebro au nord-est de l'Espagne (**Figure.2**) à des teneurs variant entre 8 et 115 ng/L.

Concernant la toxicité, Cleuvers (2003) a effectué une étude sur la toxicité d'un mélange de quatre médicaments anti-inflammatoires : diclofénac, ibuprofène, naproxène et l'aspirine (acide acétylsalicylique). Il a observé que la toxicité du mélange augmentait considérablement, même à des concentrations pour lesquelles les substances individuelles ne montraient aucun effet ou seulement des effets très légers. L'auteur signale que la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique se produit habituellement sous forme de mélanges, de ce fait une prévision précise de la toxicité des mélanges est indispensable pour l'évaluation des risques pour l'environnement.



**Figure.2.** Niveau de concentration (ng/L) des produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de l'Ebro (Gros et al. (2010))

L'homme est le dernier maillon de la chaîne qui subit les conséquences de la pollution de l'eau par les médicaments. En général, les effets sur l'être humain de cette contamination à faibles doses sont encore inconnus. Néanmoins, on ne peut pas négliger la nécessité d'évaluer les risques chroniques d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, notamment pour certaines populations à risque (Cunningham et al., 2009).

#### **I.4.Efficacité et limite des traitements conventionnels**

Si la connaissance de la contamination des milieux aquatiques s'est améliorée avec la prise en compte de substances « conventionnelles » dans les paramètres estimant la qualité des eaux, l'évaluation des performances de traitement des stations d'épuration vis-à-vis de ces substances reste insuffisante. Il faut reconnaître que les systèmes de traitement conventionnels n'ont pas été conçus dans cet objectif. Le bilan complet du devenir des micropolluants dans les stations est par ailleurs rarement effectué notamment en raison des difficultés analytiques rencontrées pour la mesure de ces composés dans les matrices solides et liquides (Trufelli et al., 2011).

Les techniques conventionnelles d'épuration des eaux usées, ont pour but d'éliminer les éléments en suspension, les matières biodégradables ainsi que les nutriments (Guest et al., 2011). Elles débutent par une étape de séparation physique suivie d'un traitement biologique

et se terminent par une étape de coagulation chimique. Dans certains cas un traitement tertiaire permettant de désinfecter l'effluent est utilisé sur certaines STEP.

Les propriétés physico-chimiques d'un composé tel que la solubilité, la volatilité, l'acidité et le caractère lipophile vont influencer son comportement durant un traitement dans une STEP conventionnel. Les composés comme le gemfibrozile, le bézafibrate et les œstrogènes (l'éthinylestradiol et l'estradiol) ont un coefficient de partition octanol eau ( $K_{ow}$ ) élevé ( $\log K_{ow} = 3,94$  à  $4,77$ ) montrant une affinité importante pour les boues (Beausse, 2004). Ainsi, le devenir d'un composé organique dépend principalement de sa capacité à s'associer avec les particules en suspension et à sa biodégradabilité. La sorption peut être vu comme un mécanisme significatif dans l'élimination de résidus médicamenteux seulement pour une faible fraction d'entre eux ayant un  $K_{ow}$  élevé ou un coefficient de sorption supérieur à  $300 \text{ kg.L}^{-1}$  (Löffler et al., 2005). Malheureusement, les premières étapes du traitement conventionnel dans lesquelles la sorption domine ont montré de faible rendement d'élimination (Jelic et al., 2011). Par conséquent, l'élimination la plus efficace a lieu durant le traitement biologique avec des rendements variant entre 5 et 95%. Cette large différence peut s'expliquer en partie par les différences physico-chimiques entre les substances. Cependant aucune corrélation n'a été identifiée entre la biodégradabilité et la structure chimique d'une molécule (Vedrenne et al., 2012). L'élimination est aussi influencée par des paramètres opératoires tels que le procédé de traitement, l'âge des boues et le temps de séjour hydraulique (Ayodele et al., 2012).

## II. Les procédés d'oxydation avancée

À la différence des procédés physiques (sorption, filtration...) qui déplacent la pollution d'une phase à une autre et nécessitent une étape d'élimination des déchets secondaires, les procédés d'oxydation avancée (POA) sont des méthodes destructrices qui ont pour but de minéraliser les composés organiques en molécules inorganiques et relativement sans danger ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  ...).

Le concept de POA a été défini par Glaze et al., (1987) qui établit que « *les procédés d'oxydation avancée sont des techniques qui se déroulent dans des conditions de pression et de température ambiants, générant in situ un oxydant secondaire à partir d'un oxydant primaire et en quantité suffisante pour effectuer la purification de l'eau* ».

Le **Tableau.1** regroupe les différents oxydants qui peuvent être utilisés dans le traitement de l'eau.

Les espèces oxydantes susceptibles d'être appliquées à la dépollution des eaux doivent répondre à un ensemble de critères d'exigence :

- Ne pas induire de pollution secondaire,
- Ne pas être toxiques,
- Ne pas être corrosifs pour les équipements,
- Un coût modéré,
- Être relativement simple à manipuler.

Ainsi, les oxydants tels que XeF ( $E^\circ = 3,4 \text{ V}$ ) ou  $\text{OF}_2$  ( $E^\circ = 3,29 \text{ V}$ ) ne respectent pas les exigences citées plus haut en raison de leur nocivité dans leurs formes réduites et leur tendance à former des composés halogénés avec la matière organique naturelle.

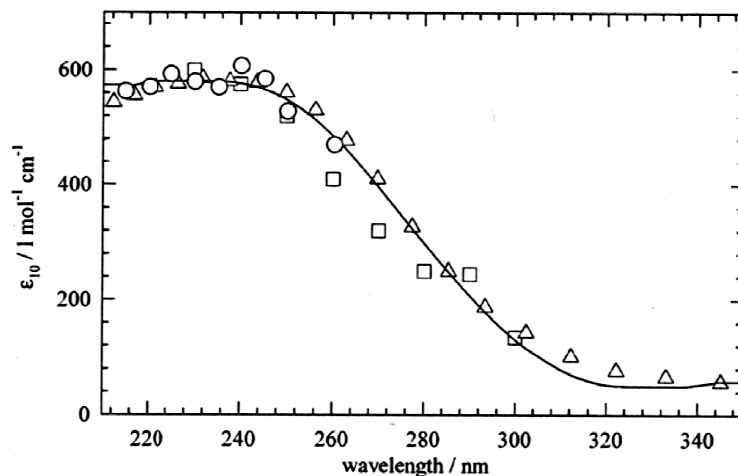
**Tableau.1.** Potentiel d'oxydoréduction d'agents oxydants à pH=0 et T=25 °C.

Oxydant	Couple rédox	Réaction	Potentiel rédox (V/ENH)
Radical hydroxyle	$\text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O}$	$\text{HO}^\bullet + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,80
Radical sulfate	$\text{SO}_4^{\bullet-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{SO}_4^{\bullet-} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HSO}_4^-$	2,6
Ozone	$\text{O}_3 / \text{O}_2$	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	2,07
Persulfate (PDS)	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} / \text{SO}_4^{2-}$	$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{SO}_4^{2-} +$	2,01
Peroxymonosulfate (PMS)	$\text{HSO}_5^- / \text{HSO}_4^-$	$\text{HSO}_5^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$	1,82
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77
Dioxyde de chlore	$\text{HClO}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{HClO}_2 + 3\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$	1,57
Permanganate	$\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}$	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5 \text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,51
Dichlore	$\text{Cl}_2 / \text{Cl}^-$	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2 \text{Cl}^-$	1,36
Oxygène	$\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23

Les oxydants les plus puissants sont  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{SO}_4^{\bullet-}$  et  $\text{O}_3$  avec des potentiels respectifs de 2,8 ; 2,6 et 2,07 V. Les POA sont adaptés pour traiter des effluents dont la demande chimique en oxygène est inférieure à 5g/L ce qui est le cas des eaux usées urbaines. L'oxydation par voie humide (OVH) est optimale pour  $20 < \text{DCO} < 200$  g/L. Au-delà l'incinération se révèle être le moyen le plus efficace. Le radical hydroxyle se révèle être traditionnellement l'espèce active principal dans les POA. C'est un oxydant puissant, non sélectif et qui peut être produit très facilement. Ainsi, les radicaux générés durant les POA possèdent une efficacité supérieure aux oxydants utilisés durant l'oxydation chimique classique. Le radical hydroxyle sera plus amplement décrit dans cette synthèse car plusieurs études permettent d'évaluer la réactivité et les limites des POA basés sur la génération du radical hydroxyle.

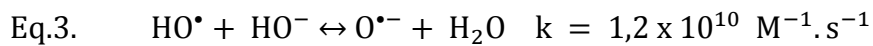
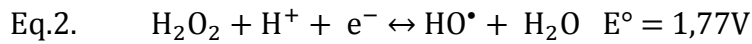
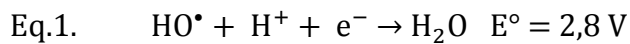
### II.1 Le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ )

Le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) est une espèce neutre et hautement réactive caractérisée par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$  seconde ( Glaze et al., 1987). Dans l'eau, le spectre d'absorption du  $\text{HO}^\bullet$  est déterminé par radiolyse pulsée (**Figure. 3**). Il montre que cette espèce radicalaire absorbe dans l'UV lointain. Avec une absorption maximale à 235 nm et un coefficient d'extinction molaire de  $600 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  (V. Buxton et al., 1999), c'est une entité qui diffuse faiblement dans l'eau avec un coefficient de diffusion de l'ordre de  $2 \times 10^5 \text{ cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$  (Buxton et al., 1988).



**Figure.3.** Évolution du coefficient d'absorption de  $\text{HO}^\bullet$  en fonction de la longueur d'onde dans l'eau (Eberhardt, 1977)

HO• possède un électron non apparié qui lui confère un caractère électrophile (Eq.1. et Eq.2.). Il intervient dans deux couples redox décrits dans les Eq.1. et Eq.2. .



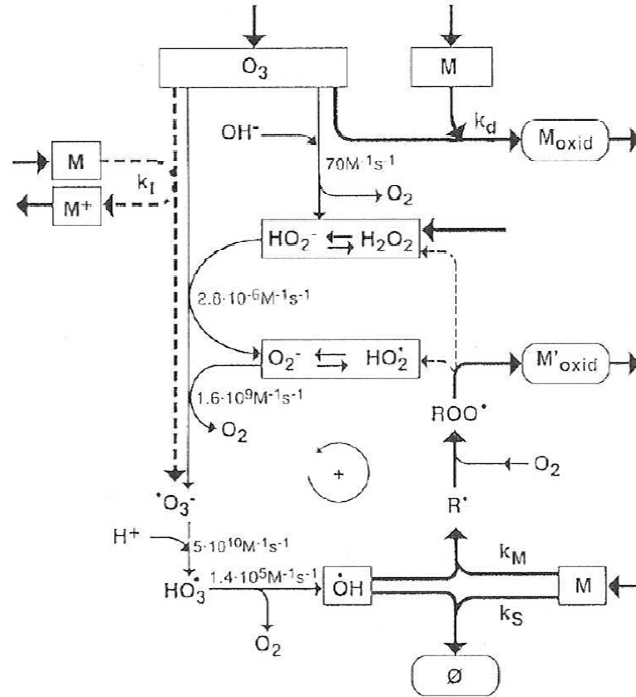
Son potentiel (Eq.1) lui permet d'oxyder jusqu'à la minéralisation les composés les plus récalcitrants. D'après l'Eq.2., il est possible de former HO• par un réducteur mono-électronique permettant la décomposition du peroxyde d'hydrogène. Il a été observé que la réactivité de HO• diminue pour des valeurs de pH comprises entre 10,5 et 13 (Dorfman et Adams, 1973). En effet, il se comporte comme un acide faible avec un pKa à l'équilibre de 11,9 et se dissocie à une vitesse proche de la limite de diffusion selon l'Eq.3. La forme basique de HO• devient prédominante au-delà de cette valeur et celle-ci réagit plus lentement par attaque nucléophile (Dorfman et Adams, 1973).

## **II.2 Production du radical hydroxyle**

Le radical hydroxyle est l'espèce caractéristique des procédés d'oxydations avancées qui ont largement été décrits dans la littérature depuis les années 90 (Glaze et al., 1987; Crittenden et al., 1999). Par conséquent, on se limitera à une présentation des procédés les plus pertinents dans cette partie.

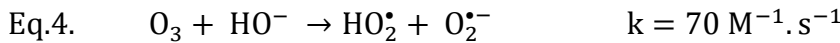
### **II.2.1 L'ozone (O<sub>3</sub>)**

L'ozone est une substance oxydante convenable pour l'élimination de composés organique, la décoloration et le contrôle des odeurs. La réaction directe de l'O<sub>3</sub> avec les composés organiques est très sélective et lente (entre 1 M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup> et 1,0 x 10<sup>6</sup> M<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>). Les caractéristiques structurales de l'ozone en font une molécule très instable dans l'eau et qui se décompose majoritairement en radical hydroxyle. La durée de vie de l'ozone peut varier de quelques secondes à quelques minutes, en fonction des paramètres de qualité de l'eau (carbone organique dissous, alcalinité, pH, température). La réactivité de l'ozone a été décrite dans plusieurs études (Hoigné et Bader, 1983) et le mécanisme de décomposition et de dégradation de composés organiques est représenté dans la **Figure.4**.



**Figure.4.** Schéma de la décomposition de l’ozone dans un milieu aqueux en présence de composés organiques.

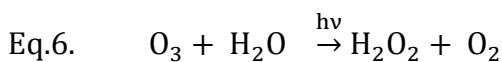
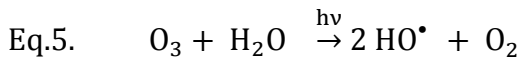
À pH >8, la décomposition de l’ozone est accélérée par la réaction avec l’ion hydroxyde qui permet de produire l’anion radicalaire superoxyde et le radical hydroperoxyde (Eq.4).



Le coût opérationnel est l’inconvénient majeur dans ce procédé (Andreozzi et al., 2003). Le couplage de l’ozone avec le peroxyde d’hydrogène, avec des métaux de transition et avec une irradiation UV permet d’augmenter les performances du traitement (Gottschalk et al., 2009).

Photolyse de l’ozone (O<sub>3</sub>/UV)

La photodégradation de l’ozone implique deux mécanismes. La photolyse directe et la photolyse indirecte de l’ozone gazeux qui se traduisent par les équations suivantes :

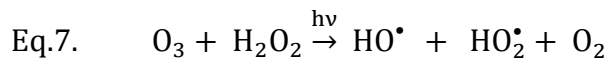


La décomposition de l’ozone est favorisée par la forte absorption des UV avec un coefficient d’extinction molaire de 3300 M<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> à 254 nm (Fairchild et Lee, 1978). Ce coefficient

d'absorption molaire lui permet de produire une quantité théorique de radicaux hydroxyles deux fois supérieure à celle du peroxyde d'hydrogène (Peyton et Glaze, 1988).

#### Peroxonation ( $H_2O_2/O_3$ )

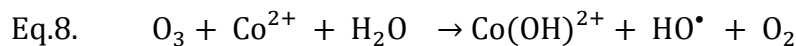
La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone (Glaze et al., 1987) permet de générer principalement des radicaux hydroxyles suivant la réaction suivante (Eq.7.).



L'avantage de cette méthode est la possibilité de traiter des eaux fortement turbides.

#### Ozonation catalytique

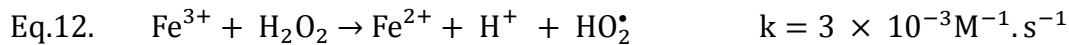
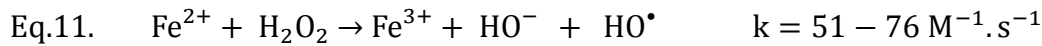
L'interaction des métaux de transition ( $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ) avec l'ozone permet d'améliorer la dégradation de composés organiques (Kasprzyk-Hordern et al., 2003). Le cobalt est le catalyseur le plus efficace pour la décomposition de l'ozone selon les réactions suivantes :



Le radical hydroxyle produit par l'activation catalytique de l'ozone, génère le radical perhydroxyle (Eq.9.) et recycle le catalyseur en réduisant l'hydroxyde de cobalt (Eq.10.).

#### II.2.2 La réaction de Fenton

Fenton a été le premier à décrire que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide (Fenton, 1894). Cette combinaison de  $H_2O_2$  et de  $Fe^{2+}$  (réactif de Fenton) s'est montrée efficace dans la dégradation d'une grande variété de substrats organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, hydrocarbures aromatiques polycycliques et des pesticides . Les radicaux hydroxyles et hydroperoxydes sont impliqués dans la décomposition du peroxyde d'hydrogène en milieu acide comme décrit dans les équations suivantes (De Laat et al., 2004) :

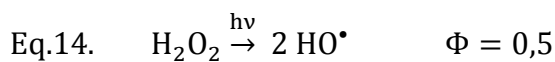
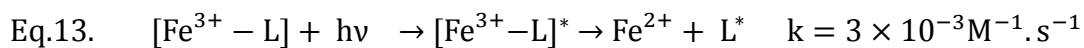


L'efficacité de ce procédé dépend du pH, de la température ainsi que de la concentration de Fe(II) et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Il est important d'opérer à un pH avoisinant 3 afin d'éviter la précipitation du catalyseur. De plus, la très lente régénération du Fe(II) nécessite un ajout continu du fer ferreux en cours de traitement. Enfin, l'utilisation de doses de réactifs élevées est nécessaire pour atteindre un degré d'oxydation ou de minéralisation convenable.

Depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques. Le Fenton et l'électrochimie (électro-Fenton), le Fenton et la photochimie (photo-Fenton) constituent les procédés les plus efficaces dans la génération de HO<sup>•</sup>.

#### Photo-Fenton

La réaction de Fenton atteint un plateau au bout d'un certain temps par déficit de Fe(II) ou par la formation de complexe aqueux stable (Neyens et Baeyens, 2003). L'irradiation lumineuse comprise entre 180-580 nm, permet de photoréduire les complexes ferriques selon l'Eq.13. De plus, l'avantage de l'irradiation est de photolyser le peroxyde d'hydrogène ce qui permet de générer une source supplémentaires de HO<sup>•</sup> (Eq.14.).



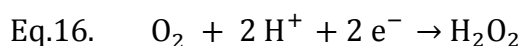
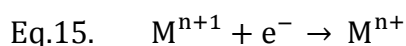
Cette photo réduction du Fe(III) a lieu par une réaction de transfert de charge de ligand à métal, ce qui conduit à la dissociation du complexe. Les ligands sont des bases de Lewis tel que HO<sup>-</sup>, H<sub>2</sub>O, HO<sub>2</sub><sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, -COO<sup>-</sup>, -OH ou -NH<sub>2</sub>. Le produit est soit un radical hydroxyle, soit un radical inorganique ou organique. A cause de sa faible sélectivité, l'inhibition de HO<sup>•</sup> par les ions sulfates, les chlorures et le phosphate est bien connu. A de fortes teneurs, ces anions peuvent réagir avec HO<sup>•</sup> ou complexer le fer pour ensuite se décomposer en radicaux (De Laat et al., 2004). Dans une matrice environnementale, les principaux ions inhibiteurs de radicaux sont les ions bicarbonates et carbonates (Vione et al., 2006).

Le pH est un paramètre crucial pour la réaction de photo-Fenton, avec un optimum à 2,8. A ce pH, le fer ne précipite pas et l'espèce prédominante, [Fe(OH)]<sup>2+</sup>, est l'espèce la plus

photoactive dans la chimie du fer en solution aqueuse . De plus, les complexes d'acides carboxyliques permettent l'amélioration de la performance de ce procédé photochimique. En effet, ces ligands permettent de travailler à pH neutre.

#### Electro-Fenton

Les procédés électrochimiques ont été développés afin de générer in situ un métal de transition sous forme réduite ( $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ) (Kuster et al., 2008) et/ou le peroxyde d'hydrogène, selon les demi-équations suivantes :



La réduction du métal de transition est le plus souvent réalisée sur des cathodes en carbone (Andreozzi et al., 2003; Drewes et al., 2003). Le choix du potentiel imposé à la cathode permet de réduire  $\text{M}^{n+1}$  et de produire in situ du  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La formation du réactif de Fenton assure la formation de  $\text{HO}^{\bullet}$ . Ce procédé permet de minimiser les réactions de consommation des radicaux hydroxyles tout en produisant en continu les réactifs nécessaires.

#### II.2.3 Photocatalyse hétérogène : Le dioxyde de titane

Les procédés de photocatalyse hétérogène par des semi-conducteurs ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdS}$ ,  $\text{ZnS}$ ) possèdent un excellent potentiel car ils ne nécessitent pas de changements des conditions du milieu réactionnel. Ces procédés ont fait l'objet de nombreuses études grâce à une irradiation UV et solaire (Herrmann, 1999). Le  $\text{TiO}_2$  est le matériau privilégié pour le traitement des eaux car il est biologiquement et chimiquement inerte (non toxique, stable en milieu acide et basique) et moins coûteux que d'autres catalyseurs (Hoffmann et al., 1995).

La photocatalyse hétérogène est basée sur l'excitation du semi-conducteur par une énergie de photon supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction (**Figure.5**). Pour le  $\text{TiO}_2$ , la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3,02 eV. Cela impose un rayonnement avec des longueurs d'onde  $\lambda \leq 385$  nm (Herrmann, 1999).

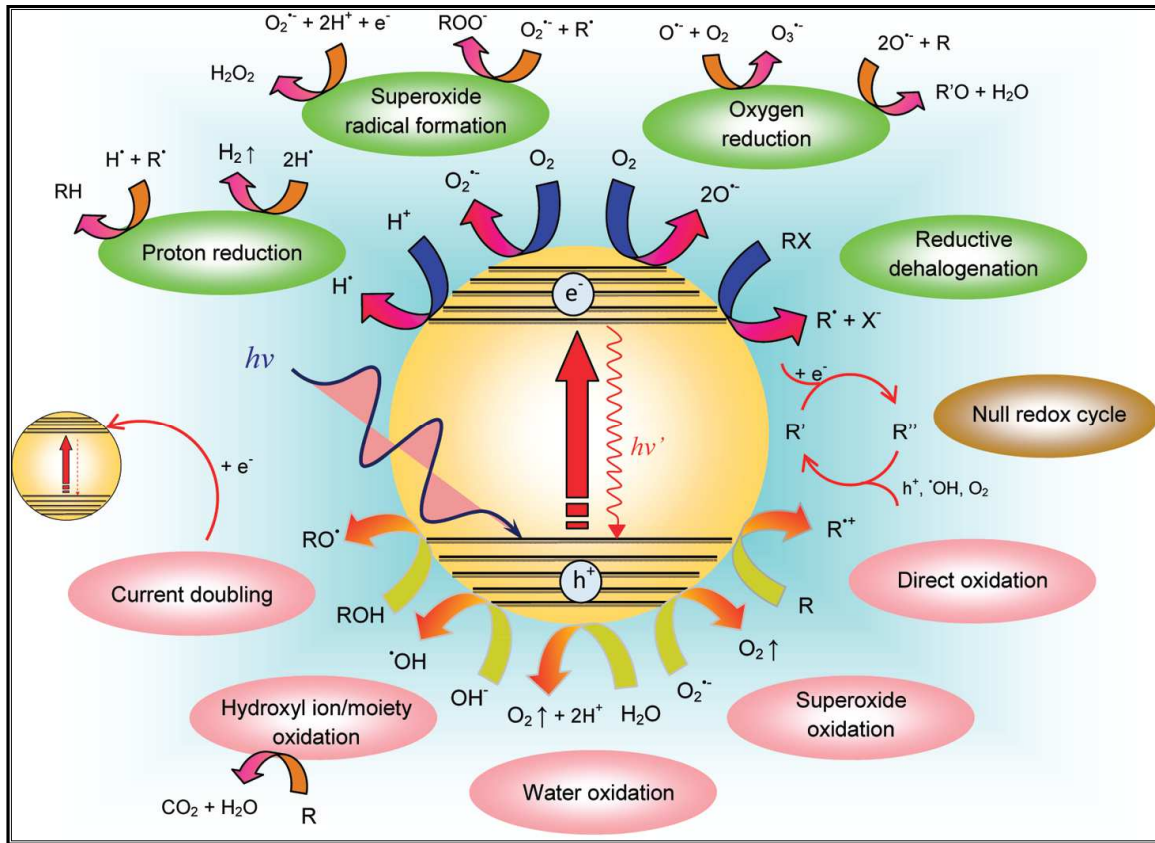


Figure 5. Mécanismes de réactions lors de l'excitation de photocatalyseurs (cas du TiO2)

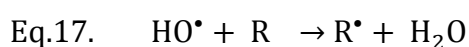
Comme décrit dans la **Figure.5**, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{CB}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{VB}$ ). Ainsi, ces entités peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur. Leurs potentiels ( $e^-$  : 0,5 et  $-1,5V/ESH$  ;  $h^+$  : 1 et  $3,5 V/ESH$ ) sont suffisants pour réduire ou oxyder de nombreuses molécules organiques. En outre, ils participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi,  $h^+_{VB}$  peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les  $e^-_{CB}$  sont captés par des molécules d'oxygène pour générer du peroxyde d'hydrogène par réduction du radical superoxyde.

L'ajout d'oxydants ( $ClO_3^-$ ,  $IO_4^-$ ,  $BrO_3^-$ ,  $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2O_2$ , etc....) permet d'accélérer la dégradation de composés organiques (Kim et al., 2008). Cela résulte du piégeage des électrons de la bande de conduction permettant ainsi d'éviter la recombinaison électron-trou qui nuit à l'efficacité du catalyseur. De plus, dans le cas des peroxydes ( $S_2O_8^{2-}$ ,  $H_2O_2$ ), des espèces radicalaires supplémentaires sont générés favorisant ainsi l'oxydation du contaminant organique.

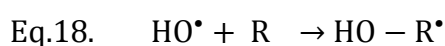
#### II.2.4 Réactivité de HO<sup>•</sup>

HO<sup>•</sup> est une espèce réactive avec une durée de vie très courte qui est susceptible de réagir selon trois types de réactions.

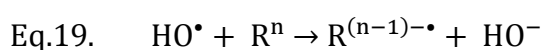
L'arrachement d'un atome d'hydrogène selon l'Eq.17. représente une première possibilité (Eberhardt, 1977). Jursic et al., (1996) proposent une corrélation entre l'énergie de dissociation de la liaison R-H et la constante de vitesse avec HO<sup>•</sup> qui permettrait de prédire la réactivité des composés vis-à-vis de l'arrachement d'hydrogène.



Le caractère électrophile du radical hydroxyle lui permet d'attaquer les régions de forte densité électronique (Eq.18.) par addition électrophile. Cette réaction permet l'hydroxylation des liaisons insaturées aliphatiques ou aromatiques et conduit à la polyhydroxylation puis la rupture du noyau aromatique.



Enfin, le radical hydroxyle peut également réagir par transfert électronique selon l'Eq.19. Cela permet à HO<sup>•</sup> d'attaquer les cycles aromatiques sur les positions occupées par les halogènes (attaque ipso), qui conduit à la génération de sous-produits phénoliques.

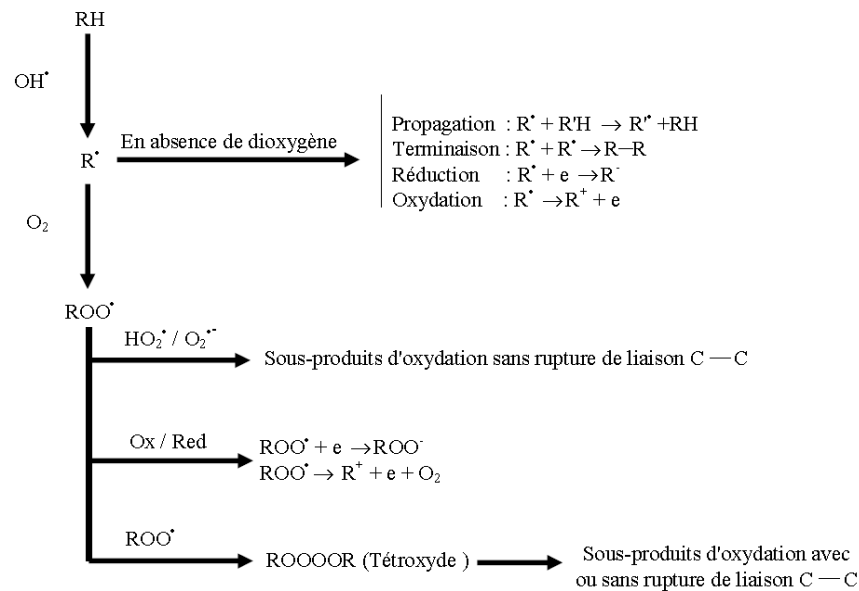


La réactivité du radical hydroxyle est proportionnelle au nombre de positions occupé sur un cycle aromatique. Ainsi, la nature activante ou désactivante des substituants permet de prévoir les potentiels sites d'attaque.

Les cinétiques de réaction d'addition et de transfert électronique sont connues pour être d'un à deux ordre(s) de grandeur(s) supérieur(s) à celle des réactions d'arrachement d'hydrogène. Les radicaux organiques intermédiaires <sup>•</sup>ROH et R<sup>•</sup> peuvent ensuite être oxydés par Fe<sup>3+</sup>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HO<sup>•</sup> ou par d'autres intermédiaires. La **Figure.5** schématise les mécanismes d'une oxydation radicalaire impliquant HO<sup>•</sup>.

La première étape, l'initiation, débute par la production de HO<sup>•</sup> et la réaction de ce dernier avec un composé organique selon le trois types de réaction cités plus haut (Eq.17. - Eq.19.).

La seconde étape, la propagation, génère des radicaux organiques qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes. Des réactions en chaîne de dégradation oxydative sont ainsi initiées afin de conduire à la minéralisation du composé de départ.



**Figure.2.** Schéma des mécanismes réactionnels du radical hydroxyle avec les composés organiques

Enfin l'étape de terminaison qui se déroule par dimérisation, recombinaison avec  $HO^\bullet$  ou réaction avec un oxydant/réducteur est responsable du ralentissement ou de l'arrêt de la dégradation du composé organique.

### II.2.5. Constantes cinétiques de réactions de $HO^\bullet$

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques obéit à une loi cinétique d'ordre 2 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en  $HO^\bullet$ . La vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les composés organiques (S) est décrite dans l'Eq.2019.  $HO^\bullet$  étant lentement généré et rapidement consommé, on peut appliquer le principe de l'état quasi stationnaire.

Ainsi, l'expression cinétique s'exprime selon l'Eq.21. , avec [S] la concentration du substrat organique et  $k_{app}$ , la constante apparente de dégradation de (S). L'intégration de l'Eq.21. en fonction du temps permet d'obtenir l'Eq.22.



$$\text{Eq.21. } v = -\frac{d[S]}{dt} = k_s \times [S] \times [HO^\bullet] = k_{app} \times [S]$$

$$\text{Eq.22. } \ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = -k_{app} \times t$$

Ainsi le suivi de la disparition du substrat S en fonction du temps permet expérimentalement d'estimer la constante apparente de pseudo premier ordre. La méthode de détermination de constante absolue ( $k_s$ ) consiste à mettre en place une cinétique de compétition. Le composé S ( $k_s$  inconnue) est oxydé par  $HO^\bullet$  en présence d'un composé de référence R dont la constante absolue ( $k_R$ ) est connue (Eq.23.). En phase aqueuse, les constantes cinétiques de réaction absolue de près de 200 composés avec le radical hydroxyle ont été déterminées et référencées par le laboratoire de Radiation de Notre Dame (NIST, 2002). La disparition de R peut s'exprimer selon l'Eq.24 et l'Eq.25. En supposant que la dégradation de R et S ne résulte que de l'oxydation par le radical hydroxyle, la cinétique relative de disparition de M et S peut être écrite selon l'Eq.26.



$$\text{Eq.24. } v = -\frac{d[R]}{dt} = k_R \times [M] \times [HO^\bullet] = k'_{app} \times [M]$$

$$\text{Eq.25. } \ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right) = -k'_{app} \times t$$

$$\text{Eq.26. } \ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = \frac{k_s}{k_M} \times \ln\left(\frac{[R]}{[R]_0}\right)$$

La réaction du radical hydroxyle est généralement comprise entre  $10^6$ - $10^{10} \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ . En réalité, le caractère dit « non sélectif » des radicaux hydroxyles doit être pris avec précaution.  $HO^\bullet$  est plus réactif envers les composés aromatiques et aliphatiques insaturés qu'envers les composés aliphatiques saturés. Pour la même raison, la réactivité augmente en présence de groupements donateurs d'électrons sur le substrat organique (par exemple,  $-OH$ ,  $-OR$ , et amide) et diminue en présence de groupements accepteurs d'électrons (par exemple,  $-C=O$  et  $-COOH$ ) (Neta et al., 1968 ;Buxton et al., 1988 ; Jursic et al., 1996). Les radicaux  $HO_2^\bullet$  et  $O_2^{\bullet-}$  peuvent aussi réagir avec les composés organiques mais, à l'inverse du radical hydroxyle, ils présentent une moindre réactivité et une grande sélectivité vis-à-vis de leur oxydation (Dorfmann et Adams, 1973 ). Enfin, ils possèdent une faible réactivité sur les composés aliphatiques comme les acides organiques.

### II.3. Oxydation des composés pharmaceutiques par les procédés d'oxydation avancée

#### II.3.1. Consommation du radical hydroxyle

Les réactions des radicaux HO<sup>•</sup>, avec les composés pharmaceutiques dans la matrice environnementale, se déroulent à des cinétiques approchant les limites du contrôle des réactions par la diffusion. La quantité de HO<sup>•</sup> générée durant les POA (Eq.27.) est le facteur limitant du procédé car il y a compétition de la part des composés organiques (composés cibles et matière organique naturelle) et inorganiques (Cl<sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, etc...) à réagir avec HO<sup>•</sup>. Dans les procédés photochimiques, la connaissance des constantes absolues de réaction avec le radical hydroxyle permet d'estimer la quantité de HO<sup>•</sup> inhibée.

$$\text{Eq.27. } r_{\text{HO}^\bullet} = 2 \ln(10) \Phi_H \varepsilon_H [\text{H}_2\text{O}_2] E'_p(x) - \sum_{j=1}^J k_j [S_j] [\text{HO}^\bullet]$$

Avec  $\Phi_H$ ,  $\varepsilon_H$ ,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$  correspondant au rendement quantique, le coefficient d'absorption molaire et la concentration de peroxyde d'hydrogène.  $[S_j]$  correspond à la concentration de la substance S. Le premier terme correspond à la production de HO<sup>•</sup> et le second terme à la consommation de HO<sup>•</sup>.

Certaines études permettent d'avoir un aperçu de l'effet des composés ubiquitaires dans l'environnement (Crittenden et al., 1999). La réaction de HO<sup>•</sup> avec la matrice environnementale complexifie le mécanisme de réaction en générant d'autres radicaux. Le composé cible ne sera pas uniquement dégradé par HO<sup>•</sup> mais aussi par d'autres radicaux tels que le radical carbonate (CO<sub>3</sub><sup>•-</sup>) et le radical hydrogéno-carbonate (HCO<sub>3</sub><sup>•-</sup>). CO<sub>3</sub><sup>•-</sup> et HCO<sub>3</sub><sup>•-</sup> possèdent un potentiel redox de 1,59 et 1,65 V ce qui les rend capable d'oxyder des contaminants organiques.

#### II.3.2. Production de produits de transformations

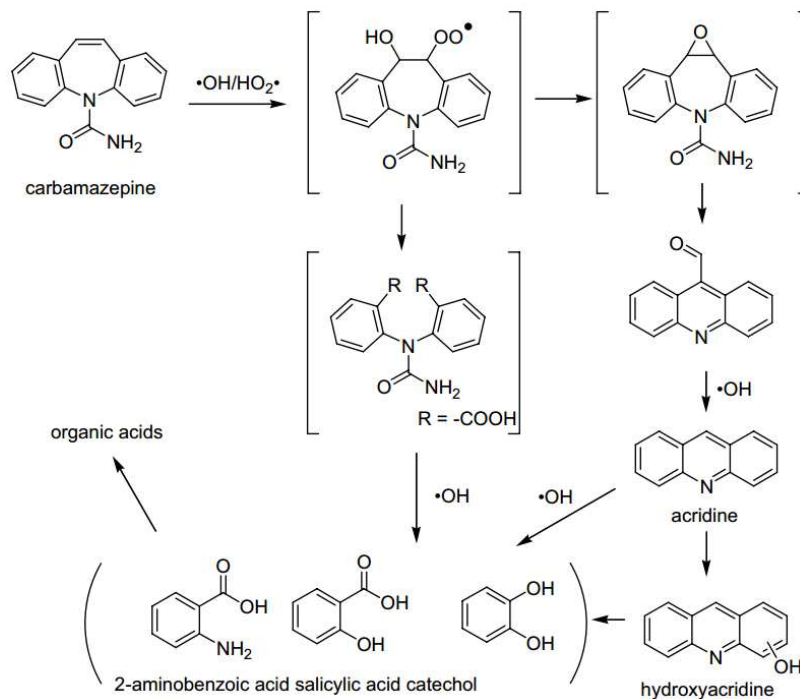
En principe la minéralisation complète des micropolluants organiques peut être atteinte, cependant cela nécessiterait des quantités considérables d'énergie et de réactifs chimiques. Ainsi, la formation de produits de transformations est inévitable. Une question importante se pose durant les procédés d'oxydation avancée, à savoir si les produits de transformation conservent la même activité biologique que celle des produits parents. L'identification des

sous-produits d'oxydation et l'évaluation de leur potentielle toxicité est par conséquent une étape importante.

Les sous-produits de transformation sont généralement des composés plus polaires et plus solubles que les composés parents (Richardson et Ternes, 2005). Ces produits peuvent être parfois plus problématiques d'un point de vue toxicologique.

Trovó et al. (2009) ont travaillé sur la dégradation du sulfaméthoxazole en utilisant le procédé photo-Fenton solaire. Lors de l'oxydation dans une eau distillée, la toxicité de l'effluent est passée de 85% à 20% en utilisant *Escherichia.Coli* comme sonde biologique. Cependant dans l'eau de mer, la toxicité de l'effluent traitée a augmenté de 70% ce qui suggère la formation d'intermédiaires qui ne sont pas générés dans l'eau distillée comme les composés organiques halogénés.

Un autre exemple intéressant est la formation majoritaire de l'acridine (**Figure.6**) lors de l'oxydation de la carbamazépine par des procédés photochimiques. L'acridine est un azarène stable qui possède une activité cancérigène et mutagène avérée. Si la dose UV appliquée ou la concentration d'oxydant est augmentée, ce sous-produit ainsi que ses dérivés tendent à se dégrader.



**Figure.6.** Dégradation de la carbamazépine par un traitement photochimique (adapté de Chiron et al., 2006)

Cependant tous les composés parents ne produisent pas des sous-produits toxiques. Paul et al. (2010) ont étudié l'effet d'un traitement photolytique (UV-Visible) et photocatalytique (UV-Vis/TiO<sub>2</sub>) sur l'activité antibactérienne de la ciprofloxacine. Les produits de transformation détectés conservent tous la fonction quinolone responsable de l'activité anti-bactérienne ou bactéricides. Cependant les tests de toxicité utilisant *Escherichia Coli* comme bio-indicateur montrent que les sous-produits de dégradation possèdent une activité bactérienne négligeable en comparaison aux composés parents.

Ainsi, l'étude des mécanismes de dégradation permet de définir si des produits de transformation toxiques peuvent être générés durant les procédés d'oxydation. Chaque procédé proposé pour la purification devrait au préalable être testé sur des contaminants modèles avant leur application et mise à l'échelle industrielle. Ces tests permettent de couvrir les effets des sous-produits ainsi que les effets antagonistes et synergiques.

## **Conclusion**

On dit souvent que la prochaine crise pour l'Humanité sera celle de l'eau potable et que, par conséquent, sa préservation est une priorité. Pourtant, n'est-il pas fréquent de constater son emploi pour des usages ne le justifiant pas tels que le nettoyage des trottoirs, celui des voitures ou encore l'arrosage de parcs par exemple ? Afin de limiter cette utilisation déraisonnée de l'eau potable, il convient de chercher des approvisionnements alternatifs. La Réutilisation des Eaux Usées Epurées pourrait alors en être un.

Il a été rapporté que la production annuelle qui avoisinait les 14 millions de m<sup>3</sup> en 2006 ne couvrait pas les besoins réels qui ont été estimés à 20 millions de m<sup>3</sup> (Saïd Mohamed, Jeune Afrique)

D'autre part, la surexploitation que connaît la nappe qui approvisionne la cité Hodane pourrait à court terme transformer l'eau actuellement « douce » en une eau fortement minéralisée car la recharge de la nappe phréatique est plus faible que son exploitation.

L'efficacité des Procédé d'oxydation avancée vis-à-vis de la dégradation des polluants résulte de la génération in situ d'espèces radicalaires très réactives, principalement les radicaux hydroxyles. Ils ont une durée de vie extrêmement courte qui n'excède pas le dixième de microseconde. Ils peuvent instantanément oxyder la plupart des composés organiques par des réactions d'addition et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Cependant, certains composés organiques, comme ceux saturés en chlore (ex. les organochlorés) sont difficilement dégradés par les radicaux hydroxyles. En effet, leur structure très équilibrée au niveau de la répartition des charges leur confère une résistance à toute attaque nucléophile, car les sites électrophiles sont inexistantes.

Les procédés d'oxydation avancée pourraient tout aussi être utilisés dans la désinfection des eaux usées ou des eaux de consommation. En effet, certains pathogènes comme les Cystes, Giardia résistent à la chloration. Cela permettrait d'assurer la sécurité sanitaire des consommateurs.

## Bibliographie

- Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- Ayodele, O., Lim, J., Hameed, B., 2012. Degradation of phenol in photo-Fenton process by phosphoric acid modified kaolin supported ferric-oxalate catalyst: Optimization and kinetic modeling. *Chemical Engineering Journal* 197, 181-192.
- Beausse, J., 2004. Selected drugs in solid matrices: a review of environmental determination, occurrence and properties of principal substances. *Trends in Analytical Chemistry* 23, 753-761.
- Chiron, S., Minero, C., Vione, D., 2006. Photodegradation processes of the antiepileptic drug carbamazepine, relevant to estuarine waters. *Environmental Science & Technology* 40, 5977-5983.
- Cleuvers, M., 2003. Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology letters* 142, 185-194.
- Crittenden, J.C., Hu, S., Hand, D.W., Green, S.A., 1999. A kinetic model for H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV process in a completely mixed batch reactor. *Water Research* 33, 2315-2328.
- Cunningham, V.L., Binks, S.P., Olson, M.J., 2009. Human health risk assessment from the presence of human pharmaceuticals in the aquatic environment. *Regulatory toxicology and pharmacology* 53, 39-45.
- Daughton, C.G., Ternes, T.A., 1999. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change? *Environmental Health Perspectives* 107, 907-938.
- De Laat, J., Truong Le, G., Legube, B., 2004. A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and organic compounds by Fe(II)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Fe(III)/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. *Chemosphere* 55, 715-723.
- Dorfman, L.M., Adams, G.E., 1973. Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solutions. DTIC Document, 59p.
- Drewes, J.E., Heberer, T., Rauch, T., Reddersen, K., 2003. Fate of pharmaceuticals during ground water recharge. *Ground Water Monitoring & Remediation* 23, 64-72.
- Eberhardt, M.K., 1977. The effect of metal ions on the hydroxylation of fluorobenzene and toluene by peroxydisulfate. *The Journal of Organic Chemistry* 42, 832-835.
- Fairchild, P.W., Lee, E.K., 1978. Relative quantum yields of O<sup>1D</sup> in Ozone Photolysis in the region between 250 and 300 nm. *Chemical physics letters* 60, 36-39.
- Fenton, H.J.H., 1894. LXXIII.-Oxidation of tartaric acid in presence of iron. *Journal of the Chemical Society, Transactions* 65, 899-910.
- Glaze, W.H., Kang, J.-W., Chapin, D.H., 1987. The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation. *Ozone: Science & Engineering* 9, 335-352.

- Gottschalk, C., Libra, J.A., Saupe, A., 2009. Ozonation of water and waste water: A practical guide to understanding ozone and its applications. John Wiley & Sons, p378.
- Gros, M., Petrović, M., Ginebreda, A., Barceló, D., 2010. Removal of pharmaceuticals during wastewater treatment and environmental risk assessment using hazard indexes. *Environment international* 36, 15-26.
- Guest, J.S., Love, N.G., Snowling, S., Bott, C.B., Daigger, G.T., Skerlos, S.J., 2011. Quantitative Sustainable Design of Wastewater Treatment Plants: Balancing Economic, Engineering, and Life Cycle Environmental Impact Considerations in Process Selection. *Proceedings of the Water Environment Federation* 2011, 84-84.
- Herrmann, J.-M., 1999. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today* 53, 115-129.
- Hoffmann, M.R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews* 95, 69-96.
- Hoigné, J., Bader, H., 1983b. Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water—II: Dissociating organic compounds. *Water Research* 17, 185-194.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A., Samara, C., 2003. Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process. *Chemosphere* 53, 1201-1210.
- Kasprzyk-Hordern, B., Ziótek, M., Nawrocki, J., 2003. Catalytic ozonation and methods of enhancing molecular ozone reactions in water treatment. *Applied Catalysis B: Environmental* 46, 639-669.
- KNAPPE, 2008. Knowledge and Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters. EU-Project, [www.knappe.eu](http://www.knappe.eu).
- Kümmerer, K., 2004. *Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks*; 2nd edition Springer, p 521.
- Kuster, M., López de Alda, M.J., Hernando, M.D., Petrovic, M., Martín-Alonso, J., Barceló, D., 2008. Analysis and occurrence of pharmaceuticals, estrogens, progestogens and polar pesticides in sewage treatment plant effluents, river water and drinking water in the Llobregat river basin (Barcelona, Spain). *Journal of Hydrology* 358, 112-123.
- Löffler, D., Römbke, J., Meller, M., Ternes, T.A., 2005. Environmental fate of pharmaceuticals in water/sediment systems. *Environmental Science & Technology* 39, 5209-5218.
- Neyens, E., Baeyens, J., 2003. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials* 98, 33-50.
- NIST, 2002. National institute standards and technology Standard Reference Database 40. <http://kinetics.nist.gov/solution/>.
- Oz, N.A., Ince, O., Ince, B.K., 2004. Effect of wastewater composition on methanogenic activity in an anaerobic reactor. *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 39, 2941-2953.

- Petrović, M., Hernando, M.D., Díaz-Cruz, M.S., Barceló, D., 2005. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A* 1067, 1-14.
- Peyton, G.R., Glaze, W.H., 1988. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental Science & Technology* 22, 761-767.
- Pham, T.-T., Proulx, S., Brochu, C., Moore, S., 1999. Composition of PCBs and PAHs in the Montreal Urban Community wastewater and in the surface water of the St. Lawrence River (Canada). *Water, Air, and Soil Pollution* 111, 251-270.
- Poséidon, 2004. EU-Project. [www.poseidon.eu](http://www.poseidon.eu)
- Richardson, M.L., Bowron, J.M., 1985. The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy and Pharmacology* 37, 1-12.
- Richardson, S.D., Ternes, T.A., 2005. Water analysis: emerging contaminants and current issues. *Analytical Chemistry* 77, 3807-3838.
- Rogers, H.R., 1996. Sources, behaviour and fate of organic contaminants during sewage treatment and in sewage sludges. *Science of The Total Environment* 185, 3-26.
- Said Moahmed Baragoïta, La problématique de l'eau, Jeune Afrique Juillet 2005
- Trovó, A.G., Nogueira, R.F.P., Agüera, A., Fernandez-Alba, A.R., Sirtori, C., Malato, S., 2009. Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. *Chemical and toxicological evaluation. Water Research* 43, 3922-3931.
- Trufelli, H., Palma, P., Famigliani, G., Cappiello, A., 2011. An overview of matrix effects in liquid chromatography–mass spectrometry. *Mass spectrometry reviews* 30, 491-509.
- V. Buxton, G., Bydder, M., Arthur Salmon, G., 1999. The reactivity of chlorine atoms in aqueous solution Part II. The equilibrium. *Physical Chemistry Chemical Physics* 1, 269-273.
- Vedrenne, M., Vasquez-Medrano, R., Prato-Garcia, D., Frontana-Uribe, B.A., Hernandez-Esparza, M., Andrés, J.M.d., 2012. A ferrous oxalate mediated photo Fenton system: towards an increased biodegradability of indigo dyed wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 243, 292-301.
- 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. *Science of The Total Environment* 429, 123-155.
- Vione, D., Falletti, G., Maurino, V., Minero, C., Pelizzetti, E., Malandrino, M., Ajassa, R., Olariu, R.-I., Arsene, C., 2006. Sources and Sinks of Hydroxyl Radicals upon Irradiation of Natural Water Samples. *Environmental Science & Technology* 40, 3775-3781.
- Yang, S., Cha, J., Carlson, K., 2004. Quantitative determination of trace concentrations of tetracycline and sulfonamide antibiotics in surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/ion trap tandem mass spectrometry. *Rapid communications in mass spectrometry* 18, 2131-2145.