

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université A. MIRA – BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département de Génie des Procédés



## Mémoire de fin de cycle

En vue de l'obtention du diplôme Master en Génie des Procédés

Option

Génie chimique

Présenté par

*M<sup>elle</sup>. KADJI Hakima & M<sup>elle</sup>. KHEBBACHE Farida*

*Thème*

***ETUDE CINETIQUE DE LA DEGRADATION DE LA  
SULFAMETHAZINE PAR LE PROCEDE EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS ET FAISABILITE  
DU COUPLAGE DE CE PROCEDE AU TRAITEMENT BIOLOGIQUE***

**Nom et Prénom**

**Grade**

Mme AISSANI F.

Professeur à l'Université A.MIRA, Béjaïa

Présidente

Mr BOUDRAHEM F.

Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa

Examineur

Mr YAHIAOUI Idris.

Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa

Rapporteur

*Promotion 2015*

## Remerciements

On commence par remercier Dieu d'avoir eu la bonté de nous avoir entouré de personnes formidables, qui ont chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de notre cheminement, contribués, d'une manière ou d'une autres à la réalisation de notre projet fin d'étude.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre profonde gratitude et notre reconnaissance à notre encadreur: Mr. YAHIAOULI pour son aide et surtout ses corrections du manuscrit, ses remarques pertinentes lors de la réalisation des essais et d'analyses au laboratoire, et surtout pour ses critiques judicieuses, ses attentions inlassables, son enthousiasme de chercheur a instauré une ambiance propice au travail. On le remercie pour son soutien moral, pour sa disponibilité. On a trouvé auprès de lui compétence, rigueur, générosité et sympathie.

On tient à adresser nos vifs remerciements, à toute l'équipe du Laboratoire de Génie des Procédés, pour leur gentillesse, leur modestie, leur aide, leurs conseils, je cite parmi eux, M<sup>me</sup>. RABHI, M<sup>me</sup> AMRANI, M<sup>me</sup> BARADAI et M<sup>me</sup>. BENAMOUR.

Nos remerciements se tournent également vers M<sup>me</sup>. AISSANIF, professeur à l'université de Bejaia, de nous avoir fait l'honneur de présider ce jury, et Mr. BOUDRAHEM. F, d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail et pour sa lecture du manuscrit.

Enfin, on voudrait tout autant exprimer notre reconnaissance à tous ceux qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

*Je dédie ce modeste travail*

*A la lumière de mon chemin, mes parents qui m'ont donné la vie, le symbole de tendresse et l'école de mon enfance, qui ont veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner de l'aide et à me protéger durant toutes les années d'études. Que Dieu les garde et les protège.*

*A mes frères et sœurs*

*A mes nièces et neveux*

*A mes beaux frères et mes belles sœurs*

*Aux étoiles de ma vie : mes amis*

*A tous ceux qui me sont chères*

*A tous ceux qui m'aiment*

*A tous ceux que j'aime.*

*A Ida*

*KIMA*

*Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail*

*A la mémoire de mon père et ma grand-mère*

*A ma très chère mère à qui je dois tout, je la remercie*

*pour tous ses sacrifices*

*A mes très chers frères*

*A mes très chères sœurs*

*A tous mes cousins et cousines*

*Mes nièces et neveux*

*A mon oncle et sa femme*

*A ma tante bien aimée et son mari*

*A mes très chères Sissouh, Sara, Marianne et Liane*

*A mes très chers et adorables amis*

*Sans oublier mon binôme Hakou*

*A tous mes collègues de la promotion 2015*

*Farida*

**Liste des figures**

Figure I.1. Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton.	13
Figure I.2. Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde ( $\text{MO}_x$ ).	16
Figure I.3. Représentation schématique de la production les radicaux sulfate ( $\text{SO}_4^{\bullet-}$ ) par le procédé Electro/ $\text{Fe}^{3+}$ /Peroxydisulfate.	19
Figure II.1. Dispositif électrochimique.	29
Figure II.2. Plaques en plomb utilisées.	30
Figure II.3. Courbe d'étalonnage pour le dosage de la Sulfaméthazine (SMT)	32
Figure II.4. Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.	33
Figure II.5. Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions $\text{Pb}^{2+}$ .	34
Figure II.6. Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO par mesure manométrique.	35
Figure III.1. Dégradation de la sulfaméthazine avec différents procédés	38
Figure III.2. Influence de la densité du courant pour la dégradation de la SMT.	39
Figure III.3. Influence de la concentration en $\text{Fe}^{3+}$ sur la dégradation de la SMT.	40
Figure III.4. Influence de la concentration en PDS sur la dégradation de la SMT.	41
Figure III.5. Influence de la concentration initiale en SMT sur sa dégradation.	42
Figure III.6. Evolution des rapports $[\text{SMT}]_t/[\text{SMT}]_0$ et $\text{DBO}_5/\text{DCO}$ en fonction de la durée de l'électrolyse.	44
Figure III.7. Evolution du taux d'abattement en DCO en fonction du temps de la solution électrolysée durant 6 h lors du traitement biologique par boues activées.	45

**Liste des tableaux**

Tableau I-1. Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé électro-fenton.	14
Tableau I-2. Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé oxydation électrochimique anodique.	18
Tableau I-3. Exemples de couplages procédés électrochimiques/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.	24
Tableau I-4. Exemples de couplages procédés photocatalyse/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.	26
Tableau II-1. Caractéristiques de la sulfaméthazine	28
Tableau III-1. Constantes de vitesse apparentes de la dégradation de SMT à différentes concertations initiales en SMT	42
Tableau III-2. Concentration en ions $Pb^{2+}$ dans la solution électrolysée dans les conditions optimales de dégradation de la sulfaméthazine	44

## Liste des abréviations

BDD : Diamant dopé au bore.

BPA : Bisphénol A.

DBO<sub>5</sub> : demande biologique en oxygène mesurée au bout de 5 jours.

DCO : demande chimique en oxygène.

EC : électrochimie.

PDS : Peroxydisulfate.

POAs : Procédés d'oxydation avancée.

SAA : spectroscopie d'adsorption atomique.

SMT : sulfaméthazine.

# Tables des matières

**Remerciements**

**Dédicaces**

**Liste des tableaux**

**Liste des figures**

**Liste des abréviations**

**INTRODUCTION GENERALE**

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES ANTIBIOTIQUES ET LES  
TECHNIQUES DE TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE**

I.1. Antibiotiques dans l'environnement	5
I.1.1. Sources des antibiotiques dans l'environnement	5
I.1.1.1. Les antibiotiques à usage humain	5
I.1.1.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire	5
I.1.1.3. L'industrie pharmaceutique	6
I.1.1.4. Les activités agricoles	6
I.1.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement	6
I.1.2.1. La présence dans l'eau	6
I.1.2.2. La présence dans les sédiments	7
I.1.2. 3. La présence dans les sols	7
I.1.2. 4. La présence dans les tissus végétaux	7
I.1.3. Impact des résidus d'antibiotiques	8
I.2. Electrochimie pour le traitement des eaux	10
I.2.1. L'électrochimie pour le traitement des eaux	11
I.2.1.1. Génération de $\cdot\text{OH}$ par électrochimie	11
I.2.1.2. Description et caractéristiques de $\cdot\text{OH}$	11
I.2.2. Oxydations indirectes (procédé électro-fenton)	12
I.2.3. Oxydation directe	15
I.2.3.1. Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde ( $\text{MO}_x$ )	15
I.2.4. Procédé Electro/ $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Fe}^{3+}$ /Peroxydisulfate	19
I.2.4.1. Modes d'action du radical sulfate	20

I.2.4.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electro/Fe <sup>2+</sup> ou Fe <sup>3+</sup> /Peroxydisulfate	20
I.2.4.2.1. Effet du pH initial de la solution	20
I.2.4.2.2. Effet de la concentration initiale en catalyseur	20
I.2.4.2.3. Effet de la concentration en peroxydisulfate (S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> <sup>2-</sup> )	21
I.2.4.2.4. Effet de la densité du courant	22
I.2.5. Limite des systèmes d'épuration biologique	22
I.2.6. Dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés combinés	23
<b>CHAPITRE II : MISE EN ŒUVRE EXPERIMENTALE ET METHODES D'ANALYSES</b>	
II.1. Réactifs chimiques	28
II.1.1. Sulfaméthazine	28
II.1.2. Autres réactifs et additifs	29
II.2. Dispositif expérimental	29
II.3. Préparation des plaques de plomb/dioxyde de plomb	29
II.4. Matériels relatifs au traitement biologique	30
II.4.1 Préparation des boues activées	30
II.4.2 Condition de culture	31
II.5. Méthodes d'analyse	31
II.5.1. Analyse de l'antibiotique étudié	31
II.5.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)	32
II.5.3. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	34
II.5.4. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO <sub>5</sub> )	34
II.5.5. Mesure de la biodégradabilité	35
Conclusion	36
<b>Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION</b>	
III.1. Dégradation de la sulfaméthazine avec différents procédés	37
III.2. Influence des paramètres opératoires sur la dégradation de la sulfaméthazine	38
III.2.1. Effet de la densité du courant	38
III.2.2. Effet de la concentration initiale en ions Fe <sup>3+</sup>	39
III.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate (PDS)	40
III.2.4. Effet de la concentration initiale en sulfaméthazine	41
III.3. Faisabilité du couplage du procédé EC/Fe <sup>3+</sup> /PDS au traitement biologique (boues activées)	43

III.3.1. Effet de la durée de l'électrolyse sur la biodégradabilité	43
III.3.2. Traitement biologique biodégradabilité	44
<b>CONCLUSION GENERALE</b>	46
<b>Références bibliographiques</b>	

## **Introduction générale**

Les produits pharmaceutiques constituent une très grande gamme de la médecine humaine et vétérinaire, ils sont largement utilisés à travers le monde. Bien qu'ils soient présents dans les milieux aquatiques à faibles concentrations, leurs rejets représentent un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres. Ces dernières décennies, les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique [1-8]. Cette pollution provient de la consommation humaine. En effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage, contribuent à cette contamination [2]. L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique [3]. L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue suscite d'une part, une prise de conscience du problème dans le monde et d'autre part, un effort de recherche considérable est réalisé afin de remédier à ce problème.

La dégradation biologique des composés organiques est basée sur l'élimination du polluant par l'activité métabolique des organismes vivants, des microorganismes, des bactéries, et des champignons présents naturellement dans l'eau et le sol. Cependant, les procédés biologiques conventionnels ne donnent pas toujours satisfaction notamment, pour le traitement des effluents industriels, étant donné que les substances organiques produites par l'industrie chimique sont toxiques ou bien persistantes au traitement biologique. Les traitements conventionnels (adsorption sur charbon actif, procédés membranaires, coagulation-floculation, oxydations chimiques...) ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires, ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés par des composés organiques réfractaires, les procédés d'oxydation avancée (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent. Les procédés

d'oxydation avancée (POAs) impliquent la formation in situ de radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) hautement réactifs, en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau. Ces nouvelles technologies qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de traitement du 21<sup>e</sup> siècle [4].

L'intégration des POAs couplés à un traitement biologique représente une solution intéressante. L'utilisation des POAs en prétraitement conduit à la formation de composés organiques oxygénés et d'acides de faibles poids moléculaires. Ces procédés peuvent être utilisés jusqu'à ce que l'activité toxique d'un composé particulier disparaisse ou qu'un composé récalcitrant se transforme en sous-produits biodégradables [4].

Dans ce mémoire, nous nous proposons de coupler le procédé électrochimique  $\text{Fe}^{3+}$ /peroxydisulfate (PDS) à un procédé biologique aérobie sur boues activées provenant d'une station de traitement d'eaux usées urbaines (sidi ali labhar, Béjaia). Ce couplage se justifie par la volonté d'accéder à une minéralisation complète des composés organiques récalcitrants, en réduisant le temps de traitement par le procédé EC/  $\text{Fe}^{3+}$ / PDS et par conséquent, les coûts de fonctionnement. La dégradation de la sulfaméthazine (SMT); un antibiotique de la famille des sulfonamides hétérocycliques, qui est largement utilisée en médecine et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les préparations pharmaceutiques [6] a été choisie. Le choix de la sulfaméthazine est justifié par la présence de cette molécule dans les effluents des stations d'épuration [1, 7, 8].

L'objectif de notre travail est donc d'étudier la dégradation d'un antibiotique bactériostatique, qui est la sulfaméthazine en utilisant d'une part, un procédé EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS et d'autre part, EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS couplée à un traitement biologique.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres:

- Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les composés organiques récalcitrants et leurs impacts environnementaux, ainsi qu'un aperçu général sur l'utilisation des procédés électrochimiques pour le traitement des effluents chargés en composés organiques non biodégradables
- Le chapitre deux, présente l'ensemble des méthodes expérimentales, ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans cette étude.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS. En premier lieu, on a mené une étude ayant pour but

d'optimiser les paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur la dégradation de la sulfaméthazine à savoir: la densité de courant, la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$ , la concentration en PDS et la concentration initiale en SMT. En second lieu, nous avons étudié la faisabilité du couplage de ce procédé (EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS) au traitement biologique par boues activées des solutions électrolysées dans les conditions optimales.

- Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus est ensuite dressée.

## Partie 1

### Antibiotiques dans l'environnement

De nombreuses études démontrent que la plupart des eaux de surfaces sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits s'est également avérée dans les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles, seule une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques est assurée. Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie (2008), distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréctions humaines et animales, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique.

- On retrouve, parmi les sources diffuses:
  - le stockage et l'élimination inappropriés des médicaments périmés ou inutilisés [3-5] ;
  - l'excrétion métabolique par la voie urinaire ou digestive des médicaments consommés par les hommes et les animaux [3-5].
- Parmi, les sources ponctuelles:
  - le rejet direct des médicaments (et des produits chimiques utilisés au cours de la fabrication des médicaments) dans les eaux résiduaires des industries pharmaceutiques et chimiques fines [3],
  - l'élimination directe ou indirecte des agents pharmaceutiques utilisés dans les établissements de soins (laboratoires, hôpitaux, etc.),
  - la dispersion directe des médicaments vétérinaires dans l'environnement en aquaculture ou lors de traitement des animaux d'élevage, ou la dispersion indirecte en cas d'épandage des lisiers et des purins dans les sols destinés à l'agriculture,
  - la dispersion directe des molécules thérapeutiques sous formes de compléments alimentaires versées directement dans les bassins de pisciculture [4].

## **I.1. Antibiotiques dans l'environnement**

### **I.1.1. Sources des antibiotiques dans l'environnement**

L'utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire s'est répandue ces dernières années avec une consommation annuelle de 105 à 2×105 tonnes. Par conséquent, la possibilité de contamination des eaux avec de tels composés a augmentée considérablement [1,12]. Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices. Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée [1,3].

#### **I.1.1.1. Les antibiotiques à usage humain**

Les antibiotiques à usage humain sont introduits dans l'environnement sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées avant d'arriver dans les stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces [12], ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface puis les eaux souterraines par lixiviation.

En outre, certains antibiotiques périmés rejetés via les déchets ménagers et qui se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire, pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites [13].

#### **I.1.1.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire**

Une deuxième source de contamination provient des antibiotiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration [8,14,15]. Les antibiotiques destinés à l'aquaculture représentent un cas particulier. En effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage [11]. Par exemple, les tétracyclines sont administrées aux élevages aquacoles (algues, poissons ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires [16]. La nourriture non consommée, l'excrétion des différents élevages et les

effluents aquacoles constituent d'importantes sources de dispersion d'antibiotiques dans l'eau et les sédiments.

### **I.1.1.3. L'industrie pharmaceutique**

L'industrie pharmaceutique contribue également à l'augmentation de la concentration totale en antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent, à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique [11, 5].

### **I.1.1.4. Les activités agricoles**

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes.

Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l'épandage de boues municipales sur les terres agricoles peut causer le même problème que celui des fumiers [3,11]. L'érosion, le lessivage, le ruissellement et la lixiviation de ces terres, à la suite d'une pluie, contaminent les sols, les eaux souterraines et les eaux de surfaces. Finalement, les eaux de surface contaminées peuvent pénétrer dans les stations de traitement d'eau potable, qui ne sont pas conçues pour éliminer ces composés, ce qui permet à ces polluants d'accéder aux systèmes de distribution d'eau [3].

## **I.1.2. Présence des antibiotiques dans l'environnement**

La présence des antibiotiques dans les matrices environnementales a été mise en évidence grâce aux progrès des techniques analytiques, et plus particulièrement le couplage de techniques chromatographiques (chromatographie en phase gazeuse ou la chromatographie liquide haute performance) avec la spectrométrie de masse. Ce couplage permet d'évaluer des quantités de plus en plus faibles des molécules organiques, de mieux les séparer et de mieux les identifier.

### **I.1.2.1. La présence dans l'eau**

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et al. [17], ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de  $1 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ . Suite à ce cas, plusieurs

études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface [18], eaux souterraines [12], eau de mer [19], eau potable [20], effluents des stations d'épuration [19] et effluents hospitaliers [18]. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du  $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du  $\text{ng}\cdot\text{L}^{-1}$  dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines [3]. Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et triméthoprime [11].

#### **I.1.2.2. La présence dans les sédiments**

Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire sont présents dans les sédiments. Kim et Carlson [21], y ont détecté les tétracyclines, les sulfonamides et les macrolides. Les concentrations de ces composés, dans les sédiments des rivières, situées à proximité de terres agricoles, sont beaucoup plus élevées que celles présentes dans les eaux de surface ou dans d'autres sédiments de rivières localisées loin des zones agricoles, indiquant la contamination des eaux de ruissellement par des antibiotiques [11]. En pisciculture, les infections sont traitées en introduisant les agents antimicrobiens dans l'eau. Ces substances peuvent contaminer directement les sédiments à travers l'eau, sans subir aucune purification. Ce qui engendre une augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les sédiments ainsi que le milieu aquatique [11].

#### **I.1.2.3. La présence dans les sols**

Les sols contribuent également à la contamination de l'environnement aquatique. En effet, la plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux [8]. Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais [3].

#### **I.1.2.4. La présence dans les tissus végétaux**

Des résidus d'antibiotiques ont également été détectés dans les légumes et les céréales, tels que les carottes, les laitues, les oignons verts, les choux, les concombres et les maïs [3,22–26]. Des études expérimentales antérieures ont montré que la concentration de la sulfaméthazine

dans les tissus végétaux était de l'ordre de 0,1 à 1,2 mg·Kg<sup>-1</sup> [26]; les concentrations les plus élevées ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre. Par ailleurs, Boxall et al. [25] ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime étaient présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes.

### **I.1.3. Impact des résidus d'antibiotiques**

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même à faibles concentrations [3]. L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et la non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices [27]. Les propriétés physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales [11]. Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. Yiruhan et al. [20] ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacin, la ciprofloxacine, la loméfloxacin et l'entofloxacin, dans l'eau de robinet, à Guangzhou en Chine ; les résultats obtenus montrent que tous les antibiotiques cibles étaient détectés à des concentrations de l'ordre de 1 à 680 ng·L<sup>-1</sup>. Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telle que la pénicilline G ou la méthicilline entraînent des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de tâches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie [11]. De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité des communautés bactériennes fonctionnelles et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et le déséquilibre des écosystèmes microbiens [28]. Des études antérieures [29,30] ont montré que certains

antibiotiques tels que l'erythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent l'activité des communautés microbiennes nitrifiantes et dénitrifiantes.

## Partie 2

### Électrochimie pour le traitement des eaux

L'utilisation de l'électricité pour le traitement des eaux remonte à 1889 [28]. L'électrocoagulation (EC) a été l'un des premiers procédés électrochimiques développé avec l'utilisation d'électrodes de fer et d'aluminium aux Etats-Unis en 1909 [29], puis avec l'élargissement du procédé à plus large échelle pour le traitement de l'eau potable en 1946 [30]. Le procédé est basé sur la génération de cations métalliques, typiquement  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ , à partir d'électrodes du métal M correspondant, traversées par un courant continu. L'électrodissolution en continu de l'anode sacrificielle donne naissance à des complexes d'hydroxydes de fer ou d'aluminium qui polymérisent et jouent le rôle de coagulants vis-à-vis des composés organiques présents dans l'eau à traiter. Ces derniers sont alors piégés par précipitation, complexation, attraction électrostatique ou adsorption sous forme de floccs. Les cations servants de coagulants sont produits à l'anode alors que de l'hydrogène est dégagé à la cathode. Les fines bulles d'hydrogène générées à la cathode ainsi que celles d'oxygène générées à l'anode entraînent les particules en suspension vers la surface de la solution par électroflottation [32-34].

#### I.2. L'électrochimie pour le traitement des eaux

En une vingtaine d'années, l'électrochimie a gagné une place importante en tant que procédé pour le traitement des eaux, dans des domaines aussi diversifiés que le traitement de l'eau potable, la récupération de métaux, le traitement d'effluents d'industries laitières, textiles, etc [30]. A l'heure actuelle, les techniques électrochimiques sont au moins comparables aux techniques « classiques » en termes d'efficacité et de coût. Les procédés électrochimiques abordés dans cette section sont reconnus pour présenter des avantages communs pour la prévention et le traitement de la pollution dans l'environnement, qui sont [32-34] :

- La polyvalence et l'adaptabilité, grâce à la possibilité de travailler en oxydation et en réduction, la capacité à effectuer des séparations de phases, de concentrer ou de diluer des espèces. L'ajout de réactif supplémentaire n'est d'ailleurs bien souvent pas nécessaire. Les procédés électrochimiques permettent de faire face à de nombreux polluants, qu'ils soient dispersés en phase gazeuse, liquide ou solide et de traiter des volumes d'effluents variables, allant du microlitre aux millions de litres.
- Les coûts en énergie peuvent être contrôlés et adaptés notamment en raison des températures nécessaires souvent modérées, tout comme les potentiels et densités de

courant appliqués pour éviter ou au moins limiter des phénomènes comme les mauvaises distributions de potentiel, chute ohmique ou réactions parasites.

- L'adaptabilité à l'automatisation : les paramètres utilisés (principalement le potentiel et le courant) sont particulièrement adaptés à l'acquisition de données, au contrôle et à l'automatisation des procédés.
- La comptabilité avec les applications environnementales grâce à la nature de leur réactif principal, l'électron, considéré comme un réactif « propre ». De plus, la plupart des procédés électrochimiques sont très sélectifs et limitent donc la formation de sous-produits toxiques.
- Les coûts opératoires modérés notamment en termes d'équipement lorsque le design du réacteur ou de la cellule est adapté. Ce point est cependant à nuancer puisque le coût des électrodes varie en fonction de leur nature et bien sûr de leur surface.

## **I.2.1. Génération de $\cdot\text{OH}$ par électrochimie**

### **I.2.1.1. Description et caractéristiques de $\cdot\text{OH}$**

Le radical hydroxyle  $\cdot\text{OH}$  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. 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), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^{-9}$ sec [2, 31].

### **I.2.1.2. Mécanisme réactionnel du radical hydroxyle ( $\cdot\text{OH}$ )**

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [11], mais on peut trouver aussi des réactions d'oxydo-réduction. Donc les radicaux hydroxyles sont des oxydants non sélectifs qui peuvent réagir suivant trois mécanismes possibles: [2, 31].

### • Arrachement d'atome d'hydrogène

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par arrachement d'atome d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où le dioxygène dissous pourra ensuite réagir. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison Carbone-Hydrogène [2, 31].



### • Addition électrophile sur une double liaison

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes [2, 31].

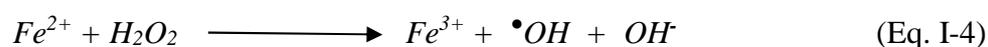
### • Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Le radical hydroxyle réagit également par simple transfert d'électron, ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule [2, 31].

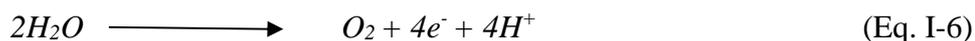


## I.2.2. Oxydation indirecte (procédé électro-fenton)

Le procédé Fenton nécessite des quantités importantes de réactifs chimiques. Il fait intervenir de nombreuses réactions chimiques et produit des boues d'hydroxydes ferriques, qu'il faut éliminer par la suite. Le procédé électro-Fenton a été développé afin de remédier à ces inconvénients tout en assurant une efficacité de traitement élevée. Ce procédé est basé sur la génération de manière continue, du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , en milieu acide, via la réduction électrochimique de  $O_2$  à la cathode (Eq. I-3). Le peroxyde d'hydrogène ainsi généré, réagit avec les ions ferreux  $Fe^{2+}$  ajoutés dans la solution à traiter, pour produire les radicaux hydroxyles ( $\cdot OH$ ) (Eq. I-4) et les ions ferriques  $Fe^{3+}$  via la réaction Fenton (Eq. I-4), qui est favorisée par l'action catalytique du système  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$ , principalement de la régénération de  $Fe^{2+}$  par réduction de  $Fe^{3+}$  à la cathode (Eq. I-5) [35-38].

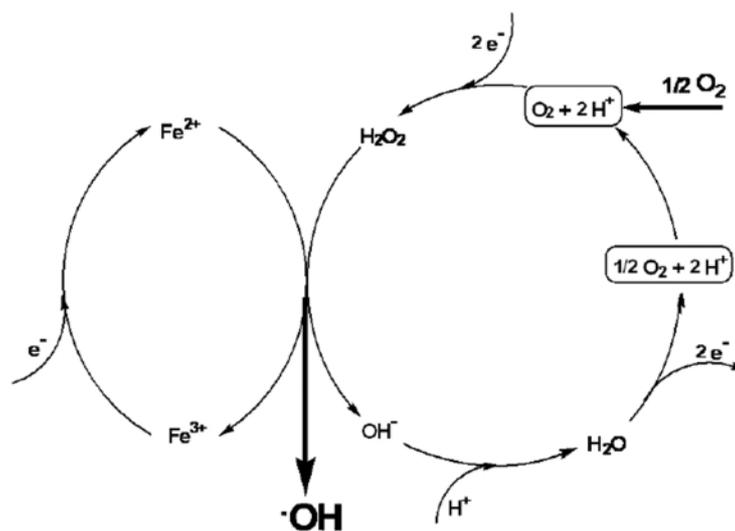


Ainsi, l'électrogénération *in situ* de  $H_2O_2$  permet de supprimer la consommation de réactif chimique, et la génération électrocatalytique des ions ferreux permet de limiter sa concentration, et par conséquent d'éliminer la formation de boues d'hydroxyde ferrique. La réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est simplement l'oxydation de l'eau en  $O_2$  (Eq. I-6) [39]. Cette réaction fournit 75% de l' $O_2$  à la réaction (Eq. I-3) pour produire le  $H_2O_2$  et elle régule aussi le pH du milieu.



Le mécanisme réactionnel décrivant la génération de radicaux ainsi que la régénération du catalyseur est présenté en Figure I.1.

Les cathodes les plus utilisées sont les feutres de carbone et les cathodes à diffusion d'oxygène, qu'elles soient intégrées dans des montages à trois électrodes (à potentiel imposé dans des réacteurs à deux compartiments séparés par une membrane) ou à deux électrodes (à courant imposé dans un compartiment unique). En fait, ces matériaux sont les plus utilisés car ils sont réputés pour permettre la réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène via un mécanisme à deux électrons [35-38].



**Figure I.1.** Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton [39].

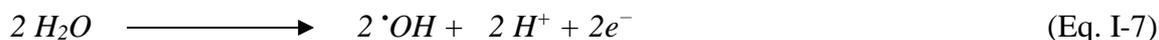
Le procédé électro-Fenton a été exploité pour le traitement de différents polluants organiques récalcitrants. Une synthèse non exhaustive de l'ensemble des travaux est présentée dans le Tableau I-1.

**Tableau I-1.** Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé électro-fenton.

Auteurs	Molécules cible	Concentration mg/L, mM	Type de procédé	Efficacité de traitement
Ferrag-Siagh et al. [43]	Tétracycline	100	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 68 % pour 2h Taux de minéralisation = 86 % pour 4h
Ferrag-Siagh et al. [44]	Tylosine	100	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 57 % pour 2h Taux de minéralisation = 67 % pour 4h
Mansour et al. [45]	Sulfamethazine	0.71	Electro-fenton	Taux de dégradation = 75.80 % pour 1h
Özcan et al. [46]	Colorant Acide orange 7	0.1	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 92%
Özcan et al. [47]	Colorant Basique Bleu 3(bb3)	0.1	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 98 %
Özcan et al. [48]	Picloram (Herbicide)	0.125	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 95 %
Özcan et al. [49]	Propham (Herbicide)	0.25 mM	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 94%
Özcan et al. [50]	Clopyralid (Herbicide)	1.5 et 3	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 100 %
Dirany et al. [51]	Sulfaméthoxazole	0.208 mM,	Electro-fenton BDD	taux de minéralisation obtenu était de 98% après 600 min d'électrolyse
Yahya et al. [52]	Ciprofloxacine (CIP)	0.15 mM	Feutre de carbone et l'anode en platine	la dégradation totale de ce composé a été atteinte au bout de 8 min d'électrolyse et un taux de minéralisation de 95% a été obtenu après 360 min de traitement.
Garcia-Segura et al. [53]	Fluméquine	62	anode en BDD et une cathode à diffusion d'air en PTFE	Le taux d'abattement du COT atteint était de 89% après 360 min d'électrolyse.

### I.2.3. Oxydation directe

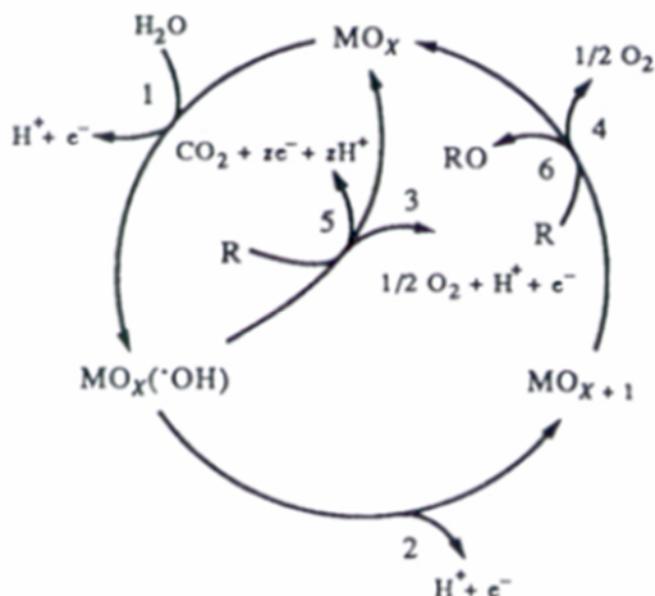
Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$  par oxydation de l'eau selon l'équation (Eq. I-7) [40, 41].



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimensions [40, 41] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique ( $\text{MO}_x$ ). Elles peuvent être classées comme électrodes actives ou électrodes non-actives, suivant leur nature chimique. Les électrodes actives permettent l'oxydation sélective des composés organiques via la formation d'un oxyde métallique dont le degré d'oxydation du métal est plus élevé ( $\text{MO}_{x+1}$ ). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique  $\text{RuO}_2$  ou  $\text{IrO}_2$ . Par contre, pour les électrodes non actives, la formation d'oxyde métallique dont le degré d'oxydation est le plus élevé pour le métal n'est pas possible (cas des électrodes de types  $\text{SnO}_2$  et  $\text{PbO}_2$ ). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés.

#### I.2.3.1. Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde ( $\text{MO}_x$ )

Le schéma réactionnel général, proposé par Comninellis [41], pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde ( $\text{MO}_x$ ) est représenté sur la Figure I.2. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode, elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

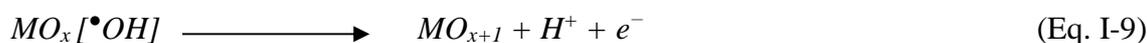


**Figure I.2.** Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde ( $MO_x$ ) [41]

Dans la première étape (1),  $H_2O$  (ou  $OH$ ) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

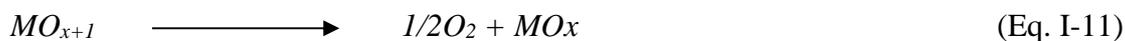
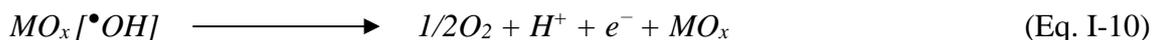


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur  $MO_{x+1}$  :



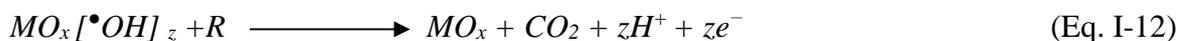
Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ( $MO_x[ \bullet OH ]$ ), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur ( $MO$ ).

En absence de composés organiques oxydables, ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4 Figure I.2) :

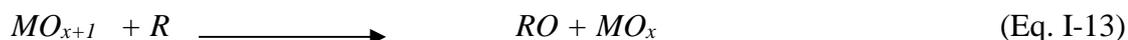


En présence de composés organiques par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

- Une attaque électrophile du radical hydroxyle (oxygène actif physisorbé) sur le composé organique qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode (étape 5) :



- L'oxydation du composé organique par l'oxyde supérieur (oxygène actif chimisorbé) qui conduit généralement à la formation sélective d'espèces oxydées (conversion) (étape 6) :



L'oxydation anodique est entre autre utilisée pour traiter les polluants organiques contenus dans les eaux usées. Cette méthode est basée sur la génération de radicaux hydroxyles adsorbés ( $\bullet OH$ )<sub>ads</sub> sur la surface d'une anode ayant une surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau élevée. L'oxydation anodique des polluants organiques s'effectue dans le compartiment anodique d'une cellule divisée ou dans une cellule non divisée, à l'aide de différents matériaux d'anode comme Pt, PbO<sub>2</sub>, ou en diamant dopé au bore (BDD). L'utilisation d'une anode classique telle que Pt conduit à une minéralisation partielle des eaux polluées. Par contre, l'électrode BDD, qui possède une surtension beaucoup plus élevée, permet une minéralisation totale des polluants aromatiques grâce à une production plus importante de radicaux hydroxyles. L'efficacité de l'élimination des antibiotiques et des colorants par oxydation anodique a été examinée par plusieurs auteurs (Tableau I-2).

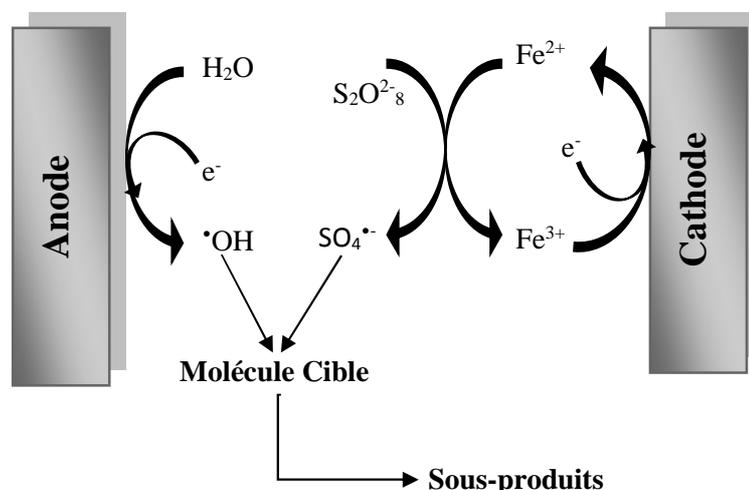
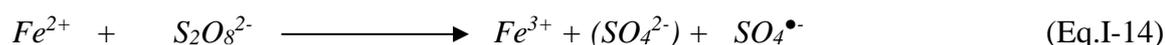
**Tableau I-2.** Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé oxydation électrochimique anodique.

Auteurs	Médecule cible	Concentration	Type de procédé	Efficacité de traitement
Yahiaoui et al. [54]	Tétracycline	100 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Taux de minéralisation= 86 % pour 3h
Yahiaoui et al. [55]	Bleu de méthylène	134 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Taux de dégradation= 95.6 % pour 3h
Yahiaoui et al. [56]	Colorant BY28	134 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Taux de dégradation= 96 % pour 3h
Yahiaoui et al.[57]	Phénol	200 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO <sub>2</sub> )	Taux de dégradation= 71 % pour 5h Taux de minéralisation = 45 % pour 5h
Brillas et al. [58]	Acide 4 chlorophénoxyacétique	194 mg/L	Oxydation électrochimique (DDB)	Le taux d'abattement du COT atteint était de 70% après 180 min de traitement.
Gonzalez et al. [59]	Triméthoprim	1.72 10 <sup>-4</sup> mol/L	Oxydation électrochimique (DDB)	La dégradation totale du TMP a été obtenue à pH 3, à une température de 25°C, pour un débit de 1.25 cm <sup>3</sup> ·min <sup>-1</sup> (temps de rétention 0.996 min) et avec une densité de courant égale à 207 mA·cm <sup>-2</sup> .
Yahiaoui et al. [60]	Tétracycline Tylosine	50 mg/L	Oxydation électrochimique Carbone vitreux	dégradation totale après 50 min pour tétracycline et 40 min pour Tylosine
Yahiaoui et al. [61]	Colorants BY28 et bleu de Méthylène	50 mg/L	Oxydation électrochimique Carbone vitreux	dégradation totale après 120 min pour BY28 et 140 min pour bleu de Méthylène

### I.2.4. Procédé Electro/ $Fe^{2+}$ , $Fe^{3+}$ /Peroxydisulfate

Ces dernières années un nouveau procédé dans lequel le procédé électrochimique (EC) à été couplé avec les ions ferreux ( $Fe^{2+}$ ) et le peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ), à été proposé pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Ce procédé peut être une technique très prometteuse pour le traitement des polluants organiques réfractaires. Comme pour les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ), les radicaux sulfate ( $SO_4^{\bullet-}$ ) ont un potentiel redox élevé ( $E^0 = 2,6$  V), qui peut oxyder les molécules organiques. De plus, les radicaux sulfates ont une demi-vie plus longue que les radicaux hydroxyles. Le radical  $SO_4^{\bullet-}$ , comme  $\bullet OH$ , réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins,  $SO_4^{\bullet-}$  présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [62]. D'après Neta *et al.* [62] et Steenken *et al.* [63], le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

La source de production des radicaux sulfates est le peroxydisulfate ( $S_2O_8^{2-}$ ). Ce dernier présente une grande solubilité dans l'eau et une stabilité élevée à température ambiante. En général, le peroxydisulfate peut être activé par la chaleur [64-66], UV [64,67-69] ou des métaux de transition tels que  $Co^{2+}$ ,  $Ag^+$ , et  $Fe^{2+}$  [70]. Le  $Fe^{2+}$  a l'avantage d'être de bon marché, non toxique et efficace. Il été largement utilisé dans les procédés catalytiques d'oxydation [71]. Le réactif  $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$  est similaire au réactif de fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ ). Le peroxydisulfate peut être activé par le  $Fe^{2+}$  (Eq. I-14) et le mécanisme de dégradation est donné sur la Figure I.3



**Figure I.3.** Représentation schématique de la production des radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) et hydroxyles ( $OH^{\bullet}$ ) par le procédé Electro/ $Fe^{3+}$ /Peroxydisulfate

### **I.2.4.1. Modes d'action du radical sulfate**

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons [72] :

- Arrachement d'un atome d'hydrogène
- Addition sur double liaison
- Transfert d'électron

### **I.2.4.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electro/Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/Peroxydisulfate**

Le procédé d'oxydation électrochimique couplé au peroxydisulfate et Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres on distingue le pH de la solution, la concentration initiale en ions Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>, la concentration initiale en PDS, la densité de courant appliqué et la concentration initiale en polluant [72,73].

#### **I.2.4.2.1. Effet du pH initial de la solution**

Le pH initial de la solution a une importance cruciale dans le procédé électro/Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/Peroxydisulfate. Heng et al. [72] et Wu et al. [73] rapportent que la plus grande efficacité du procédé EC/Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/PDS est obtenue à pH = 3 avec des taux de dégradation de l'ordre de 76.5 % et de 77.1% pour le bisphénol A (BPA) et l'acide orange 7, respectivement. La diminution du taux de dégradation à pH supérieurs à 3 est due à la précipitation des ions ferreux et ferriques.

Zhang et al. [74] ont suivi la dégradation d'un lixiviat de décharge par le procédé électro/Fe<sup>2+</sup>/PDS. Ces auteurs rapportent aussi que leur meilleur taux d'abattement en DCO est obtenu à pH = 3.

Les travaux de Hou et al. [75] sur la dégradation de la tétracycline par le procédé Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/PDS/ Irradiation par ultrasons ont permis d'observer que le pH initial n'a aucune influence sur le taux de dégradation de la tétracycline.

#### **I.2.4.2.2. Effet de la concentration initiale en catalyseur (Fe<sup>2+</sup> et Fe<sup>3+</sup>)**

Il a été montré dans de nombreuses études [72, 73], qu'une forte concentration en catalyseur (Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>) dans la solution est en faveur d'un meilleur taux de dégradation ou de minéralisation. L'effet de la concentration en Fe<sup>3+</sup> sur le taux de dégradation du BPA a été étudié par Heng et al. [72] dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA

de 0.22 mM, une concentration en PDS de 10 mM, une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 mM, une densité de courant de  $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et pour un pH de 3. Quant à la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$ , elle a été fixée à 1, 2 et 4 mM. Le taux de dégradation du BPA est de 48.6 %, 76.5 %, 99.4 % respectivement. L'augmentation de la concentration de  $\text{Fe}^{3+}$  conduit à une plus grande régénération des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et de ce fait, plus de radicaux sulfates libres seront disponibles pour dégrader le BPA disponibles.

La dégradation de l'acide chlorfibrique par le procédé EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS a été effectuée par Heng et al. [76]. Le taux de dégradation de l'acide chlorfibrique passe de 65.3% à 82% après 60 min de réaction, lorsque la concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  passe de 0.25 à 1mM. Les auteurs ont attribué ça, aux quantités importantes de  $\text{Fe}^{2+}$  générées, donc plus de radicaux sulfates seront disponibles pour dégrader les molécules organiques. Les mêmes conclusions ont été tirées par Hou et al. [75] ainsi que Zhang et al. [74].

#### **1.2.4.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate ( $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ )**

Le peroxydisulfate (PDS) est la source des radicaux sulfates dans le procédé EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS. Pour évaluer l'effet de la concentration en PDS, Heng et al. [72] ont réalisé quatre expériences en faisant varier la concentration en PDS (1, 5, 10 et 20 mM) dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA fixée à 0.22mM, une concentration en  $\text{Fe}^{3+}$  de 2 mM, une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 mM, un pH de 3 et une densité de courant fixée à  $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les résultats de ces essais ont montré que l'augmentation de la concentration en PDS de 1 à 10 mM, fait augmenter le taux de dégradation de BPA de 57.5% à 99.2%. Cependant, une augmentation de la concentration jusqu'à 20 mM, n'améliore pas le taux de dégradation enregistré avec une concentration de 10 mM.

Les résultats des travaux menés par Wu et al. [73] sur l'influence de la concentration initiale en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  sur la dégradation de l'acide orange 7 par le procédé EC/ $\text{Fe}^{2+}$ /PDS, montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de l'acide orange. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  de 2 mM à 12 mM conduit à l'augmentation de l'efficacité de décoloration de 70.7 % à 96.5 %.

Hou et al. [75] ont étudié l'influence de la concentration initiale en PDS sur la dégradation de la tétracycline. Les valeurs testées en PDS sont : 20, 50, 100, 200 et 400 mM. L'efficacité de dégradation de la tétracycline augmente significativement quand on augmente la

concentration de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$  dans l'intervalle allant de 20 à 200 mM, cependant, quand la concentration en PDS a été augmentée au-delà de 200 mM, l'efficacité de dégradation diminue. L'excès en PDS engendre une production d'anions sulfates et non pas des radicaux sulfates, ce qui explique la diminution de l'efficacité quand la concentration en PDS a été fixée à 400 mM.

#### **I.2.4.2.4. Effet de la densité du courant**

L'effet de la densité du courant sur le taux de dégradation du BPA a été examiné par Heng et al. [72] dans l'intervalle délimité par  $8.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  et  $33.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en passant par  $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ . Les essais ont été effectués avec une solution à 0.22 mM de BPA, à pH 3, en présence de 2 mM de  $\text{Fe}^{3+}$ , une concentration en PDS de 10 mM et une concentration en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 50 mM.

Les résultats montrent que le taux de dégradation augmente avec une augmentation de la densité du courant. En effet, pour des densités de courant de  $8.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,  $33.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ , les taux de dégradation obtenus sont respectivement 63.2%, 84.2%, 98.4%. L'augmentation de la densité du courant conduit à une production rapide des ions ferreux, donc une décomposition du PDS pour générer des radicaux sulfates par une réaction de transfert d'électrons. Les mêmes conclusions ont été tirées par Wu et al. [73] qui ont étudié la dégradation de l'acide orange 7 par voie EC/ $\text{Fe}^{2+}$ /PDS. De même, l'effet positif de l'augmentation de la densité du courant dans le procédé EC/ $\text{Fe}^{3+}$ /PDS a été démontré par Zhang et al. [74] et par Heng et al. [76].

#### **I.2.5. Limites des systèmes d'épuration biologique**

Les procédés d'épuration des eaux usées les plus appropriés sur le plan environnemental, les plus maîtrisés sur le plan technologique et les moins coûteux financièrement, sont sans conteste ceux qui reposent sur une dégradation biologique. Parmi ces techniques, on peut citer:

- les boues activées;
- la biofiltration;
- les lits bactériens

Leurs faibles coûts ainsi que leur efficacité vis-à-vis de la dégradation de tous les polluants biodégradables leur ont donné une place prépondérante dans la gestion des eaux usées. Cependant, leurs limites apparaissent lorsque les eaux à traiter contiennent des polluants difficilement biodégradables, récalcitrants et/ou toxiques. Les deux premiers types d'effluents

traversent le système sans subir de traitement et se retrouvent dans l'environnement dans leur état initial. Par contre, les derniers ont un effet néfaste sur le fonctionnement des stations d'épuration biologique, car ils peuvent inhiber l'activité microbienne ou carrément détruire les microorganismes du système d'épuration.

Les effluents biorécalcitrants nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce type de polluants, tels que l'incinération et les procédés d'oxydation avancée.

### **I.2.6. Dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés combinés**

L'augmentation du temps de traitement est synonyme d'augmentation de la consommation en réactifs et en énergie [40, 66]. Par exemple, dans le cas de l'électrooxydation, l'efficacité coulombienne est largement dépendante du matériel d'électrode utilisée en raison de la forte compétition avec la formation d'oxygène justifiant dans certains cas difficilement la consommation en énergie et limitant ainsi l'application industrielle de ce type de procédé (électrochimique). De manière générale, le coût en énergie est le frein majeur pour le développement des traitements électrochimiques à l'échelle industrielle. Par exemple, l'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée pour le traitement d'effluents récalcitrants a récemment été estimée à 10-20 €·m<sup>-3</sup>, alors qu'un couplage photo-Fenton solaire/procédé biologique à l'échelle industrielle a été estimée à 7 €·m<sup>-3</sup> [67]. Afin de minimiser les coûts opératoires tout en tentant d'assurer une minéralisation satisfaisante, et une eau de qualité répondant aux critères attendus, il est possible de coupler différents procédés comme en particulier les procédés physico-chimiques aux procédés biologiques. Généralement, les procédés physico-chimiques sont utilisés comme prétraitements et ont pour objectif d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent à traiter, ou en diminuer la toxicité, de telle sorte que celui-ci puisse ensuite être minéralisé par un traitement biologique [40, 66, 67]. Les tableaux (I-3 et I-4) présentent quelques exemples d'études portant sur la dégradation de composés biorécalcitrants à l'aide d'un couplage procédé-électrochimique/traitement biologique et photocatalyse-traitement biologique.

**Tableau I-3.** Exemples de couplages procédés électrochimiques/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Lui et al. [77]	Acétamirpide	1000 mg/L	électro-oxydation sur Ti/BDD (20 mA/cm <sup>2</sup> , 7 h)	Biofiltre à boues activées (25°C, pH=7)	minéralisation 70,4% après prétraitement, 85,4 % après couplage, synergie du couplage.
Basha et al. [78]	Eau brute	DCO : 17 g/L	Oxydation sur Ti/Acier inoxydable (10 mA/cm <sup>2</sup> /7 h)	Souches pures aérobies en batch (30°C, pH 7, 120 h)	Abattement DCO 79% après prétraitement, 80-86% après couplage.
Yahiaoui et al. [54]	Tétracycline	100 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Pb, PbO <sub>2</sub> (13,8 mA/cm <sup>2</sup> , 5 h, 40°C)	boues activées (25°C, pH 7, 3 h)	minéralisation 63,3% après prétraitement, 76% après couplage
Khoufi et al. [79]	Eaux usées pressoirs à olives	DCO : 95 g/L	électro-Fenton (3,1 mA/cm <sup>2</sup> /4 h)	Biofiltre anaérobie acclimaté	Abattement DCO 53% après prétraitement, 88,4% après couplage
Babu et al. [80]	Effluent industrie textile	DCO : 8,1 g/L	Electro-oxydation Ti/RuO <sub>2</sub> (20 mA.cm <sup>-2</sup> , 5 h)	Souches pures aérobies (5 jours)	Abattement DCO 69,9% après prétraitement, 91,2% après couplage
Yahiaoui et al. [56]	Colorant BY28	134 mg/L	électro-oxydation sur Pb/PbO <sub>2</sub> (8,125 ≤ densité de courant ≤ 25 mA/cm <sup>2</sup> , 50 ≤ T ≤ 60°C, 3 h)	Boues activées (0,5 g.L <sup>-1</sup> , 30 jours)	Augmentation du rapport DBO <sub>5</sub> /DCO de 0,076 à 0,30 après prétraitement, 93% de minéralisation après couplage

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Yahiaoui et al. [60]	Mélange de Tétracycline Tylosine	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ( $E = 2.4 \text{ SCE/V}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	72 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et al. [61]	Mélange de Colorants BY28 et Bleu de Méthylène	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ( $E = 2.4 \text{ SCE/V}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	78 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et al. [55]	Bleu de Méthylène	134 mg/L	electro-oxydation sur Pt/PbO <sub>2</sub> /ECS , ( $10.66 \leq \text{densité de courant} \leq 25 \text{ mA/cm}^2$ , $41 \leq T \leq 60^\circ\text{C}$ , 3 h)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	Augmentation du rapport DBO5/DCO de 0.034 à 0.54, taux de minéralisation est de 92.03% après couplage

**Tableau I-4.** Exemples de couplages procédés photocatalyse/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement	Traitement biologique	Résultats
Essam et al. [81]	Phenol p-nitrophenol	100 mg/L 50 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	chlorella vulgariset boues activées ou Chlorella vulgariset consortium acclimaté de Alcaligenessp; et Arthrobactersp	dégradation totale de la matière organique après traitement biologique
Yahiat et al. [82]	Cyproconazole	0.085 mg /L	UV/TiO <sub>2</sub>	<i>Pseudomonas fluorescens</i>	taux de dégradation : 85.8% Taux de mineralization: 38.5%
Tanaka et Ichikawa [83]	,Sodium dodecyl sulfate Sodium dodecyl ,benzensulfonate Tetradecyl dimethyl benzyl ,ammonium Poly(oxyethylene)-p- nonyl phenyl ether	100 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Digestion anaérobie	faisabilité de couplage UV /TiO <sub>2</sub> /traitement biologique
Yahiat et al. [84]	Tetracycline et Tylosin	100 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Boues activées	Dégradation totale de la tétracycline et de la tylosin après 4h et 20h respectivement les sous produit formés sont toxiques
Kenniche et al. [85]	jaune bezacryl 5GL 300%	20 mg/L	UV/TiO <sub>2</sub>	Boues activées	Abattement DCO 69,9% après prétraitement, 91,2% après couplage



## **Conclusion**

Différents procédés de traitement ont été étudiés et développés afin d'éliminer la pollution engendrée par les composés organiques réfractaires, y compris les procédés d'oxydation avancée, qui sont capables de dégrader complètement les micropolluants organiques toxiques et persistants. D'autre part, l'utilisation d'un procédé d'oxydation avancée comme opération de prétraitement, permet de dégrader le composé non biodégradable et d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent par boues activées.

## CHAPITRE II

### Mise en œuvre expérimentale et méthodes d'analyses

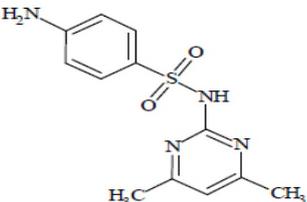
Ce chapitre présente les procédures expérimentales, les produits chimiques, les méthodes analytiques utilisées au cours de cette étude.

#### II.1. Réactifs chimiques

##### II.1.1. Sulfaméthazine

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation de la sulfaméthazine (SMT); un antibiotique de la famille des sulfonamides hétérocycliques, qui est largement utilisée en médecine, et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les préparations pharmaceutiques [6]. La Sulfaméthazine (SMT) utilisée dans cette étude a une pureté de 100 % et elle a été fournie par Alfa Aesar. Sa masse molaire, sa structure chimique, sa solubilité dans l'eau et ces deux pKa sont regroupés dans le tableau (II-1) ci-dessous.

**Tableau II.1.** Caractéristiques de la sulfaméthazine

Formule brute	Structure chimique	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
C <sub>12</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>		278.33 g/mol	1.5g/L	pKa <sub>1</sub> = 2.65 pKa <sub>2</sub> = 7.65

##### II.1.2. Autres réactifs et additifs

- Acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) pour ajuster le pH, BiochemChemopharma ;
- Peroxydisulfate (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>), pureté 99% , Sigma-Aldrich ;
- Sulfate de Sodium (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), pureté 99%, BiochemChemopharma;
- Fer (III) sulfate (Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>), pureté 100%, BiochemChemopharma;
- Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>.2H<sub>2</sub>O, pureté 99%, Prolabo;
- K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, pureté 99%, BiochemChemopharma;
- Chlorure de calcium CaCl<sub>2</sub>, pureté 96%, BiochemChemopharma ;
- Sulfate de Magnésium heptahydraté (MgSO<sub>4</sub>, 7H<sub>2</sub>O), pureté, BiochemChemopharma;

- Chlorure de fer hydraté ( $\text{FeCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pureté 99%, BiochemChemopharma;
- Chlorure d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), pureté 99%, BiochemChemopharma;
- Hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ), pureté 98%, BiochemChemopharma;
- N-Allylthiourea ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_2\text{S}$ ), pureté 98% Sigma-Aldrich ;

## II.2. Dispositif expérimental

L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique thermostatée à un seul compartiment de capacité maximale 600 mL en présence de deux électrodes. Le schéma du dispositif électrochimique (Figure II.1), est constitué :

- d'une électrode de Pb/PbO<sub>2</sub> comme anode dont les dimensions sont 50 mm x 40 mm x 1 mm;
- d'une électrode en acier 304 comme cathode dont les dimensions sont 50 mm x 40 mm x 1 mm;
- Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant (Laboratory DC supply).

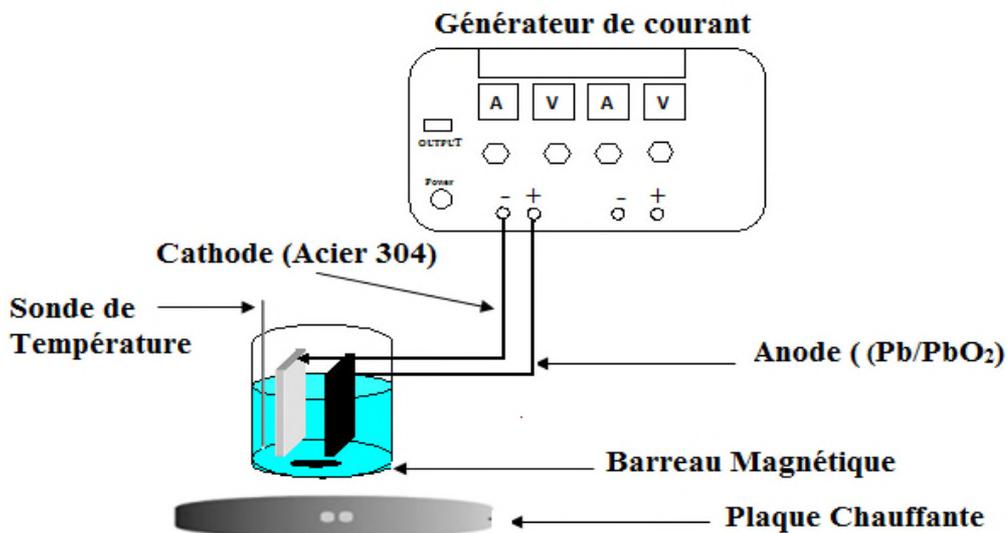
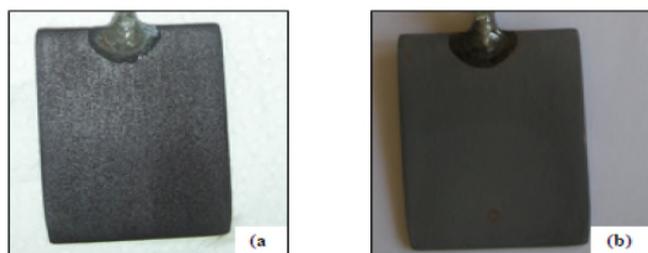


Figure II.1. Dispositif électrochimique

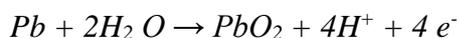
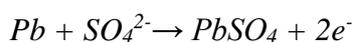
### II.3. Préparation des plaques de plomb/dioxyde de plomb

Avant l'anodisation, la surface de l'électrode en plomb a subi successivement un traitement mécanique qui consiste à décaper la surface de la plaque à l'aide d'un papier abrasif et un traitement chimique qui consiste à plonger la plaque pendant 30 min dans un bain d'acide sulfurique 1 M maintenu à une température de 65 °C. L'électrodéposition du dioxyde de plomb (PbO<sub>2</sub>) est réalisée par chronopotentiométrie à courant imposé (I=1 A) en plongeant pendant 150 min l'électrode de travail en plomb prétraitée dans une cellule électrochimique de 600 mL contenant une solution d'acide sulfurique 1 M et trois électrodes. . Le dépôt de PbO<sub>2</sub> (Figure II.2) apparaît dès le début de l'électrolyse et un dégagement de gaz est observé sur les électrodes de travail et auxiliaire. Le dépôt obtenu est noir, régulier, uniforme et poreux [1].



**Figure II.2.** Plaques en plomb utilisées : (a) avant le dépôt de PbO<sub>2</sub> ; (b) après dépôt de PbO<sub>2</sub>

Le dioxyde de plomb se forme simplement lors de la réaction d'oxydation du plomb :



### II.4. Matériels relatifs au traitement biologique

#### II.4.1. Préparation des boues activées

Les boues activées que nous avons utilisées pour le traitement biologique proviennent de la station d'épuration locale (Sidi Ali L'Abhar-Bejaia) des eaux usées. Avant utilisation, les boues sont lavées à l'eau cinq à six fois puis centrifugées après chaque lavage afin d'éliminer toute source de matière organique et de nutriments autres que celles fournies par la suite

durant la mesure de la DBO<sub>5</sub> et le traitement biologique. Après le lavage des boues, elles sont prêtes à l'expérimentation et sont alors, remises en suspension dans de l'eau distillée.

## II.4.2 Condition de culture

Dans des flacons agités de volume 250 ml, nous avons introduit des solutions de nutriments et d'oligo-éléments et une source d'azote dans chaque flacon dans des solutions de 200 ml à traiter avec une concentration de 0,5g/L de boues activées et nous les avons laissées à une température de 25°C durant le temps de l'expérience.

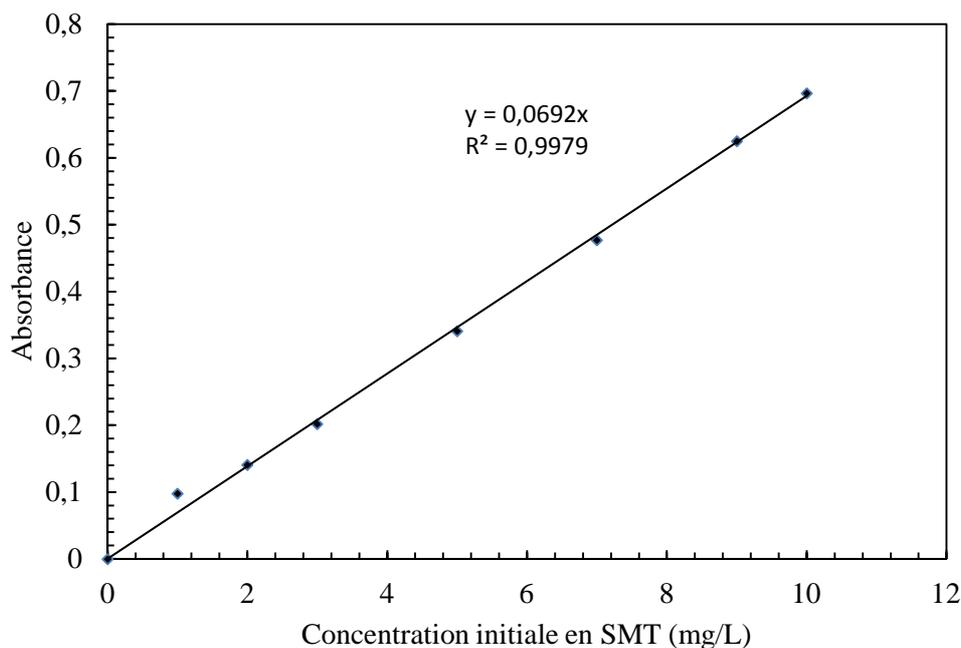
Des milieux de culture biologique ont été préparés dans des Erlenmeyers de 250 mL, contenant 200 mL de solution électrolysée à l'avance. Les minéraux ont été ajoutés dans le milieu afin d'obtenir la composition suivante (mg/L): Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 334; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 208; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, 85; CaCl<sub>2</sub>, 27,4; MgSO<sub>4</sub>.7H<sub>2</sub>O, 22,6; NH<sub>4</sub>Cl, 2; FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O, 0,26; le pH initiale a été ajusté à 7.

Les boues activées ont été ajoutées afin d'avoir une concentration initiale de 0.5 g/Len matière sèche. Les cultures ont été placées à 25°C et agitées à 250 tr/min. Des échantillons de 5 mL ont été prélevés régulièrement durant le traitement biologique, filtrés en utilisant des filtres seringue (0.45 µm) et le taux d'abattement en DCO a été mesuré.

## II.5. Méthodes d'analyse

### II.5.1. Analyse de l'antibiotique étudié

Le suivi des concentrations des solutions est réalisé par mesure des absorbances à la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}$  de la molécule étudiée à l'aide d'un spectrophotomètre UV visible de type thermo-scientific évolution 201 avec des cuves en quartz, à la longueur d'onde maximale de la sulfaméthazine  $\lambda_{\max} = 260.4 \text{ nm}$ . Pour tracer les courbes d'étalonnage, nous avons mesuré l'absorbance de solutions étalons à différentes concentrations (C) à la longueur d'onde maximale. Ces mesures, permettent de déterminer pour un trajet optique  $L = 1 \text{ cm}$ , le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  qui intervient dans la loi de Beer Lambert : Absorbance =  $\epsilon.L.C$ . La concentration en sulfaméthazine est déduite à partir de la courbe d'étalonnage (Figure II.3).



**Figure II.3.** Courbe d'étalonnage pour le dosage de la Sulfaméthazine (SMT).

### II.5.2. Spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA)

Le principe de l'absorption atomique consiste à atomiser dans une flamme la solution contenant l'élément à doser et à mesurer l'absorption du rayonnement monochromatique qui traverse la flamme. L'absorption d'une radiation obéit à la loi de Beer-Lambert :

$$\log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon.L.C$$

Avec :

$I_0$  : intensité de la radiation incidente;

$I$  : intensité de la radiation après absorption;

$\epsilon$  : coefficient d'absorption spécifique de l'élément à doser;

$C$  : concentration de l'élément à doser ;

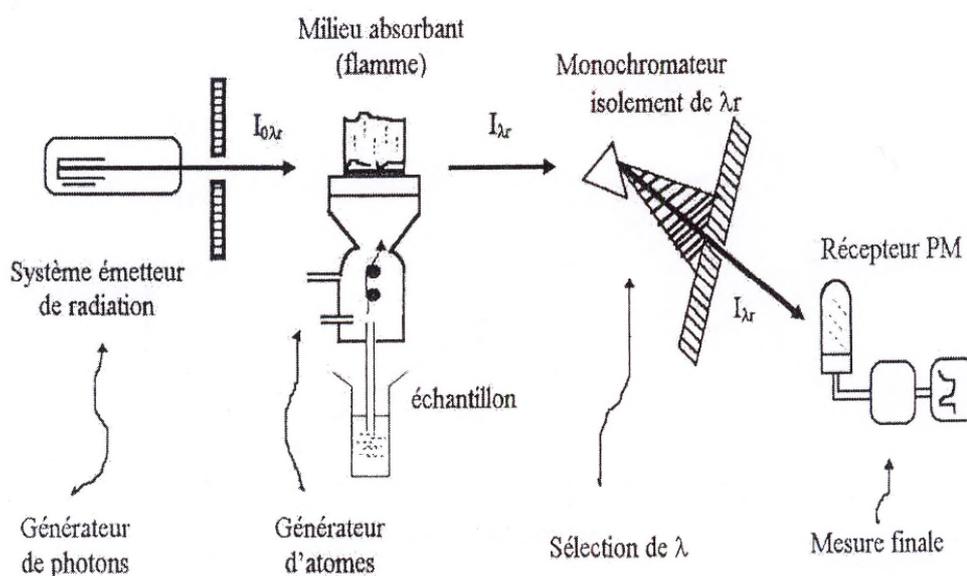
$L$ : longueur du trajet dans la flamme contenant l'élément à doser.

Selon le schéma général de l'installation (Figure II.4), on distingue :

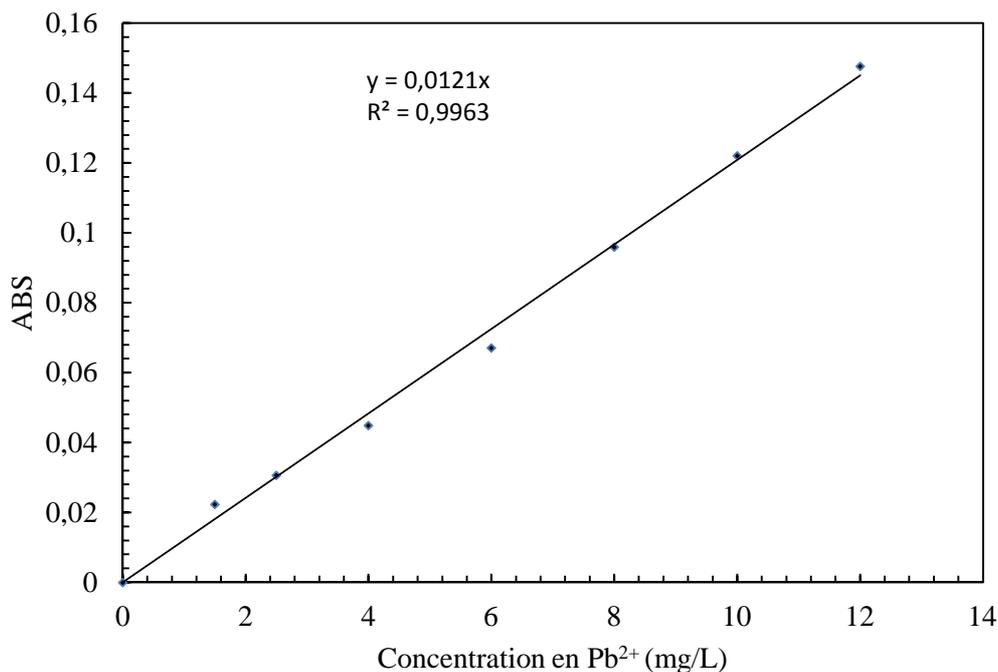
- une source de lumière qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde  $\lambda$ ;
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source;

- un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atomes à l'état fondamental ;
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde  $\lambda$  ;
- un détecteur couplé à un système électrique pour enregistrer et traiter les signaux.

La détermination expérimentale de la concentration  $C$ , est effectuée après un étalonnage de l'appareil qui permet de s'affranchir des paramètres  $\varepsilon$  et  $L$  (Figure II. 5).



**Figure II.4.** Schéma de principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre d'absorption atomique



**Figure II.5.** Courbe d'étalonnage pour le dosage des ions  $Pb^{2+}$

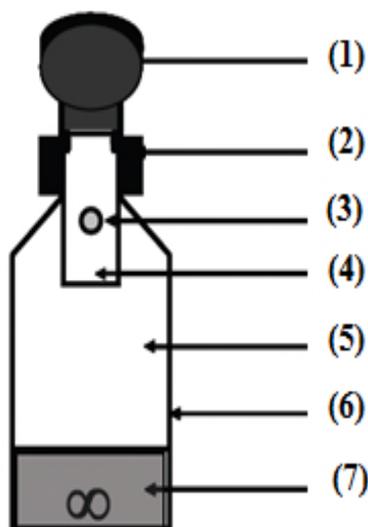
### II.5.3. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) permet d'apprécier la concentration en matières organiques dissoutes ou en suspension dans l'eau, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale. Afin de vérifier si la sulfaméthazine subit une minéralisation totale, nous avons suivi la variation de la demande chimique en oxygène (DCO) des échantillons prélevés à l'instant  $t=0$ ,  $t=3h$  et  $t=6h$ . Nous avons à cet effet, utilisé un DCO-mètre de type Machery-Nagel qui permet de réaliser les mesures avec seulement 2 mL de solution oxydées avec le dichromate de potassium associé à de l'acide sulfurique concentré et des sels de mercure introduits dans des kits DCO Nanocolor (15–160 mg/L) durant 2h de temps sous une température de  $148^{\circ}C$ .

### II.5.4. Mesure de la demande biologique en oxygène ( $DBO_5$ )

La demande biochimique en oxygène ( $DBO_5$ ) est une expression de la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans un échantillon d'eau usée. La mesure de la  $DBO_5$  est utilisée comme base pour la détection de la matière organique biodégradable dans l'eau. Lorsqu'une solution est faiblement ou pas biodégradable, sa demande biochimique en oxygène ne varie pas, ou atteint une valeur qui est relativement

faible. Dans notre étude, nous avons utilisé le système OxiTop (OXITOP IS6 ; WTW, Alès) (Figure II.6), c'est un procédé sans mercure, basé sur le principe manométrique, permettant la détermination de la BDO<sub>5</sub> selon la norme EN1889-2 relative à l'autocontrôle. Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation et de température constantes (20°C). Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par une solution d'hydroxyde de potassium contenue dans le réservoir de la bouteille. L'oxygène étant consommé par les bactéries et le CO<sub>2</sub> produit absorbé par KOH, il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Nos mesures ont été effectuées sur une durée de 5 jours.



**Figure II.6.** Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO<sub>5</sub> par mesure manométrique (1: Tête de mesure, 2: Bouchon hermétique, 3: Trou d'échange de gaz, 4: Pastille de NaOH (piège à CO<sub>2</sub>), 5: Source de O<sub>2</sub>, 6: Bouteille en verre, 7: Echantillon)

### II.5.5. Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si notre solution en sulfaméthazine ainsi que les sous produits formés après le prétraitement électrochimique (Fe<sup>3+</sup>/PDS) sont biodégradables, le rapport BDO<sub>5</sub>/DCO a été déterminé. Ce dernier nous renseigne sur la faisabilité du couplage au traitement biologique. Si le rapport BDO<sub>5</sub>/DCO est supérieur ou égal à 0,4 on peut dire que l'effluent est

facilement biodégradable et donc le traitement biologique peut nous permettre une minéralisation totale de l'effluent.

## Chapitre III

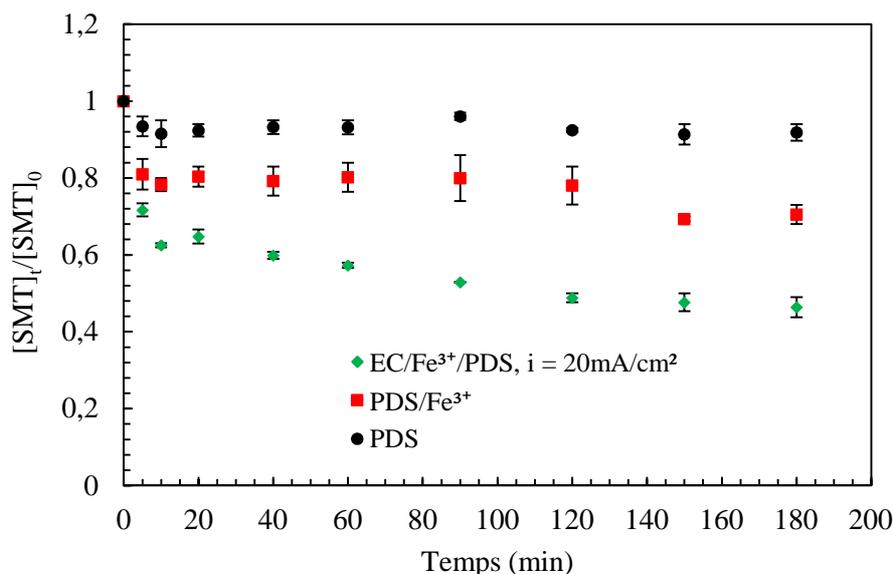
### Résultats et discussion

Le troisième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS; la seconde partie traite de la faisabilité du couplage du procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS à un traitement biologique avec boues activées.

#### III.1. Dégradation de la sulfaméthazine avec différents procédés

La dégradation de la sulfaméthazine avec différents procédés PDS, PDS/Fe<sup>3+</sup> et EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS a été réalisée. La Figure III.1 présente les rapports [SMT]<sub>t</sub>/[SMT]<sub>0</sub> en fonction du temps pour différents procédés.

- **PDS seul:** Les expériences montrent que la variation du rapport [SMT]<sub>t</sub>/[SMT]<sub>0</sub> est négligeable; ceci est attribué d'une part, au faible pouvoir oxydatif du S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> (E<sub>0</sub> = 2.01 V) [72, 73] et d'autre part, à la non décomposition du S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> [72, 73].
- **PDS/Fe<sup>3+</sup>:** L'expérience montre un taux de dégradation de la sulfaméthazine de l'ordre de 21% après 20min d'électrolyse; ceci peut être attribué à l'oxydation de la SMT par S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>. Ce résultat est en contradiction avec ceux obtenus par Heng et al. [72].
- **EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS:** Les résultats du couplage du procédé électrochimique (EC) au Fe<sup>3+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> pour la dégradation de la SMT sont présentés sur la Figure III. 1. Il apparaît d'après ces résultats expérimentaux obtenus que le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup> conduit à un taux de dégradation de 34 % après 20 minutes de traitement. Ces résultats confirment l'existence d'un effet synergique entre (EC) et Fe<sup>3+</sup>/S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>.



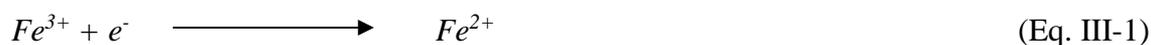
**Figure III.1.** Dégradation de la sulfaméthazine avec différents procédés

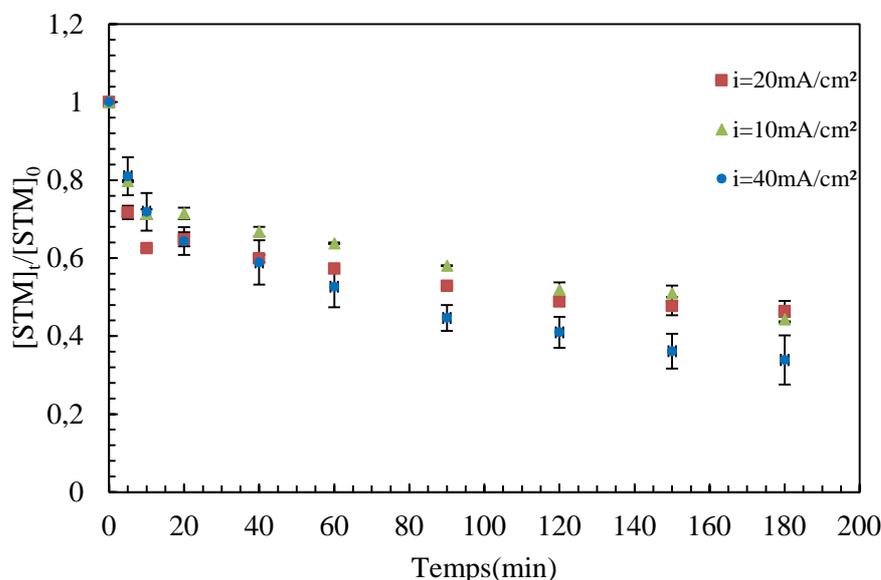
Conditions:  $i = 20 \text{ mA/cm}^2$ ,  $[\text{SMT}] = 0.35 \text{ mM}$ ,  $[\text{PDS}] = 10 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mM}$ ,  $T = 30^\circ\text{C}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ,  $\omega = 360 \text{ rpm}$ .

## III.2. Influence des paramètres opératoires sur la dégradation de la sulfaméthazine

### III.2.1. Effet de la densité du courant

Plusieurs chercheurs ont examiné l'influence de la densité du courant appliqué sur le rendement et l'efficacité du procédé EC/ $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ /PDS [72-76]. Pour mieux cerner l'effet de la densité de courant sur la dégradation de la sulfaméthazine, les manipulations ont été effectuées dans les conditions suivantes : une concentration de 0.35 mM en SMT, une concentration de 2 mM en ions  $\text{Fe}^{3+}$ , 10 mM en PDS, une concentration initiale de 50 mM en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , un pH égal 3, une température de  $30^\circ\text{C}$  et une vitesse d'agitation de 360 rpm. L'évolution de la dégradation de la SMT a été suivie au cours du temps, Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.2. Les résultats expérimentaux trouvés révèlent que l'augmentation de la densité de courant améliore le taux de dégradation de la SMT. En effet, l'élévation de la densité de courant appliqué de 10 à 40  $\text{mA/cm}^2$ , engendre une variation du taux de dégradation de 56 % à 67. % ; et le taux d'abattement en DCO passe de 34% à 46%. D'une part, cela est attribué au fait qu'une densité de courant appliquée plus élevée conduit à une régénération des ions ferreux (Eq.III-1), améliorant ainsi la décomposition du PDS à générer des radicaux sulfates (Eq.III-2), et d'autre part, un courant plus élevé améliore la production de radicaux sulfates via une réaction de transfert des électrons (Eq.III-3) [72-76].





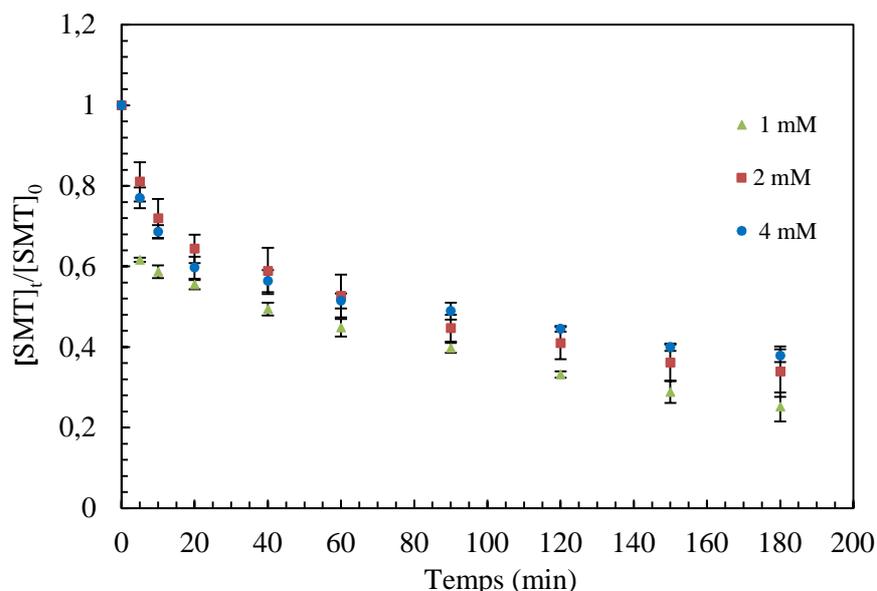
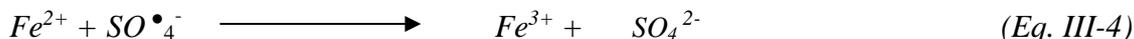
**Figure III.2.** Influence de la densité du courant sur la dégradation de la SMT

Conditions: [SMT]=0.35 mM, [PDS]=10mM, pH=3, [Fe<sup>3+</sup>]=2mM, T=30°C, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50mM, ω=360rpm.

### III.2.2. Effet de la concentration initiale en ions Fe<sup>3+</sup>

La concentration de Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup> est un autre paramètre important pour le procédé EC/Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>/PDS [72-76]. Afin de déterminer l'effet de la concentration du catalyseur Fe<sup>3+</sup> sur la dégradation de la SMT, trois expériences ont été effectuées. Des solutions de SMT de concentration initiale égale à 100 mg/L ont été traitées, à une température de 30 °C, à pH 3, et avec une densité de courant fixée à 40 mA/cm<sup>2</sup> et en faisant varier la concentration initiale en Fe<sup>3+</sup> 1 mM à 4 mM. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.3. D'après cette dernière; nous constatons que l'efficacité de la dégradation de la SMT par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS, dépend de la concentration initiale en ions Fe<sup>3+</sup>. En effet, le taux de dégradation de la SMT diminue de 75 % à 68%, quand la concentration en ions Fe<sup>3+</sup> passe de 1 à 2 mM. Par ailleurs, on remarque que l'efficacité de dégradation de la SMT, diminue sensiblement, lorsque la concentration en ions Fe<sup>3+</sup> est augmentée de 2 mM à 4mM. Il y a lieu de signaler qu'aucune augmentation du pH n'a été observée. Par conséquent, nous attribuons la

diminution du taux de dégradation avec l'augmentation de la concentration en fer à la consommation des radicaux sulfates via l'équation (Eq. III-4). Le même résultat a été rapporté par Zhang et al. [75].

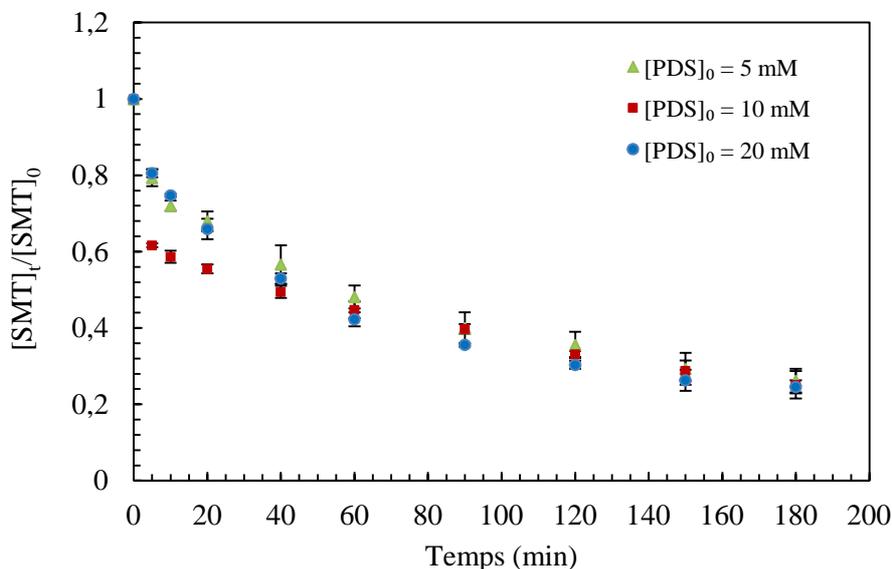


**Figure III.3.** Influence de la concentration en  $Fe^{3+}$  sur la dégradation de la SMT  
Conditions:  $i=40$  mA/cm<sup>2</sup>,  $[SMT]=0.36$  mM,  $[PDS]=10$  mM,  $pH=3$ ,  $T=30^{\circ}C$ ,  $[Na_2SO_4]=50$  mM,  
 $\omega =360$  rpm.

### III.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate (PDS)

La concentration initiale en peroxydisulfate (PDS) joue un rôle principal dans le processus EC/ $Fe^{3+}$ /PDS puisque le PDS est la source des radicaux sulfates. Pour évaluer l'effet de la concentration de PDS, trois expériences ont été réalisées à 5, 10 et 20 mM en PDS. Les résultats décrivant l'évolution du taux de dégradation de la SMT au cours du traitement, sont présentés sur la Figure III.4.

Les résultats obtenus montrent d'une part, que la dégradation de la SMT augmente de 32 % à 45 % au bout de 20 min de traitement lorsque la concentration initiale en PDS est augmentée de 5 à 10 mM. Par contre, l'augmentation de la concentration en PDS de 10 à 20 mM diminue l'efficacité de la dégradation de la SMT de 45% à 34 %. Cet effet est probablement dû à la présence de PDS en excès dans la solution ce qui engendre une réaction secondaire entre les ions persulfates ( $S_2O_8^{2-}$ ) et les radicaux sulfates ( $SO_4^{\bullet-}$ ) selon l'équation (Eq.III.5) [72-76].



**Figure III.4.** Influence de la concentration en PDS sur la dégradation de la SMT  
Conditions:  $i = 40 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ,  $[\text{SMT}] = 0.36 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3$ ,  $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mM}$ ,  $T = 30^\circ \text{C}$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$ ,  
 $\omega = 360 \text{ rpm}$ .

#### III.2.4. Effet de la concentration initiale en sulfaméthazine

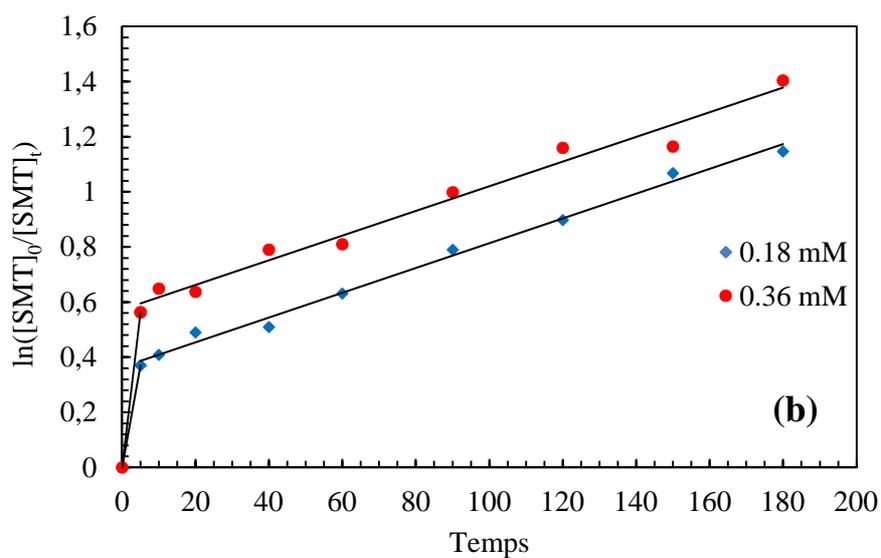
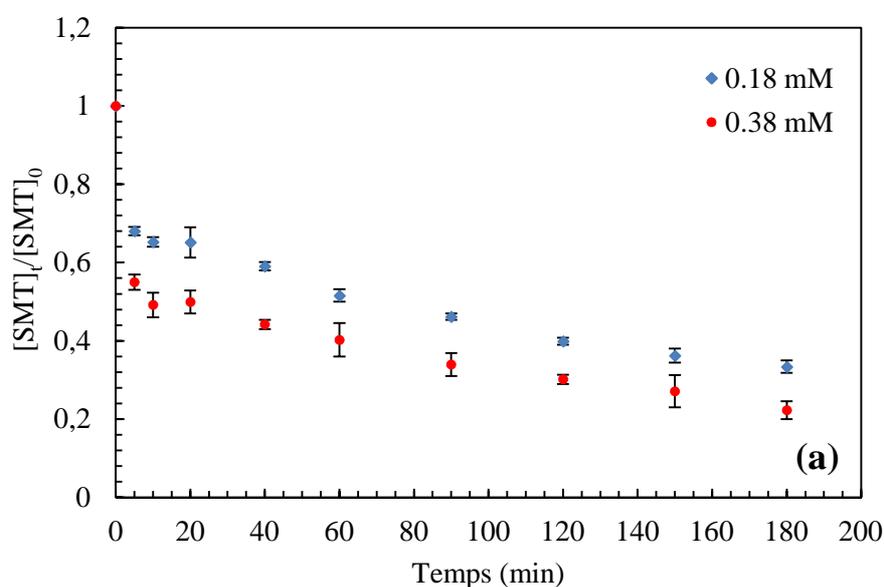
Nous avons étudié la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine pour trois concentrations initiales (0.18 mM et 0.36 mM) dans les conditions optimales signalées dans les paragraphes précédents (densité de courant ( $40 \text{ mA cm}^{-2}$ ), la concentration initiale en ions  $\text{Fe}^{3+}$  (1 mM) et la concentration initiale en PDS (10 mM)). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure III.5.a. Il apparaît d'après nos résultats expérimentaux que l'efficacité de dégradation de la SMT est favorisée par l'élévation de sa concentration initiale. En effet, en variant la concentration initiale de 0.18 à 0.36 mM, le taux de dégradation de la SMT passe respectivement de 68 % à 75 % après 180 min de traitement.

Les courbes cinétiques obtenues en portant  $\text{Ln } [\text{SMT}]_0/[\text{SMT}]_t$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en polluant montrent une rupture de pente après 5 min de réaction ( $K_{\text{app}2} < K_{\text{app}1}$ ) et la constante de vitesse apparente après 5 min est constante quelle que soit la concentration initiale en SMT (tableau III-1 et figures III.5.b) Nous concluons donc que la dégradation de la SMT suit une cinétique d'ordre zéro.

La diminution de la constante de vitesse apparente après 5 min peut s'expliquer par le caractère sélectif des radicaux sulfates [86].

**Tableau III-1.** Constantes de vitesse apparentes de dégradation de la SMT à différentes concentrations initiales en SMT

Concentration initiale en SMT (mM)	$K_{app1}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{app2}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
0.18	0.074	0.0045	$R^2_1 = 1$ et $R^2_2 = 0.99$
0.36	0.113	0.0045	$R^2_1 = 1$ et $R^2_2 = 0.98$



**Figure III.5.** Influence de la concentration initiale en SMT sur sa dégradation  
Conditions:  $i=40$  mA/cm<sup>2</sup>, [PDS]=10 mM, pH=3,  $[Fe^{3+}]=1$  mM,  $T=30^\circ\text{C}$ ,  $[Na_2SO_4]=50$  mM,  
 $\omega=360$  rpm.

### III.3. Faisabilité du couplage du procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS au traitement biologique (boues activées)

La deuxième partie de ce chapitre traite la faisabilité du couplage du procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS à un traitement biologique par boues activées. Avant d'analyser plus en détails la faisabilité du couplage du procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS à un traitement biologique, il nous a paru important d'analyser la biodégradabilité d'une solution de SMT traitée par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS dans les conditions optimales de dégradation. Ceci permettra en effet, de déterminer si le traitement par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS conduit ou non à la formation de sous-produits biodégradables.

#### III.3.1. Effet de la durée de l'électrolyse sur la biodégradabilité

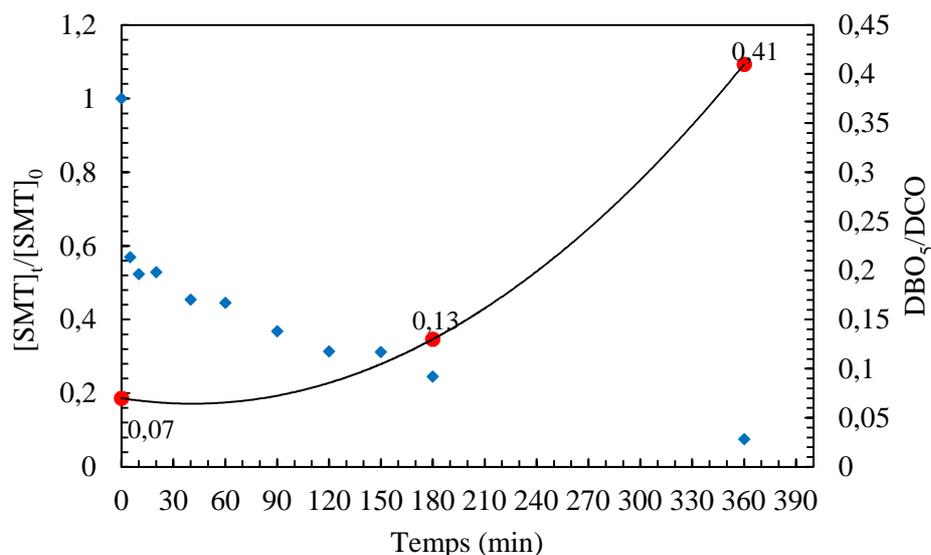
L'influence de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité des sous produits formés durant le prétraitement par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS a été étudiée. Les évolutions des rapports  $[SMT]_t/[SMT]_0$  et  $DBO_5/DCO$  de la solution prétraitée dans les conditions optimales à différents temps d'électrolyse sont montrées sur la Figure III.6. Les rapports  $DBO_5/DCO$  expriment la biodégradabilité de l'effluent prétraité par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS car selon certains auteurs [11, 43, 44, 54-57, 85], le suivi de ce rapport permet de renseigner sur la biodégradabilité de la solution. Il est en effet admis que pour une valeur du rapport supérieur à 0.4 la solution est biodégradable.

D'après les résultats expérimentaux, le taux d'abattement en DCO et le taux de dégradation de la sulfaméthazine augmentent avec l'augmentation de la durée de l'électrolyse; après 6h d'électrolyse, le taux de dégradation de la SMT et le taux d'abattement en DCO atteignent respectivement 92.50 % et 51%. Le rapport  $DBO_5/DCO$  passe de 0.07 initialement à 0.13 et 0.41 après 4h et 6h d'électrolyse respectivement. Ce résultat confirme la biodégradabilité des sous produits formés après 6h d'électrolyse.

Il a été montré à travers les résultats obtenus dans cette étude que la dégradation de la sulfaméthazine en présence d'une électrode en plomb engendre des sous produits biodégradables. Même si cette méthode est efficace, un problème majeur non moins négligeable a attiré notre attention. Ce problème concerne le passage en solution des ions plomb connus pour leur forte toxicité lorsqu'on utilise une électrode en plomb en milieu fortement acide. Le suivi de l'évolution de la concentration en ions  $Pb^{2+}$  dans la solution traitée sous les conditions optimales durant 6h a été effectué par dosage à la spectrophotométrie d'absorption atomique (SAA). L'analyse a confirmé le passage du plomb en solution (tableau III-2).

**Tableau III-2.** Concentration en ions  $Pb^{2+}$  dans la solution électrolysée dans les conditions optimales de dégradation de la sulfaméthazine.

Temps de traitement (h)	0	3	6
Concentration en $Pb^{2+}$ (mg/l)	0.00	0.86	0.88



**Figure III.6.** Evolution des rapports  $[SMT]_t/[SMT]_0$  et  $DBO_5/DCO$  en fonction de la durée de l'électolyse. Conditions:  $[SMT]= 0.36$  mM,  $i= 40$  mA.cm<sup>-2</sup>,  $Na_2SO_4= 50$  mM,  $PDS=10$  mM,  $Fe^{3+} = 1$  mM,  $pH=3$ ,  $T=30$  °C et  $\omega=360$  rpm.

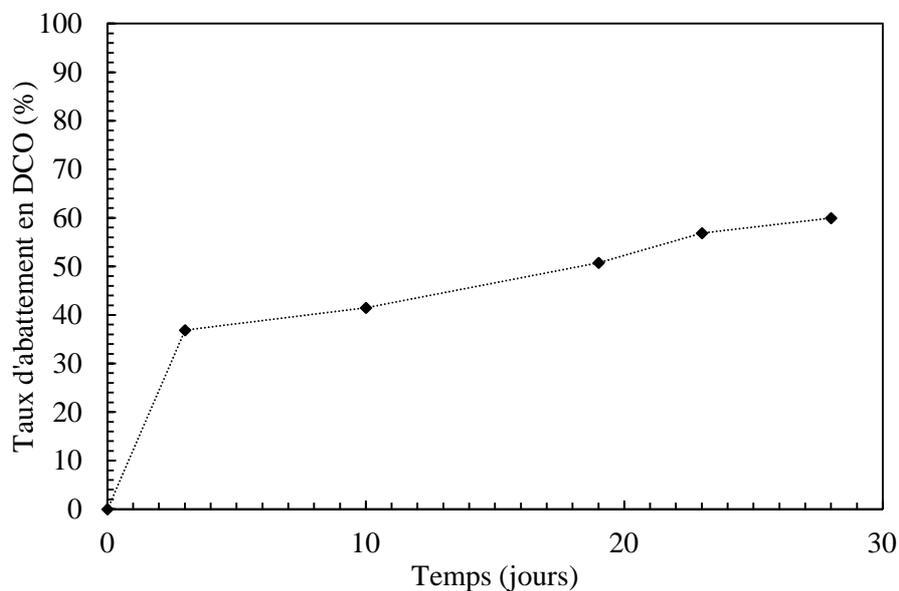
### III.3.2. Traitement biologique biodégradabilité

Le traitement biologique est réalisé en mode discontinu, en utilisant des flacons agités contenant 200 mL de la solution à traiter (comme seule source de carbone). Chaque flacon estensemencé par des boues activées à raison de 0.5 g L<sup>-1</sup>. Un milieu de culture comprenant 0.150 mL des solutions ( $MgSO_4$ ,  $7H_2O$  et  $CaCl_2$ ) et 0.50 mL des solutions ( $NH_4Cl$ ,  $K_2HPO_4$ ,  $FeCl_3$ ,  $6H_2O$  et  $Na_2HPO_4 \cdot 2 H_2O$ ) est ajouté à chaque flacon.

La dégradation du substrat a été suivie par le dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Le couplage des procédés EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS et biologique a été réalisé sur des solutions électrolysées durant 6h puisqu'elles qui présentent des sous produits biodégradables. Cette étude a permis de constater que (Figure III.7) :

- La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong 80\%$  pour la solution prétraitée par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/ PDS durant 6h et 28 jours de traitement biologique. Ces résultats montrent bien la pertinence du procédé combiné pour le traitement des effluents chargés en composés organiques récalcitrants.



**Figure III.7.** Evolution du taux d'abattement en DCO en fonction du temps de la solution électrolysée durant 6 h lors du traitement biologique par boues activées.  
Conditions: pH=7, T=30 °C et  $\omega=360$  rpm.

## Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail a été d'étudier la faisabilité d'un couplage entre le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS et un traitement biologique par boues activées pour la dégradation de la sulfaméthazine.

A la lumière des expériences menées sur l'effet de divers paramètres expérimentaux, sur la cinétique de dégradation de cette dernière au bout de 3h d'électrolyse, nous a permis de constater que :

- La comparaison des différents procédés à savoir EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS, Fe<sup>3+</sup>/PDS et PDS a permis de mettre en évidence l'efficacité de la combinaison des deux réactifs (Fe<sup>3+</sup> et PDS) à l'électrochimie, sur la dégradation de la SMT.
- L'augmentation de la densité du courant engendre une augmentation de la vitesse de dégradation et du taux d'abattement en DCO. Un rendement de dégradation de la SMT de 68.38% et un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 46% ont été obtenus avec une densité du courant de 40 mA/cm<sup>2</sup>.
- Une augmentation de la concentration en catalyseur (ions Fe<sup>3+</sup>) diminue la vitesse de dégradation, vu que l'excès des ions Fe<sup>2+</sup> piège les radicaux sulfates. Un rendement de dégradation de 75% a été obtenu avec 1mM en ions Fe<sup>3+</sup>.
- Le meilleur rendement de dégradation de la sulfaméthazine est obtenu avec une concentration initiale en PDS de 10 mM.
- L'augmentation de la concentration initiale en polluant améliore le taux de dégradation qui s'élève jusqu'à 75% pour une concentration initiale en SMT de 0.36 mM. Les courbes cinétiques obtenues en portant  $\ln [SMT]_0/[SMT]_t$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en SMT montrent que la dégradation de la SMT suit une cinétique d'ordre zéro.

Des essais de biodégradation ont ensuite été réalisés, à l'aide de boues activées. Ces essais ont été réalisés sur les solutions électrolysées durant 3 et 6h. Le prétraitement de la SMT par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS permet d'augmenter le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO de 0.07 initialement à 0.13 et à 0.41 après 3h et 6h d'électrolyse, respectivement. Ce qui signifie que les sous produits formés après 6h d'électrolyse peuvent être utilisés comme substrat énergétique par les boues activées. Par conséquent, le couplage de ce procédé au traitement biologique (boues

activées) est fortement recommandé pour la dégradation de la sulfaméthazine. La combinaison des deux procédés révèle que:

- Le prétraitement de la SMT par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/ PDS permet d'augmenter le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO de 0.07 à 0.41 après 6h d'électrolyse. Ce qui signifie que les sous produits formés sont biodégradables.
- La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong$  80 % pour la solution prétraitée par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/ PDS durant 6h et 28 jours de traitement biologique. Ces résultats montrent bien la pertinence du procédé combiné pour le traitement des effluents chargés en composés organiques récalcitrants.

Perspectives majeures concernant cette étude:

- Approfondir l'effet de la concentration initiale en SMT sur la biodégradabilité des sous produits formés;
- Tester le couplage du procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS au traitement biologique dans le cas des effluents réels;
- Il serait intéressant d'identifier les sous produits formés et de dégager les mécanismes de dégradation de la molécule étudiée ;
- Tester d'autres molécules ;
- Traiter le plomb qui passe en solution.

***Références bibliographiques***

- [1] V. Homem, L. Santos. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review. *J. Environ. Manage.* 92, (2011), 2304-2347.
- [2] V.K. Sharma. Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl<sub>2</sub>, ClO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and Fe (VI): Kinetics assessment. *Chemosphere.* 73, (2008), 1379-1386.
- [3] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, R. Fanelli. Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet.* 355, (2000), 1789-1790.
- [4] B. Halling-Sorensen, S. Nors Nielsen, P.F. Lanzky, F. Ingerslev, H.C. Holten Lutzhoft, S.E. Jorgensen. Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment- A review. *Chemosphere.* 36, (1998), 357-393.
- [5] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat. Ecole nationale supérieure d'ingénieurs de Poitiers. Université de Poitiers, France, (2011).
- [6] J.P. Bound, K. Kitsou, N. Voulvoulis. Household disposal of pharmaceuticals and perception of risk to the environment. *Environ. Toxicol. Pharmacol.* 21, (2006), 301-307.
- [7] N. Kemper. Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecol. Indic.* 8, (2008), 1-13.
- [8] M.S. Diaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, (2003), 340-351.
- [9] M. la Farré, S. Pérez, L. Kantiani, D. Barceló. Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. *TrAC Trends Anal. Chem.* 27, (2008), 991-1007.
- [10] K. Kümmerer. Antibiotics in the aquatic environment - A review - Part I. *Chemosphere.* 75, (2009), 417-434.

- [11] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat. Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [12] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*. 65, (2006), 725-759.
- [13] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo. The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water. *Sci. Total Environ*. 407, (2009), 2711-2723.
- [14] T.B. Minh, H.W. Leung, I.H. Loi, W.H. Chan, M.K. So, J.Q. Mao, D. Choi, J.C. Lam. Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour. *Mar. Pollut. Bull*. 58, (2009), 1052-1062.
- [15] W. Q.J Yiruhan, C.H. Mo, Y.W. Li, P. Gao, Y.P. Tai, Y. Zhang, Z.L. Ruan, J.W. Xu. Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao. *Environ. Pollut*. 158, (2010), 2350-2358.
- [16] B. Genin, C. Chauvin, F. Ménard. Cours d'eau et indices biologiques: pollution, méthodes. IBGN, Educagri éditions, Dijon. (2003).
- [17] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res*. 43, (2009), 661-668.
- [18] S. C. Kim, K. Carlson. Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environ. Sci. Technol*. 41, (2007), 50-57.
- [19] M. Shenker, D. Harush, J. Ben-Ari, B. Chefetz. Uptake of carbamazepine by cucumber plants -A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere*. 82, (2011), 905-910.

- [20] L. Migliore, S. Cozzolino, M. Fiori. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere*. 52, (2003), 1233-1244.
- [21] K. Kumar, S.C. Gupta, S.K. Baidoo, Y. Chander, C.J. Rosen. Antibiotic uptake by plants from soil fertilized with animal manure. *J. Environ. Qual.* 34, (2005).
- [22] A.B.A. Boxall, P. Johnson, E.J. Smith, C.J. Sinclair, E. Stutt, L.S. Levy. Uptake of veterinary medicines from soils into plants. *J. Agric. Food Chem.* 54, (2006), 2288-2297.
- [23] H. Dolliver, K. Kumar, S. Gupta. Sulfamethazine uptake by plants from manure amended soil. *J. Environ. Qual.* 36, (2007), 1224-1230.
- [24] M. Hernando, M. Mezcua, A. Fernandezalba, D. Barcelo. Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*. 69, (2006), 334-342.
- [25] M.I. Bailón-Pérez, A.M. García-Campaña, C. Cruces-Blanco, M. del Olmo Iruela. Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* 1185, (2008), 273-280.
- [26] J. Luis Campos, J. Garrido, R. Méndez, J. Lema. Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 95, (2001), 1-10.
- [27] S.D. Costanzo, J. Murby, J. Bates. Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment. *Mar. Pollut. Bull.* 51, (2005), 218-223.
- [28] M.J. Matteson, R.L. Dobson, R.W. Glenn Jr, N.S. Kukunoor, W.H. Waits III, E.J. Clayfield. Electrocoagulation and separation of aqueous suspensions of ultrafine particles. *Colloid Surf., A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 104, (1995), 101-109.

- [29] K. Rajeshwar, J.G. Ibanez, G.M. Swain. Electrochemistry and the environment. *J Appl Electrochem.* 24, (1994), 1077-1091.
- [30] G. Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment. *Sep. Purif. Technol.* 38, (2004), 11-41.
- [31] L. Yahia Cherif. Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister. Université A. Mira-Bejaia, Algérie, (2010).
- [32] K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder. Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry. *Electrochimica Acta.* 45, (2000), 2575-2594.
- [33] E.A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum, E.T. Gjessing. Electrocoagulation of potable water, *Water Res.* 18, (1984), 1355-1360.
- [34] H. Liu, X. Zhao, J. Qu. Electrocoagulation in Water Treatment, in: C. Comninellis, G. Chen (Éd.). *Electrochemistry for the Environment*, Springer New York. (2010), 245-262.
- [35] S. Loaiza-Ambuludi, M. Panizza, N. Oturan, A. Özcan, M.A. Oturan. Electro-Fenton degradation of anti-inflammatory drug ibuprofen in hydroorganic medium, *J. Electroanal. Chem.* 702, (2013), 31-36.
- [36] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelaoui, F.I. Podvorica, K.E. Kacemi. Oxidative degradation of herbicide diuron in aqueous medium by Fenton's reaction based advanced oxidation processes. *Chem. Eng. J.* 171, (2011), 127-135.
- [37] E. Brillias, I. Sirés, M.A. Oturan. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chem. Rev.* 109, (2009), 6570-6631.
- [38] O. Rozas, D. Contreras, M.A. Mondaca, M. Pérez-Moya, H.D. Mansilla. Experimental design of Fenton and photo-Fenton reactions for the treatment of ampicillin solutions. *J. Hazard. Mater.* 177, (2010), 1025-1030.
- [39] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trevin. Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton's reagent. *J. Electroanal. Chem.* 507, (2001), 96-102.

- [40] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. Thèse de Doctorat. Université A. Mira-Bejaia, Algérie, 2013.
- [41] C. Comninellis, 1994. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochim. Acta.* 39, (1994), 1857-1862.
- [42] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelala, A. Amrane. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J. Chem Technol Biotechnol.* 88, (2013), 1380-1386.
- [43] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelala, A. Amrane. Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability. *Environ Sci Pollut Res.* (2014).
- [44] D. Mansour, F. Fourcade, N. Bellakhal, M. Dachraoui, D. Hauchard, A. Amrane. Biodegradability improvement of sulfamethazine solutions by means of an electro-Fenton Process. *Water Air Soil Pollut.* 223, (2012), 2023-2034.
- [45] A. Özcan, M.A. Oturan, N. Oturan, Y. Sahin. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 163, (2009), 1213-1220.
- [46] A. Özcan, Y. Sahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan. Electro-Fenton removal of the cationic dye Basic Blue 3 by using carbon felt cathode. *J. Environ. Eng. Manag.* 19, (2009), 267-275.
- [47] A. Özcan, Y. Sahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan. Electro-Fenton removal of the cationic dye Basic Blue 3 by using carbon felt cathode. *J. Environ.l Eng. Manag.* 19, (2009), 267-275.
- [48] A. Özcan, Y. Sahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 153, (2008), 718-727.
- [49] A. Özcan, Y. Sahin, M.A. Oturan. Removal of prophan from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism. *Chemosphere.* 73, (2008), 737-744.

- [50] A. Özcan, N. Oturan, Y. Sahin, M.A. Oturan. Electro-Fenton treatment of aqueous clopyralid solutions . Intern. J. Environ. Anal. Chem. 2010.
- [51] A. Dirany, I. Sirés, N. Oturan, M.A. Oturan. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. Chemosphere. 81, (2010), 594-602.
- [52] M.S. Yahya, N. Oturan, K. El Kacemi, M. El Karbane, C.T. Aravindakumar, M.A. Oturan. Oxidative degradation study on antimicrobial agent ciprofloxacin by electro-Fenton process: Kinetics and oxidation products. Chemosphere. 117, (2014), 447-454.
- [53] S. Garcia-Segura, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, E. Brillas. Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes. Water Res. 46, (2012), 2067-2076.
- [54] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO<sub>2</sub> electrode) coupled to activated sludge culture. Chem. Eng. J. 221, (2013), 418-425.
- [55] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane. Electrochemistry Pre-Treatment Combined with Biological Treatment for the Degradation of Methylene Blue dye: Pb/PbO<sub>2</sub> electrode and Modeling-optimization through Central Composite Design. Ind. Eng. Chem. Res. 52, (2013), 14743-14751.
- [56] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Combination of an electrochemical pre-treatment with a biological oxidation for the mineralization of nonbiodegradable organic dyes: basic yellow 28 dye. Environ. Prog & Sustainable Energy. 33, (2014), 1160-1169.
- [57] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO<sub>2</sub> electrode. . Environ. Prog & Sustainable Energy. 31, (2012), 515-523.
- [58] E. Brillas, B. Boye, I. Sirés, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, C. Arias, P.L. Cabot, C. Cominellis. Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. Electrochim. Acta. 49, (2004), 4487-4496.

- [59] T. González, J.R. Domínguez, P. Palo, J. Sánchez-Martín, E.M. Cuerda-Correa. Development and optimization of the BDD-electrochemical oxidation of the antibiotic trimethoprim in aqueous solution. *Desalination*. 280, (2011), 197-202.
- [60] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of a mixture of antibiotics (tetracycline-tylosin) from water based on direct anodic oxidation on a glassy carbon electrode coupled to activated sludge culture. *Environ. Technol.* 36, (2015) 1843-1853.
- [61] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode. *Desalination and Water Treatment*. (2015).
- [62] P.Neta, V.Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 99, (1977), 163-164.
- [63] S. Steenken, P. O'Neill, D. Schulte-Frohlinde. Formation of radical zwitterions from methoxylated benzoic acids. 1. One electron oxidation by thallium(2+), silver(2+), and sulfate(1-) ions. *J. Phys. Chem.* 81, (1977), 26-30.
- [64] M.G. Antonioua, A.A. de la Cruzb, D.D. Dionysiou. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and  $e^-$  transfer mechanisms. *Appl. Catal., B: Environ.* 96, (2010), 290-298.
- [65] V.C. Mora, J.A. Rosso, G.C.L. Roux, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere*. 75, (2009), 1405-1409.
- [66] K.C. Huang, Z.Q. Zhao, G.E. Hoag, A. Dahmani, P.A. Block. Degradation of volatil organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere*. 61, (2005), 551-560.
- [67] P.R. Shukla, S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Sep. Purif. Technol.* 70, (2010), 338-344.
- [68] T.W. Chan, N.J.D. Graham, W. Chu. Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater.* 181, (2011), 508-513.
- [69] Y.T. Lin, C.J. Liang, J.H. Chen. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere*. 82, 1168-1172.

- [70] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal., B: Environ.* 54, (2004), 155-163.
- [71] J.Y. Zhao, Y.B. Zhang, X. Quan, S. Chen. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Sep. Purif. Technol.* 71, (2010), 302-307.
- [72] L. Heng, J. Wu, H. Zhang. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate process. *Sep. Purif. Technol.* 117, (2013), 18-23.
- [73] J. Wu, H. Zhang, J. Qiu. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. *J. Hazard. Mater.* 216, (2012), 138-145.
- [74] H. Zhang, Z. Wang, C. Liu, Y. Guo, N. Shan, C. Meng, L. Sun. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe<sup>2+</sup>/peroxydisulfate process. *Chem. Eng. J.* 250, (2014) 76-82.
- [75] L. Hou, H. Zhang, X. Xue. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep. Purif. Technol.* 84, (2012), 147-152
- [76] L. Heng, J. Wu, H. Zhang. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe<sup>3+</sup>/PMS process. *Chem. Eng. J.* 244, (2014), 514-521
- [77] L. Liu, G. Zhao, Y. Pang, Y. Lei, J. Gao, M. Liu. Integrated biological and electrochemical oxidation treatment for high toxicity pesticide pollutant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010), 5496-5503.
- [78] C.A. Basha, E. Chithra, N.K. Sripriyalakshmi. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 149, (2009), 25-34.
- [79] S. Khoufi, F. Aloui, S. Sayadi. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. Process: Process Intensification.* 48, (2009), 643-650.
- [80] B.R. Babu. Treatment of Dye Effluent by Electrochemical and Biological Processes. *Open J. Safety Sci. Technol.* 01, (2011), 12-18.
- [81] T. Essam, M. Aly Amin, O. El Tayeb, B. Mattiasson, B. Guieysse. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. *Water Res.* 41, (2007), 1697-1704.

- [82] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Photocatalysis as a pre-treatment prior to a biological degradation of cyproconazole. *Desalination* 281, (2011), 61-67.
- [83] S. Tanaka, T. Ichikawa. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water Science and Technology*. 28, (1993), 103-110.
- [84] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment-Case of tetracycline and tylosin. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, (2011).
- [85] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani , A. Amrane, Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors – feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environ. Technol.* 36, (2015), 1-10.
- [86] P. Neta, V. Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden. Rate constants and mechanism of reaction of  $\text{SO}_4^{\cdot -}$  with aromatic compounds. Contribution from the Radiation Research Laboratories and Department of Chemistry, Mellon Institute of Science, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh. Pennsylvania 15213. (1976).

## Résumé

La dégradation de la sulfaméthazine (SMT) par le procédé électrochimie (EC)/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate (PDS) dans une cellule électrochimique à un seul compartiment et à deux électrodes; Pb/PbO<sub>2</sub> comme anode et acier 304 comme cathode a fait l'objet de cette étude. Les principaux objectifs visés par ce travail sont: (i) l'étude de l'influence des paramètres opératoires (densité de courant, concentration initiale en Fe<sup>3+</sup>, concentration initiale en PDS, et concentration initiale en SMT sur la cinétique de dégradation de la SMT par EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS. (ii) la faisabilité du couplage de EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS à un traitement biologique (boues activées). Le taux de dégradation de SMT augmente avec l'augmentation de la densité du courant et l'augmentation de la concentration initiale en SMT. Les conditions optimales sont: [SMT]<sub>0</sub> = 0.36 mM,  $i = 40 \text{ mA /cm}^2$ , [Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [PDS]<sub>0</sub> = 10 mM, pH = 3, T=30°C, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50mM et  $\omega=360 \text{ rpm}$ . Ces conditions conduisent à un taux de dégradation de l'ordre de 75% et un taux d'abattement en DCO de 51% après 3h de traitement.

Le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO passe de 0.07 à 0.41 après 6 h d'électrolyse. La combinaison des deux procédés a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de  $\cong 80 \%$  pour la solution prétraitée par le procédé EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS durant 6h et 28 jours de traitement biologique. Ces résultats montrent bien la pertinence du procédé combiné pour le traitement des effluents chargés en composés organiques récalcitrants.

**Mots Clés :** Antibiotiques, Sulfaméthazine, EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS, radicaux sulfates, traitement biologique.

## Abstract

The removal of sulfaméthazine (SMT) by electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate (PDS) process is reported in this study. The effects of current density, peroxydisulfate (PDS) concentration, Fe<sup>3+</sup> concentration, and initial SMT concentration were investigated. The optimal operating conditions necessary for the removal of the sulfamethazine, were also determined: [SMT]<sub>0</sub> = 0.36 mM,  $i = 40 \text{ mA /cm}^2$ , [Fe<sup>3+</sup>]<sub>0</sub> = 1 mM, [PDS]<sub>0</sub> = 10 mM, pH = 3, T=30°C, [Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]=50mM et  $\omega=360 \text{ rpm}$ . Under these conditions, the obtained SMT degradation yield was 75 % and the chemical oxygen demand (COD) was reduced more than 51%.

The second part is devoted to the study of the feasibility of combining an EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS pretreatment and a biological treatment. The BOD<sub>5</sub>/COD ratio increased substantially from 0.07 initially to 0.41 after 6 h of electrolysis, namely slightly above the limit of biodegradability (0.4). A biological treatment was therefore performed aerobically (28 days) in a mineral medium using activated sludge for the solutions electrolyzed during 6h; leading to an overall decrease of 80 % of COD abatement by means of the combined EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS and a biological treatment.

**Keywords:** Antibiotics, Sulfamethazine, EC/Fe<sup>3+</sup>/PDS, Sulfate radicals, biological treatment.