

Impact of ozonation on the degradation of organic molecules in aquaculture wastewaters (en ce compris une introduction à la méthodologie de la recherche)

Auteur : Scantamburlo, Carla-Marie

Promoteur(s) : Heinrichs, Benoît

Faculté : Faculté des Sciences appliquées

Diplôme : Master : ingénieur civil en chimie et science des matériaux, à finalité spécialisée en Chemical Engineering

Année académique : 2025-2026

URI/URL : <http://hdl.handle.net/2268.2/26139>

Avertissement à l'attention des usagers :

Tous les documents placés en accès ouvert sur le site le site MatheO sont protégés par le droit d'auteur. Conformément aux principes énoncés par la "Budapest Open Access Initiative"(BOAI, 2002), l'utilisateur du site peut lire, télécharger, copier, transmettre, imprimer, chercher ou faire un lien vers le texte intégral de ces documents, les disséquer pour les indexer, s'en servir de données pour un logiciel, ou s'en servir à toute autre fin légale (ou prévue par la réglementation relative au droit d'auteur). Toute utilisation du document à des fins commerciales est strictement interdite.

Par ailleurs, l'utilisateur s'engage à respecter les droits moraux de l'auteur, principalement le droit à l'intégrité de l'oeuvre et le droit de paternité et ce dans toute utilisation que l'utilisateur entreprend. Ainsi, à titre d'exemple, lorsqu'il reproduira un document par extrait ou dans son intégralité, l'utilisateur citera de manière complète les sources telles que mentionnées ci-dessus. Toute utilisation non explicitement autorisée ci-avant (telle que par exemple, la modification du document ou son résumé) nécessite l'autorisation préalable et expresse des auteurs ou de leurs ayants droit.

Impact of ozonation on the degradation of organic molecules in aquaculture wastewaters

Abstract (En)

Vietnam has become the second largest shrimp exporter worldwide. To meet demand and prevent livestock from viral contamination, farmers heavily rely on antibiotics, such as oxytetracycline (OTC). This extensive use leads to water pollution. Treating the wastewater after shrimp harvesting and before its release into the Mekong River is a necessity. To overcome the inability of conventional biological treatment processes to remove micro-pollutants, advanced oxidation processes (AOP) are a promising alternative. This work evaluated the potential of ozonation for the degradation of organic molecules present in aquaculture water.

A preliminary study on para-nitrophenol validated the ozonation protocol. The degradation of OTC was then thoroughly investigated and the impact of OTC concentration, ozone (O_3) dosage, bubbling system and water salinity were assessed. UV-Vis spectrophotometry, Total Organic Carbon (TOC) analysis, and High Performance Liquid Chromatography coupled to Mass Spectrometry (HPLC-MS) were used as complementary characterization techniques. Exploratory experiments were also conducted to broaden the research scope to the rifampicin antibiotic degradation and inactivation of the bacterial strain *Pantoea agglomerans*.

Results highlighted the fast degradation of a 0.1 mmol/l of OTC solution (~90% after 5 minutes in a 400 ml batch reactor) for given ozonation parameters (31 mmol/h). Only a partial mineralization of the by-products was reached (~35% in TOC after 6 hours). A partial reaction order for OTC of 0.57 was determined through a kinetic study, suggesting a complex degradation involving both direct O_3 attack and indirect $\bullet OH$ radical pathways. The bubbling system and the salinity affected the degradation significantly, suggesting mass transfer limitations and the scavenging role of Cl^- as key factors. Coupling O_3 treatment to other AOP processes could enhance the process efficiency to reach complete mineralization of by-products.

Résumé (Fr)

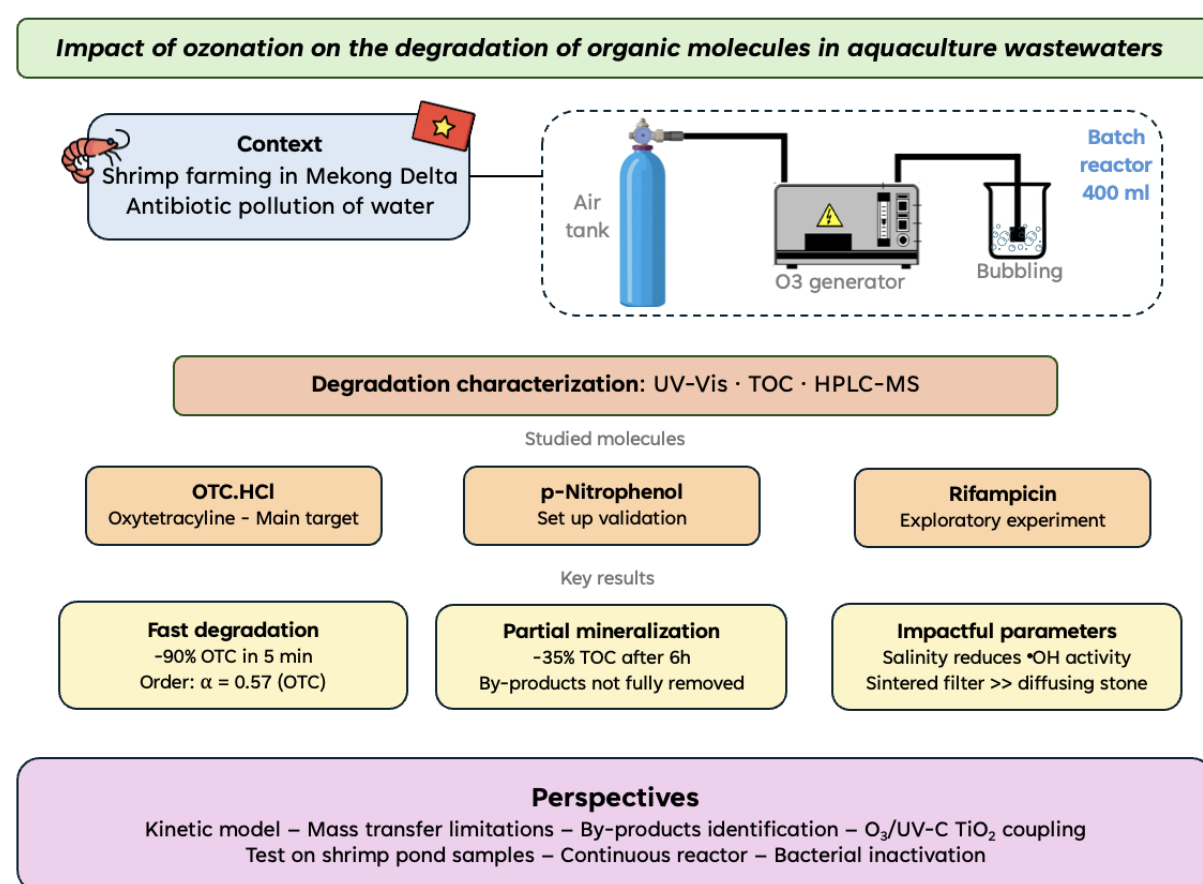
Le Vietnam est devenu le deuxième exportateur mondial de crevettes. Pour répondre à la demande et prévenir la contamination virale de leurs élevages, les producteurs ont largement recours à des antibiotiques, tels que l'oxytétracycline (OTC). Cette utilisation intensive entraîne une pollution de l'eau. Il est indispensable de traiter les eaux usées après la récolte des crevettes et avant leur rejet dans le Mékong. Pour pallier l'incapacité des procédés de traitement biologique conventionnels à éliminer les micropolluants, les procédés d'oxydation avancés (AOP) constituent une alternative prometteuse. Ce travail a évalué le potentiel de l'ozonation pour dégrader des molécules organiques présentes dans les eaux d'aquaculture.

Une étude préliminaire sur le para-nitrophénol a permis de valider le protocole d'ozonation. La dégradation de l'OTC a ensuite été étudiée de manière approfondie et les impacts de la concentration en OTC, du dosage d'ozone (O_3), du système de bullage et de la salinité de l'eau ont été évalués. La spectrophotométrie UV-Vis, l'analyse du carbone organique total (TOC) et la chromatographie en phase liquide à haute performance couplée à la spectrométrie de masse

(HPLC-MS) ont été utilisées comme techniques de caractérisation complémentaires. Des expériences exploratoires ont également été menées afin d'étendre le champ de recherche à la dégradation de la rifampicine (antibiotique) et à l'inactivation de la souche bactérienne *Pantoea agglomerans*.

Les résultats ont mis en évidence la dégradation rapide d'une solution d'OTC à 0.1 mmol/l (-90% après 5 minutes dans un réacteur batch de 400 ml) pour des paramètres d'ozonation donnés (31 mmol/h). Seule une minéralisation partielle des sous-produits a été obtenue (-35% de TOC après 6 heures). Un ordre de réaction partiel de 0.57 pour l'OTC a été déterminé par une étude cinétique, suggérant une dégradation complexe impliquant à la fois une attaque directe par l' O_3 et des voies indirectes par les radicaux $\bullet OH$. Le système de bullage et la salinité ont une influence significative sur la dégradation, suggérant les limitations de transfert de matière et le rôle de piégeage du Cl^- comme facteurs clés. Le couplage du traitement par O_3 à d'autres procédés AOP pourrait améliorer l'efficacité du procédé afin d'atteindre une minéralisation complète des sous-produits.

Graphical abstract



Illustrations

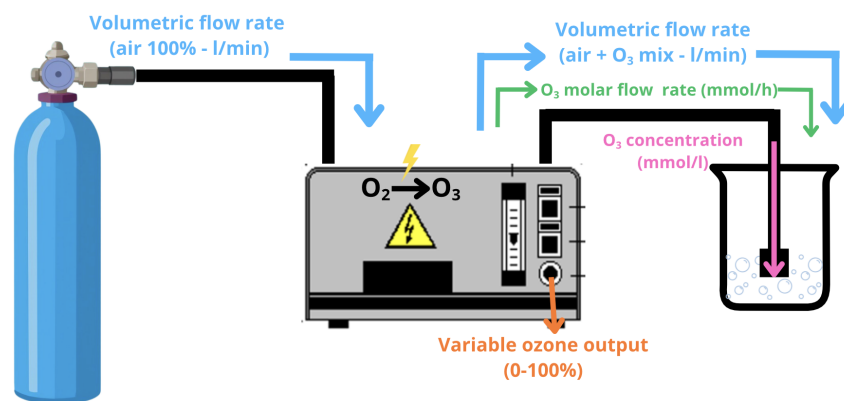


Figure 1: Experimental ozonation set up used. From left to right: air tank, ozone generator, bubbler, reactor. Different parameters are taken into account to optimize the ozonation process. A fixed air volumetric flow rate (l/min) is sent to the ozone generator. The percentage of ozone wanted in the output gas is set by the rotating knob, ranging from 0 to 100%. A gas mixture (air + O_3) is then injected in the solution through the bubbling system, with a given gaseous ozone molar flow rate (mmol/h) and concentration (mmol/l).

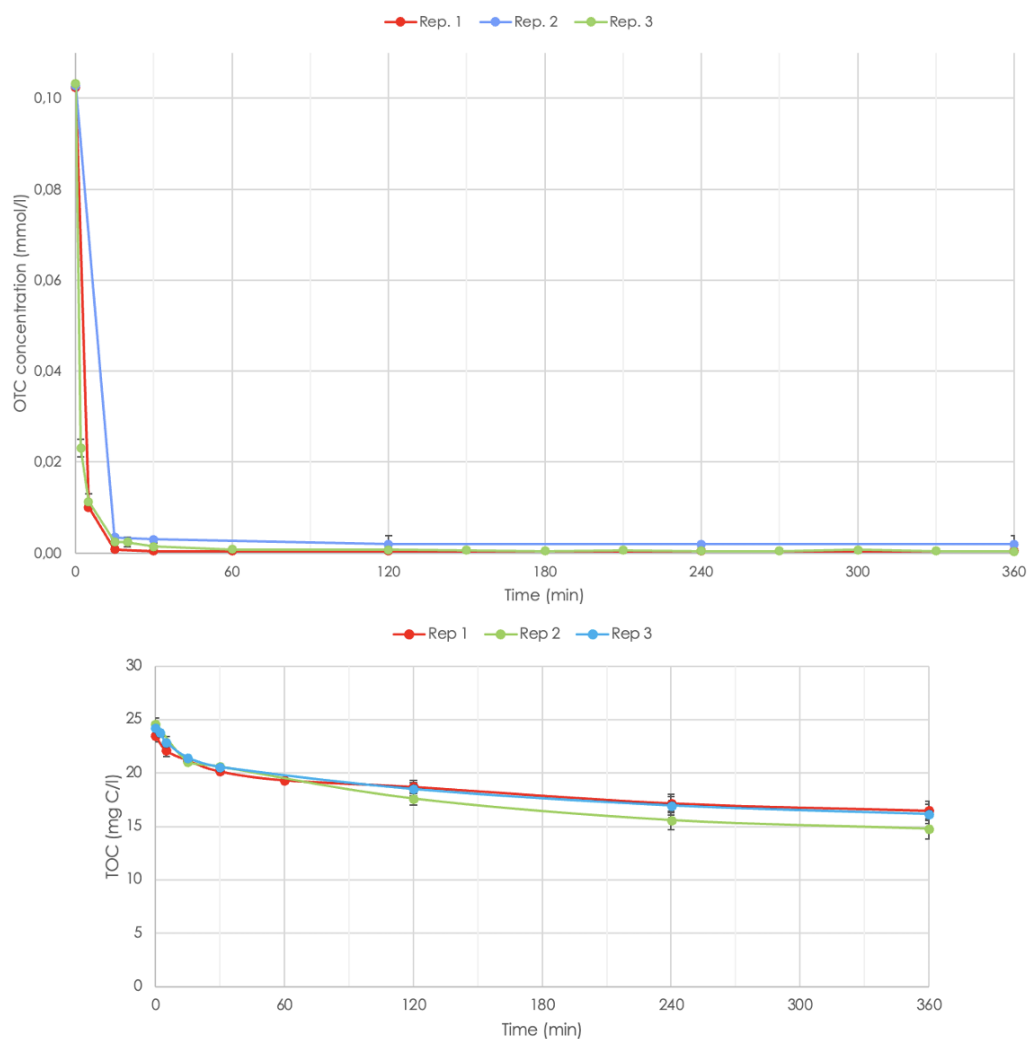


Figure 2: Results from the degradation test of OTC·HCl over 6 hours. Initial OTC·HCl concentration = 0.1 mmol/l and O_3 flow rate = 31 mmol/h. Top: Evolution of the OTC·HCl concentration (mmol/l), removal efficiency = - 90% in 5 minutes. Bottom: Evolution of the TOC (mg_C/l), removal efficiency = - 35% in 6 hours. The half length of the error bars is σ and contains 68% of the values if the gaussian error is accepted.

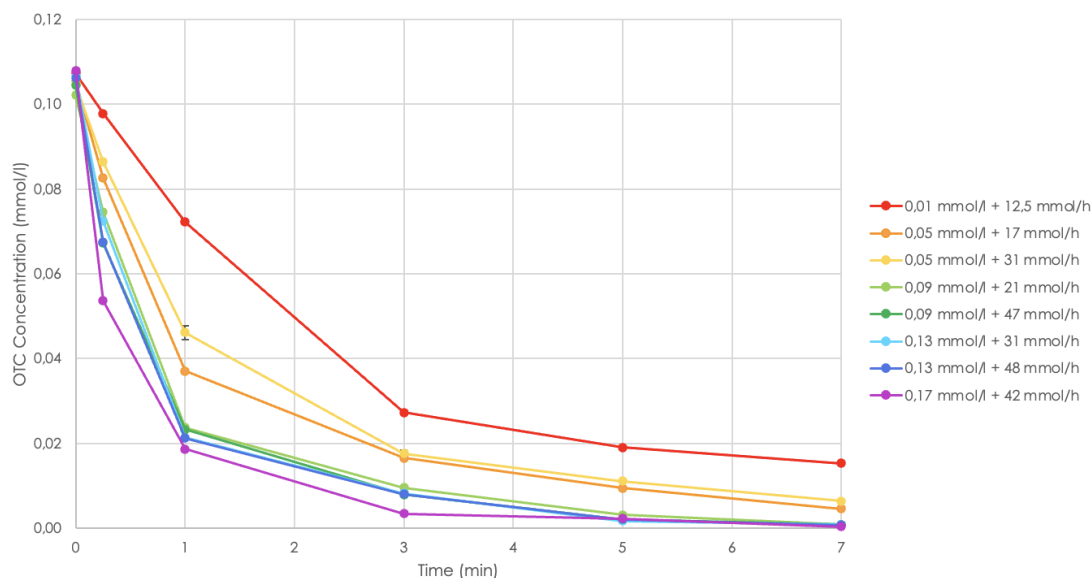


Figure 3: Evolution of the remaining OTC·HCl concentration (mmol/l) depending on the parameters of the ozone generator selected and over 7 minutes. Operating conditions: $[\text{OTC} \cdot \text{HCl}] = 0.1 \text{ mmol/l}$. The bubbling system used is the diffusing stone.

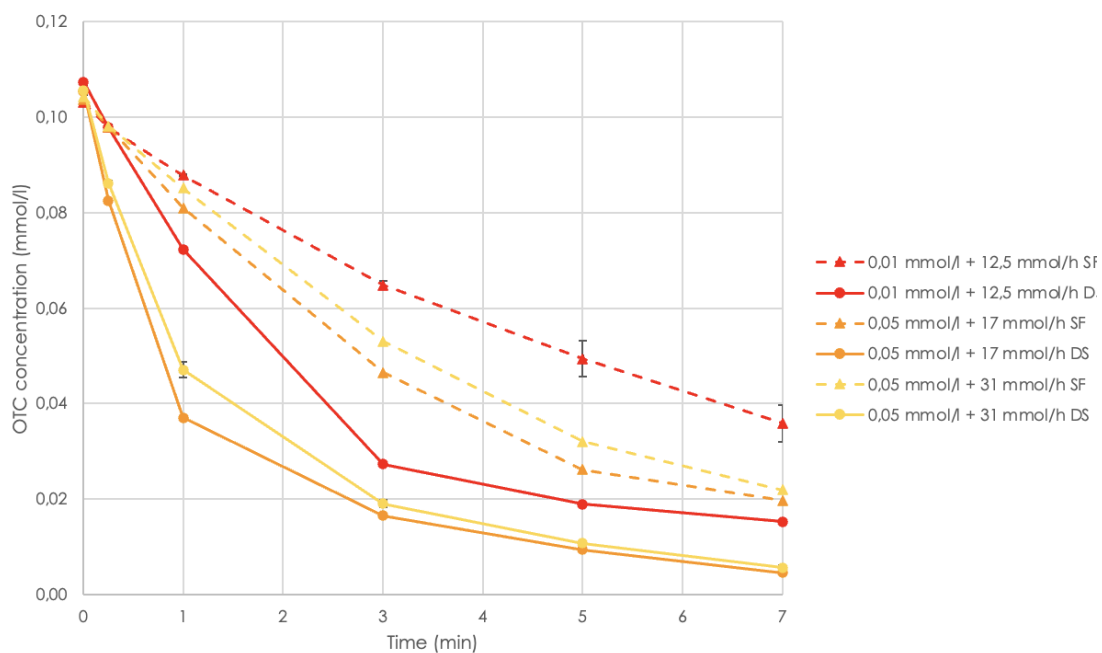


Figure 4: Comparison of the efficiency of two bubbling systems: a glass sintered filter (SF) and an aquarium diffusing stone (DS). Top: Evolution of the OTC·HCl concentration (mmol/l) depending on the ozone generator parameter. The initial OTC·HCl concentration was of 0.1 mmol/l.