

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

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

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

Option

Génie des procédés de l'environnement

Thème

*Dégradation de l'amoxicilline par le procédé
Electro-fenton*

Présenté par

M^{elle} GARTI Zehira

Devant le jury composé de

Nom et Prénom

Grade

Mme AISSANI-BENISSAD Farida

Professeur à l'Université A.MIRA- Bejaia

Présidente

Mr YAHIAOUI Idris

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Rapporteur

Mme KHENNICHE Lamia

MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examinatrice

Mr BOUDRAHEM Farouk

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examinateur

2017-2018

Remerciements

Je souhaite avant toute chose, remercier Dieu le tout puissant pour le courage et la volonté qui ma donné pour terminer ce travail.

Je tiens particulièrement à exprimer mes sincères remerciements à monsieur YAHIAOUI d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide, son soutien, sa générosité, sa compréhension et ses encouragements constants. Je le remercie également pour la confiance qu'il ma toujours témoignée et l'autonomie qu'il ma laissée en mon travail.

je tiens à inclure à ces remerciements, Mme baraday, Mme AMRANE et Mme RABHI pour leurs précieuses aide, leur disponibilité et leur amabilité.

Je souhaite remercier chaleureusement toute l'équipe du laboratoire Génie de l'environnement.

je témoigne ma reconnaissance à ma familles qui m'ont soutenues tout au long de ces années d'études.

Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, ma aidé et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de mes sincères reconnaissances.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à

*A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de
L'amour qu'ils me procurent et qui ne cesse de me combler. Que dieu leur
procure bonne santé et longue vie.*

A mes deux freres fatah et el mehdi,

A mes sœurs,

*A mes nièces nounou, maissa, hélina, sarah et meriem à qui je souhaite
beaucoup*

de Succès et de réussite,

*Sans oublié mes deux grand-mère saliha et malika que j'aime
énormément.*

A mes belles sœurs Taous et Hania

A mes très chers beaux parents

*A celui qui ma apporté beaucoup de bonheurs et de gaités, mon cher
fiancé yacine*

*A toute ma famille, mes amis et toute la section génie des procédés de
l'environnement*

*A mes chères cécile, lydia, et sabrina que j'adore et avec qui j'ai partagé
des moments inoubliables.*

*Et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce projet
soit possible, je vous dis merci.*

Liste des tableaux

Chapitre I

Les résidus pharmaceutiques et l'environnement

Tableau I.1. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006	6
Tableau I.2. Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004, d'après Kools et al.....	7
Tableau I.3 Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement	9

Chapitre II

Procédés et traitement des eaux chargés par des composés organiques

Tableau II.1. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux	14
--	----

Chapitre III

Matériel et Techniques d'analyse

Tableau III.1. Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	24
Tableau III.2. Caractéristiques de l'amoxicilline	25

Chapitre IV

Résultats et discussion

Tableau IV.1. Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de dégradation de la AMX à différentes intensité du courant appliqué	33
Tableau IV.2. Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de dégradation à différentes concentrations initiales en AMX.....	38
Tableau IV.3: DCO, taux d'abattement en DCO, DBO ₅ , et le rapport DBO ₅ /DCO des solutions prétraitées sous les conditions optimales à différents temps d'électrolyse	39

Liste des figures

Liste de figures

Chapitre II

Procédés et traitement des eaux chargés par des composés organiques

Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 17

Figure II.2: Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton 20

Chapitre III

Matériel et Techniques d'analyse

Figure III.1. Dispositif électrochimique 26

Figure III.2. Electrodes utilisées, (A) : Cathode en graphite et (B) : Anode en acier 304L 27

Figure III.3. Courbe d'étalonnage de l'AMX obtenue par HPLC 30

Figure III.4. Bouteille oxi top pour la détermination de la DBO_5 par mesure manométrique..... 31

Chapitre IV

Résultats et discussion

Figure IV.1 : Influence de l'intensité du courant sur la dégradation de l'AMX
Conditions : $[\text{AMX}]_0 = 0.082 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$,
 $\omega = 360 \text{ rpm}$ 32

Figure IV.2: Effet de la concentration initiale de $[\text{Fe}^{2+}]$, conditions : $[\text{AMX}]_0 = 0.082 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $I = 600 \text{ mA}$, $\omega = 360 \text{ rpm}$ 34

Figure IV.3 : Effet de la température sur la dégradation de l'AMX, conditions: $[\text{AMX}]_0 = 0.082 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 2 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $I = 600 \text{ mA}$,
 $\omega = 360 \text{ rpm}$ 35

Figure IV.4: Tracé de $\ln k_{app}$ en fonction de $1/T$ pour la dégradation de l'AMX par procédé électro-Fenton. Conditions: $[AMX]= 0.082mM$, $[Fe^{2+}] = 2mM$, $[Na_2SO_4]= 50Mm$, $pH= 3$, $I = 600 mA$, $\omega= 360 rpm$ 36

Figure IV.5: Influence de la concentration initiale en amoxicilline sur sa dégradation, conditions : $[Fe^{2+}]= 2mM$, $[Na_2SO_4]= 50Mm$, $pH= 3$, $I = 600mA$, $T= 25^{\circ}C$, $\omega= 360 rpm$ 37

Sommaire

Introduction générale 1

Chapitre I

Les résidus pharmaceutiques et l'environnement

I.1. Introduction 4

I.2. Définition des substances pharmaceutiques..... 5

I.3. Consommation mondiale des médicaments..... 5

I.3.1. Les médicaments à usage humain..... 5

I.3.2. Antibiotiques à usage vétérinaire..... 6

I.3.3. Activités agricoles..... 7

I.4. Présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement..... 8

I.5. Impact des résidus pharmaceutiques..... 10

I.6. Conclusion 10

Chapitre II

Procédés et traitement des eaux chargés par des composés organiques

II.1. introduction..... 11

II.2. Procédés classiques..... 11

II.2.1. Traitement biologique..... 11

II.2.2. Procédés physico-chimiques..... 12

II.2.2.1. Adsorption 12

II.2.2.2. Filtration membranaire 12

II.2.2.3. Coagulation/floculation 12

II.3. Procédés d'oxydation avancée (POAs) 13

II.3.1. Radicaux hydroxyles 13

II.3.2. Réactivité du radical hydroxyle	14
II.3.2.1. Arrachement d'atome d'hydrogène	14
II.3.2.2. Addition électrophile sur une double liaison	15
II.3.2.3. Transfert d'électrons (oxydo-réduction).....	15
II.3.2. Principales techniques d'oxydation avancée	15
II.3.2.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	15
➤ Réactif de fenton : couplage H_2O_2/Fe^{2+}	15
➤ Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3	16
II.3.2.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène.....	16
➤ Procédés photocatalytiques en phase homogène	16
➤ La photocatalyse hétérogène	16
II.3.2.3. Procédés d'oxydation sonochimique	17
II.3.2.4. Procédés électrochimique	18
II.3.2.4.1. Oxydation directe	18
II.3.2.4.2. Oxydations indirectes (procédé électro-fenton).....	19
II.3.2.4.2.1 Principaux paramètres influant sur la dégradation des composés organiques récalcitrants par le procédé électro-fenton	20
• Type d'électrode.....	21
• pH de la solution	21
• Courant appliquer	21
• Température	22
• Concentration en catalyseur ($[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$).....	22
• Concentration initiale en polluant organique	23
II.4. Conclusion	23

Chapitre III

Matériel et Techniques d'analyse

III.1. Introduction	24
III.2. Réactifs chimiques	24
III.1.1. Amoxicilline.....	25
III.2. Dispositif expérimental	25
III.3. Procédure expérimentale	28
III.4. Préparation des boues activées	28
III.5. Méthodes d'analyse.....	29
III.5.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC).....	29
III.5.1.1 Principe.....	29
III.5.1.2. Analyse de l'antibiotique étudié AMX	29
III.5.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	30
III.5.3. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO ₅).....	30
III.5.4. Mesure de la biodégradabilité	31

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1. Effet de l'intensité du courant appliqué	32
IV.2. Effet de la concentration en catalyseur (Fe ²⁺).....	33
IV.3. Effet de la température	34
IV.3.1. Calcul de l'énergie d'activation	35
IV.4. Effet de la concentration initiale en Amoxicilline	36
IV.5. Etude de la biodégradation des sous produits formés lors de la dégradation de l'AMX par le procédé électro fenton	38

IV.5.1. Effet de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité.....	38
Conclusion générale	40

Introduction générale

Introduction générale

Par suite de l'industrialisation et du développement de l'élevage et l'agriculture intensifs, on a constaté la présence de substances toxiques dans les eaux de surface à partir des années 60, ainsi qu'une pollution généralisée dans les années 70. Cette pollution accrue de l'environnement humain (atmosphère, eaux de surface et souterraines, sols) due à l'urbanisation, à l'industrie, à l'élevage et l'agriculture intensifs, etc. a suscité une préoccupation générale dans le monde [1]. Aujourd'hui, les ressources en eau douce (eaux de surface, nappes phréatiques, eaux souterraines) sont atteintes par la pollution, en particulier les nitrates et les pesticides. Des études récentes révèlent la présence de diverses substances toxiques, telles que des pesticides, des sous-produits industriels, des produits pharmaceutiques, dans les eaux superficielles et souterraines partout dans le monde. Même à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques $\mu\text{g/L}$, ces produits ont des effets cancérogènes, mutagènes ou perturbateurs du système endocrinien [1].

Les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique. 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, 3].

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 une 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 [2].

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^{ème} siècle. Les POAs peuvent être regroupés en quatre catégories [2-4]:

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV);
- Procédés d'oxydation sonochimique,
- Procédés électrochimique (Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte (Electro-Fenton)) .

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation d'un antibiotique, qui est l'amoxicilline (AMX) en utilisant, le procédé électro-fenton. Le choix de l'amoxicilline est justifié par la présence de cette molécule dans le milieu aquatique à des concentrations de l'ordre $0.006 \mu\text{g/L}$, en raison de sa toxicité et de la nature réfractaire de l'amoxicilline résistante à la destruction par le traitement biologique.

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est présenté en quatre chapitres:

- Le premier chapitre couvre la littérature relative à la présence des antibiotiques dans l'environnement ainsi que leurs impacts sur l'écosystème aquatique et terrestre
- Le chapitre deux représente une synthèse bibliographique traitant les procédés de traitement des eaux chargées en polluants organiques récalcitrants et des travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques réfractaires par le procédé électro-fenton
- Le chapitre trois, présente l'ensemble des méthodes expérimentales, ainsi que le dispositif expérimental utilisé dans cette étude.
- Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de l'amoxicilline par le procédé électro-fenton. 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 l'amoxicilline à savoir: l'intensité de courant, la concentration en catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$, la température et la concentration initiale en AMX. En second lieu, nous avons testés la biodégradabilité des sous produits formés après électrolyse

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

Chapitre I:

Les résidus pharmaceutiques et l'environnement

Chapitre I:

Les résidus pharmaceutiques et l'environnement

I.1. Introduction

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produits pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études aient démontré que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème. L'évaluation des risques potentiels de dommages à long terme sur la santé de quantités infimes de produits pharmaceutiques dans l'eau potable est un véritable défi, d'autant plus que l'eau potable ne fait pas l'objet d'un suivi systématique en ce qui concerne ces résidus.

Les composés pharmaceutiques retrouvés dans l'environnement proviennent principalement de l'élimination de ces molécules et leurs métabolites par les hommes ou les animaux sous traitement thérapeutique. Leurs concentrations dans les eaux, variables d'un site à l'autre mais également d'un composé à l'autre, sont généralement faibles. Cependant, des concentrations non négligeables de ces composés, de quelques nano-grammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre ont parfois été observées [2]. Les risques potentiels dus à la présence de telles substances dans les eaux sont mal connus et l'effet cumulatif (de type « cocktail ») de cette pollution sur la santé humaine et l'environnement reste encore difficile à évaluer. Ainsi des travaux d'étude et de recherche sont nécessaires pour mieux connaître les dangers et caractériser les expositions [3, 4].

I.2. Définition des substances pharmaceutiques

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon [5] ;

- ✓ L'effet pour lequel elles sont conçues (Antibiotiques, Analgésiques...);
- ✓ Leur structure chimique ;
- ✓ Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre [5].

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [5]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement [5]. En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique [5].

I.3. Consommation mondiale des médicaments

I.3.1. Les médicaments à usage humain

D'après le tableau I.1, ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80 % du marché mondial pour moins de 15 % de la population [6, 7].

Tableau I.1. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006 [6].

Achat de médicaments par les pharmacies de détail				
	Année 2006 en millions US \$	Année 2005 en millions US \$	% de croissance en US \$	% de croissance à taux constant d'échange
Monde (sélection)	388 281	370 015	5	5
Amérique nord	211521	196190	8	7
USA	197802	184196	7	7
Canada	13719	11994	14	7
Europe	95 535	91 587	4	3
Allemagne	27 668	26 733	3	2
France	25 630	24 520	5	4
Royaume Uni	15 666	14 985	5	3
Italie	14 942	14 496	3	2
Espagne	11 629	10 852	7	6
Japon (Hôpital compris)	56 675	60 273	-6	-1
Amérique latine ((3 pays)	18747	16277	15	11
Brésil	8366	6760	24	11
Mexique	8096	7481	8	8
Argentine	2285	2037	12	18
Australie -Nouvelle Zélande	5 803	5688	2	4

I.3.2. 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. Les poissons traités aux antibiotiques éliminent directement les médicaments non métabolisés et les métabolites dans le milieu aquatique tandis que les animaux d'élevage éliminent ces composés soit directement sur les sols, soit dans lisiers dans lesquels se poursuivent des réactions de transformation. Ces lisiers sont destinés à amender les cultures et les métabolites peuvent alors entrer dans la chaîne alimentaire [8]. Le tableau (I.2), fournit les tonnages

d'antibiotiques, d'antiparasitaires et d'hormones utilisées en Europe. La seconde partie de ce tableau contient des données extrapolées à partir des productions de viande.

Tableau I.2. Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004, d'après Kools et al.[8].

Pays	Production de viande (x 1 000 t)	Antibiotiques (tonnes)	Antiparasitaires (tonnes)	Hormones (tonnes)
Danemark	2 149	111	0.24	0.03
Finlande	377	13.30	1.80	0.00
France	5 869	1 179	28.50	0.70
Allemagne	6 612	668.80	46.30	0.67
Suède	536.	16.10	3.86	0.28
Royaume Uni	2 321	453	11.30	0.30
Hollande	3 329	414	10.84	0.48
Sous total	21193	2855.20	61.24	1.46
Données extrapolées				
Autriche	837	113	4,10	0,100
Belgique	1 320	178	6.4	0.15
Chypre	66	9	0.32	0.008
République tchèque	755	102	3.7	0.09
Estonie	54	7	0.26	0.006
Grèce	485	65	2.40	0.060
Hongrie	909	123	4.40	0.11
Irlande	981	132	4.80	0.11
Italie	3 556	479	17.20	0.41
Lettonie	73	10	0.35	0.008
Lituanie	195	26	0.94	0.020
Luxembourg	22	3	0.11	0.003
Malte	16	2	0.08	0.002
Pologne	3 152	425	15.30	0.36
Portugal	963	93	3.36	0.08
Slovaquie	291	39	1.41	0.030
Slovénie	121	17	0.62	0.015
Espagne	5308	715	26.00	0.610
Total Europe	40034	5 393	194.00	4.63

I.3.3. Activités agricoles

L'agriculture intensive est considérée, actuellement, comme principale responsable de la pollution de l'eau, bien plus que les activités industrielles ou domestique [9]. 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 peuvent causer le même problème que celui des fumiers [3, 4, 8, 10, 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 [7].

I.4. Présence des résidus pharmaceutiques dans l'environnement

La première mise en évidence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [12] avec des concentrations de $28.79 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide salicylique et $7.09 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide clofibrigue dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue River» à Kansas City dans le Missouri, ce qui représentait respectivement 8.64 kg et 2.13 kg de ces médicaments déversés chaque jour dans la rivière.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales [5], incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. [5]. Tableau I.3 regroupe quelques composés parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau I.3 Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [5].

Groupe	Produits pharmaceutiques	Concentration (µg/L)
Antibiotique	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin	1.7
Antidépresseurs	Miansérine	0.004
Tranquillisants	Diazépam	
Antiépileptiques	Carbamazépine	1.21
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide acétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenopropfen, Paracétamol	10
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine	/
Estrogènes et Hormones	17-β-estradiol, 17-α-éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acetate	/
Beta-Bloquants	Métoprolol, Propranolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol	1.07
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide	1.46
Diurétiques	Furosémide	0.067
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil	2,53

I.5. Impact des résidus pharmaceutiques

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. 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 évasion de ces matrices. Les propriétés physico-chimiques de chaque antibiotique (structure chimique, solubilité et hydrophobicité) définissent sa distribution dans les matrices environnementales [4]. Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable. Yiruhan et al. [13] ont analysé quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacine, la ciprofloxacine, la loméfloxacine et l'entofloxacine, 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⁻¹. 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. Des études antérieures [14, 15] ont montré que certains antibiotiques tels que l'érythromycine, l'amoxicilline et l'oxytétracycline inhibent l'activité des communautés microbiennes nitrifiantes et dénitrifiantes.

I.6. Conclusion

Ce chapitre couvre la littérature relative à la présence des antibiotiques dans l'environnement ainsi que leurs impacts sur l'écosystème aquatique et terrestre. En effet, ces composés ont été détectés dans les différentes matrices d'eau, les sédiments, le sol ainsi que les tissus végétaux ; ils sont caractérisés par des mécanismes d'actions biologiques susceptibles d'être actifs non seulement sur leur cible initiale mais également, sur l'ensemble des organismes vivants. Leur accumulation et leur persistance dans l'environnement, peuvent engendrer plusieurs effets néfastes même à des concentrations très faibles de l'ordre de quelques µg·L⁻¹.

Chapitre II:

procédés et traitement des eaux chargés
par des composés organiques

Chapitre II

Procédés et traitement des eaux chargés par des composés organiques

II.1. Introduction

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. En matière de traitement des polluants organiques dans les eaux, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une minéralisation complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une assez large panoplie de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. En effet, si les procédés biologiques «classiques » utilisant des boues activées sont réputés pour être les plus intéressants économiquement, ils deviennent inefficaces en présence de composés bio-réfractaires et toxiques pour les microorganismes [4,16]. Il existe donc de nombreuses autres alternatives dont les paramètres économiques et bien sûr les objectifs, les réactifs et les conditions opératoires vont varier. Dans cette partie, nous ferons un rapide tour d'horizon des principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs. Nous nous attarderons tout particulièrement sur les procédés électrochimiques pour le traitement des eaux.

II.2. Procédés classiques

II.2.1. Traitement biologique

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène est le système à boues activées classique. La gestion de ce procédé est la plus simple, et les coûts d'installation et d'opération sont les moins chers [20]. Les inconvénients de cette technique sont [3]:

- Des polluants moins concentrés, mais dangereux même en faible quantité, sont peu ou pas éliminés par ce traitement comme les hormones, les pesticides, les fongicides et les herbicides qui entraînent la mort des microorganismes ;

- Production de grandes quantités de boues à retraiter.

Le couplage de réacteurs à membranes avec la boue activée offre une vraie synergie et peut minimiser les inconvénients présents dans les systèmes classiques de boues activées. Sa caractéristique la plus importante est la sécurité par rapport à la présence de composés toxiques dans l'eau à épurer et la rétention de biomasse offerte par la barrière membranaire.

II.2.2. Procédés physico-chimiques

II.2.2. 1. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [2-4]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [3]. Seuls les cationiques, colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [3, 17]. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses [18].

II.2.2.2. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline microfiltration, ultrafiltration, nanofiltration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour former un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés. L'osmose inverse et la nanofiltration sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques [9]. Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [3].

II.2.2.3. Coagulation/floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules colloïdales ou solides en fine suspension sont transformées, à l'aide de coagulants ou

de flocculant chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs) [32]. Les particules colloïdales sont d'abord déstabilisées avec des sels et les flocculant facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation de flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration. La technique de coagulation-floculation ne peut pas être appliquée aux molécules organiques fortement solubles dans l'eau.

II.3. Procédés d'oxydation avancée (POAs)

Dans certains cas, l'oxydation classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Dans ces cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (POA) [19]. Il s'agit des procédés qui produisent in situ un oxydant très puissant : le radical hydroxyle $\bullet\text{OH}$. L'oxydation est ensuite réalisée par l'action de ces radicaux sur les polluants. Dans le cas des polluants organiques, les produits finaux de l'oxydation sont CO_2 et H_2O . Il s'agit donc d'une minéralisation [3,4, 19].

Les procédés d'oxydation avancée peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés (physico-chimique ou biologique). Ainsi, il peuvent être utilisés en étape de prétraitement pour décomposer des molécules récalcitrantes en sous produits biodégradables. les POAs sont utilisés unique pour le traitement des rejets avec des valeur en demande chimique en oxygène inférieures à $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$.

II.3.1. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) 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. Il

est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux (Tableau II-1) [20].

Tableau II.1. Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [20].

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ENH)
$\cdot\text{OH}$	2.80
O_3	2,07
H_2O_2	1,78
O_2	1,23
$\text{SO}_4\cdot$	2.05

II.3.2. Réactivité du radical hydroxyle

Dans les POA, la dégradation des polluants organiques résulte de processus radicalaires initiés par une attaque du radical hydroxyle conduisant à la formation de radicaux organiques $\text{R}\cdot$. Ces radicaux vont ensuite participer à des réactions de propagation pour conduire à la formation d'un certain nombre d'intermédiaires réactionnels avant la minéralisation en CO_2 . Les radicaux hydroxyles sont des oxydants très puissants ; leur pouvoir oxydant très élevé ($E^\circ(\cdot\text{OH}/\text{H}_2\text{O}) = 2,8 \text{ V/NHE}$) leur confère la possibilité d'attaquer quasiment tous les substrats organiques et organométalliques. Ce sont des réactifs peu ou pas sélectifs. Leurs réactions avec la matière organique constituent l'étape d'amorçage d'une dégradation oxydante. Ils réagissent sur les composés organiques et minéraux selon trois modes de réaction ci-dessous [3, 4, 19] :

II.3.2.1. 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 [19-21].



II.3.2.2. 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 [19-21].

II.3.2.3. 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 [19-21].



II.3.2. Principales techniques d'oxydation avancée

Les techniques de production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) peuvent être regroupées en quatre catégories [20, 21]:

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)
- Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, O_3/UV , $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ et TiO_2/UV);
- Procédés d'oxydation sonochimique,
- Procédés électrochimique (Oxydation directe (oxydation anodique), Oxydation indirecte (Electro-Fenton)) .

Dans cette partie, nous ferons un rapide tour d'horizon des principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs. Nous nous attarderons tout particulièrement sur le procédé électro-fenton pour le traitement des eaux.

II.3.2.1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

➤ Réactif de Fenton : couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives vis-à-vis des polluants organiques. Ces ions

métalliques peuvent être présents dans l'effluent à traiter, sous forme libre ou le plus souvent complexée [20, 21].

➤ **Procédé de peroxonation H_2O_2/O_3**

Le principe du procédé de peroxonation repose sur le couplage entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène afin de produire des radicaux libres. Ce procédé est plus efficace que l'ozonation seule, car le peroxyde d'hydrogène a pour but d'accélérer la décomposition de l'ozone dans l'eau et ainsi produire beaucoup plus de radicaux hydroxyles [20, 21].

II.3.2.2. Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène

➤ **Procédés photocatalytiques en phase homogène**

Les technologies photochimiques sont simples d'utilisation, propres et peu coûteuses. De plus, elles ont la particularité de pouvoir à la fois désinfecter et traiter les contaminants. Ainsi, au cours de ces dernières années, elles sont devenues très attractives et sont susceptibles de remplacer des techniques de traitement conventionnelles telles que l'adsorption sur charbon actif et la biodégradation. Le couplage des radiations UV avec des oxydants puissants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène permet de dégrader les polluants de trois manières différentes [20, 21]:

- i) photo-dégradation (photo-dissociation) utilisant les rayons UV pour exciter les molécules polluantes et les dégrader;
- ii) oxydation par action directe des oxydants O_3 et H_2O_2 ;
- iii) oxydation par photolyse de l'oxydant induisant la formation de radicaux libres hydroxyles.

➤ **La photocatalyse hétérogène**

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur (ex. TiO_2), qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur (des trous dans la bande BV et des électrons dans la bande BC), ce qui correspond au schéma du principe montré dans la figure II.1 [21]. Ces paires électron-trou peuvent se recombiner pour libérer de

la chaleur ou migrer à la surface du semi-conducteur et, ainsi, réagir avec les espèces adsorbées à la surface. Parmi les différents semi-conducteurs photocatalytiques, le dioxyde de titane (TiO_2) semble particulièrement bien adapté au traitement des eaux, car il est chimiquement et biologiquement inerte, facile à produire et à utiliser, peu coûteux, et actif d'un point de vue photocatalytique. De plus, il s'agit d'un des rares semi-conducteurs possédant un gap d'énergie pouvant être compatible à celui fourni par les photons solaires ($E_{\text{gap}}\text{TiO}_2 = 3.2 - 3.0 \text{ V}$), bien que la fraction d'énergie solaire absorbée soit de l'ordre de 6,0 % ($\text{UV} < 380 \text{ nm}$) [20, 21].

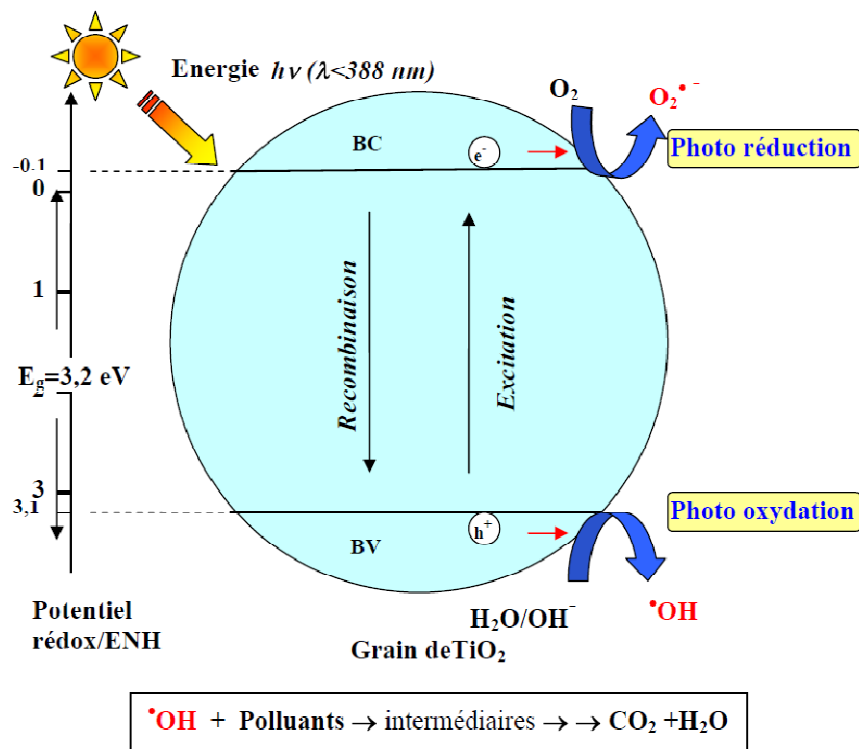


Figure II.1 : Principe de la photocatalyse hétérogène sur TiO_2 [21].

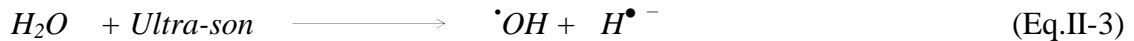
II.3.2.3. Procédés d'oxydation sonochimique

Les ultrasons sont de plus en plus utilisés en milieu industriel pour notamment accélérer ou activer un mécanisme réactionnel. L'intérêt des ultrasons réside dans leur aspect non polluant et leur facilité d'automatisation. En milieu aqueux, les ultrasons peuvent agir suivant deux modes d'action, soit par action chimique (indirecte), ou encore par une action physique (directe). L'action indirecte, souvent obtenue à haute fréquence, conduit à la génération de

radicaux libres ($\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{O}\cdot$) induite par rupture homolytique de la molécule d'eau ou d'oxygène (Eq.II-3)[20].

La dégradation des composés organiques par les ultrasons en solution aqueuse se fait principalement par deux réactions [20]:

- Pyrolyse dans les bulles de cavitation;
- Oxydation par les radicaux $\cdot\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau (Eq.II-3).



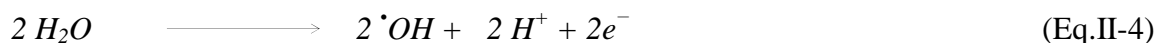
Aussi, à haute fréquence, les ultrasons peuvent provoquer la formation de peroxydes dans l'eau. Ainsi, les ultrasons peuvent s'appliquer à l'éradication des pathogènes et à l'élimination des composés responsables des odeurs malodorantes présents dans les boues d'épuration [20].

II.3.2.4. Procédés électrochimiques

L'électrochimie est principalement basée sur un transfert d'électrons, ce qui la rend particulièrement intéressante du point de vue environnemental et peut s'appliquer sur un grand nombre de polluants. L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures ou pour la récupération de métaux lourds par réduction cathodique. En outre, elle peut également traiter des solutions aqueuses chargées en matière organique, soit sous forme d'un prétraitement pour transformer les composés réfractaires en produits biodégradables, ou soit en traitement final pour minéraliser complètement les composés organiques. L'oxydation électrochimique présente l'avantage de pouvoir réagir sur les polluants de deux manières différentes, soit de manière directe ou indirecte [3].

II.3.2.4.1. Oxydation directe

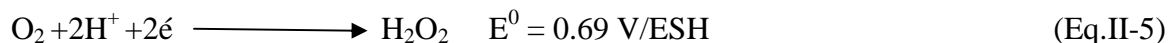
Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par oxydation de l'eau (Eq.II-4) [3, 22].



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimension [3, 22] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique (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 (MO_{x+1}). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique RuO_2 ou 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 SnO_2 et PbO_2). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés.

II.3.2.4.2. Oxydations indirectes (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.II-5). Le peroxyde d'hydrogène ainsi généré, réagit avec les ions ferreux Fe^{2+} ajoutés dans la solution à traiter, pour produire les radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) et les ions ferriques Fe^{3+} via la réaction Fenton (Eq.II-6), 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.II-6) [23-27].



Le catalyseur Fe^{2+} est également régénéré électrochimiquement selon la réaction suivante :



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 boue d'hydroxyde ferrique. La réaction électrochimique qui a lieu à l'anode est simplement l'oxydation de l'eau en O_2

(Eq.II-7) [28]. Cette réaction fournit 75% de l' O_2 à la réaction (Eq.5) 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 II.2.

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 [24-27].

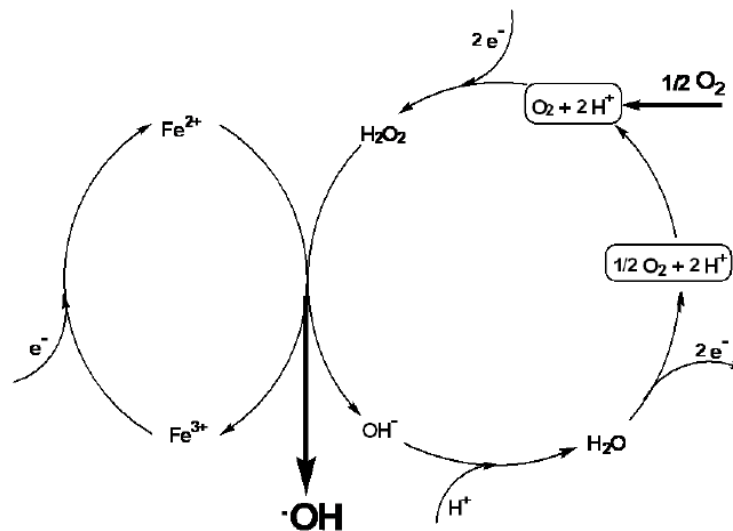


Figure II.2: Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton [28].

Le procédé électro-Fenton a été exploité pour le traitement de différents polluants organiques récalcitrants, y compris les antibiotiques.

II.3.2.4.2.1 Principaux paramètres influant sur la dégradation des composés organiques récalcitrants par le procédé électro-fenton

Le procédé électro-fenton qui est simple dans son principe, fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation est indispensable pour améliorer le taux de

dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisée, pH de la solution, le courant appliqué, la température, la concentration en catalyseur ($[Fe^{2+}]$ et $[Fe^{3+}]$) et la concentration initiale en polluant organique.

- **Type d'électrode**

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface d'un conducteur électronique appelé électrode. Les performances de ce procédé (électrochimique) peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que l'activité du matériel d'électrodes en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme [29]. La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant l'or et le carbone. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, éponge de carbone, carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont surs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes études [30-35].

- **pH de la solution**

Le pH initial de la solution a une importance cruciale dans le procédé électro-fenton. Plusieurs études ont montré que le pH optimal obtenu est d'environ 3 [36-38]. Pour des pH supérieurs à 3, le taux de dégradation et de minéralisation diminuent rapidement.

- pH = 3, est la valeur pour laquelle la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale [40].

La diminution du taux de dégradation à pH supérieurs à 3 est due à:

- La précipitation des ions du fer ferriques sous forme d'hydroxydes de fer ($Fe(OH)_3$) [39];

- **Courant appliqué**

L'effet du courant appliqué sur le taux de dégradation de l'aniline a été examiné par Brillas et al. [41] dans l'intervalle 5, 10 et 20 A. Les résultats montrent que le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation du courant appliqué. En effet, l'augmentation du courant appliqué conduit à une production plus forte de radicaux

hydroxyles. Boye et al. [42] suggèrent la mise en œuvre de faibles valeurs de courant sur de courtes durées pour minéraliser l'acide 2, 4,5-trichlorophénoxyacétique par le procédé électro-Fenton.

Yinqiao et al. [43], ont suivi la dégradation de la tétracycline par le couplage du procédé électron-fenton avec le phénomène adsorption. Ces auteurs rapportent aussi que le taux de dégradation augmente avec l'augmentation du courant appliqué. L'augmentation du courant appliqué accélère la cinétique de minéralisation mais, également, l'augmentation de la quantité de courant consommée. Elle favorise un dégagement de dihydrogène à la cathode et une perte d'énergie par effet joule [42,43].

- **Température**

La température de la solution affecte le transfert d'électrons et les taux de transfert de masse, et par conséquent influe sur la régénération de Fe^{2+} .

Mansour et al [30] ont étudié l'influence de la température sur le taux de dégradation de la sulfaméthazine. Ils ont remarqué que le taux de dégradation est inversement proportionnel à la température. Ces auteurs attribuent cet effet négatif à la décomposition du peroxyde d'hydrogène avec l'augmentation de la température.

Qiang et al. [44] ont étudié l'influence de la température sur la régénération des ions Fe^{2+} dans le cas du procédé fenton. Les résultats montrent que le pourcentage de régénération de Fe^{2+} augmentait avec la température : 48% à 10°C et 80% à 46°C en fin d'électrolyse. Si l'augmentation de température facilite la régénération de Fe^{2+} en revanche, elle diminue la solubilité d' O_2 . Pour une augmentation de 10°C à 35°C, la solubilité d' O_2 chute de 11,27 mg.l^{-1} à 6,93 mg.L^{-1} ce qui a pour effet de réduire la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène. De plus la constante cinétique de réaction entre H_2O_2 et Fe^{2+} varie avec la température [45].

- **Concentration en catalyseur ($[\text{Fe}^{2+}]$ et $[\text{Fe}^{3+}]$)**

Un des paramètres expérimentaux influant sur la vitesse de génération des radicaux hydroxyles est la concentration du catalyseur utilisé. Bouafia-Chergui [46] a étudié l'effet de la concentration initiale en Fe^{3+} sur le taux d'abattement du COT lors du traitement du colorant BB41; cette étude a montré que la minéralisation du colorant diminue avec l'augmentation de la concentration en ions Fe^{3+} . Une faible quantité de fer suffit pour catalyser efficacement la réaction d'électro-fenton.

Ferrag-siagh al. [34] ont étudié l'effet de la concentration initiale en ions Fe^{2+} sur le taux de minéralisation de la tétracycline; cependant le taux de minéralisation de la tétracycline a été important $\text{Fe}^{2+} = 0.1 \text{mmol L}^{-1}$.

- **Concentration initiale en polluant organique**

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison, que ce paramètre est souvent étudié dans les procédés d'oxydation électrochimique.

Mansour et al. [30] ont rapporté dans leur étude concernant la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé d'oxydation électrochimique indirecte (électro-fenton) en présence d'une électrode en feutre de carbone que l'augmentation de la concentration initiale réduit le taux de dégradation de l'antibiotique.

Les mêmes conclusions ont été tirées par Ferrag-siagh et al. [34] qui ont étudié la dégradation de la tétracycline par le même procédé et par le même type d'électrode. Ce phénomène est attribué par ces auteurs d'une part, à la saturation de la surface de l'électrode de travail par les molécules cibles et d'autre part, à la forte concurrence entre les molécules cibles et les sous-produits intermédiaires formés lors du traitement électrochimique pour la consommation des groupements hydroxyles.

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse bibliographique traitant les procédés de traitement des eaux chargées en polluants organiques récalcitrants et des travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques réfractaires par le procédé électro-fenton. Ces données bibliographiques mettent en évidence l'efficacité du procédé électro-fenton pour la dégradation des composés organique réfractaires.

Chapitre III:

Matériel et Techniques d'analyse

Chapitre III**Matériel et Techniques d'analyse****III.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le dispositif expérimental et les méthodes analytiques utilisées dans ce travail.

III.2. Réactifs chimiques

Les expériences menées dans le cadre de cette étude ont nécessité les produits chimiques ci-dessous (Tableau III.1) de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée.

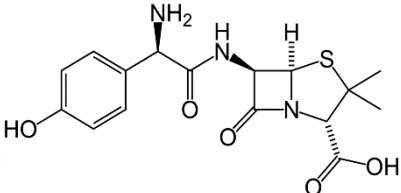
Tableau III.1. Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produits	Formules	Fournisseurs
Amoxicilline, pureté 99%	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	Sigma (life science)
Acide sulfurique, pureté 98%	H_2SO_4	BiochemChemopharma
Sulfate de sodium, pureté 99%	Na_2SO_4	biochemChemopharma
Fer (II) sulfate (déshydraté) pureté 99%	$FeO_4S. / H_2O$	biochemChemopharma
Potassium dihydrogène phosphate (HPLC)	KH_2PO_4	biochemChemopharma
Méthanol la pureté 99 %	CH_4O	biochemChemopharma
Fer (III) sulfate, pureté 100%	$Fe_2(SO_4)$	biochemChemopharma
Hydroxyde de sodium, pureté 98%	$NaOH$	biochemChemopharma
Chlorure de calcium, pureté 96%	$CaCl_2$	biochemChemopharma
Magnésium sulfate heptahydrate, pureté99%,	$MgSO_4, H_2O$	biochemChemopharma
Chlorure de fer(II) dihydraté, pureté 99%,	$FeCl_2 ,2H_2O$	biochemChemopharma
Chlorure d'ammonium, pureté 99.8%	NH_4Cl	biochemChemopharma
Hydrogénophosphate de potassium, pureté 99%	K_2HPO_4	biochemChemopharma
Glucose, pureté 99.5%	$C_6H_{12}O_6$	Sigma – Aldrich
Potassium dihydrogénophosphat pureté 99%	$Na_2HPO_4, 2H_2O$	Sigma – Aldrich

III.1.1. Amoxicilline

L'amoxicilline (AMX) de pureté 99 % a été fournie par Sigma (life science). Sa formule brute, structure chimique, masse molaire, sa solubilité dans l'eau et son pKa sont regroupés dans le tableau (III.2) ci-dessous.

Tableau III.2. Caractéristiques de l'amoxicilline

Formule brute	Structure chimique	Masse Molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
C ₁₆ H ₁₉ N ₃ O ₅ S		365,404 g/mol	3,430 g·L ⁻¹	2,8

III.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 III.1), est constitué :

- Une électrode en graphite comme cathode (récupérer à partir des piles), on utilisant 4 cylindres dont la surface de chaque un est de 12 cm², l'électrode est représenté dans la figure III.2 ;
- Une électrode en acier 304 L comme anode dont les dimensions sont : 50 mm x 40mm x 1mm, (figure III.2). La composition de l'acier 304L est: C ≤ 0.07 %, Si ≤ 1%, Mn ≤ 2%, P < 0.045%, S ≤ 0.015%, N ≤ 0.1%, Cr: 17 à 19.5%, Ni: 8 à 10.5% et le reste étant Fe.
- Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant DC supply (Model GW insTEK GPS-2303);
- Agitateur magnétique chauffant à sonde de température.

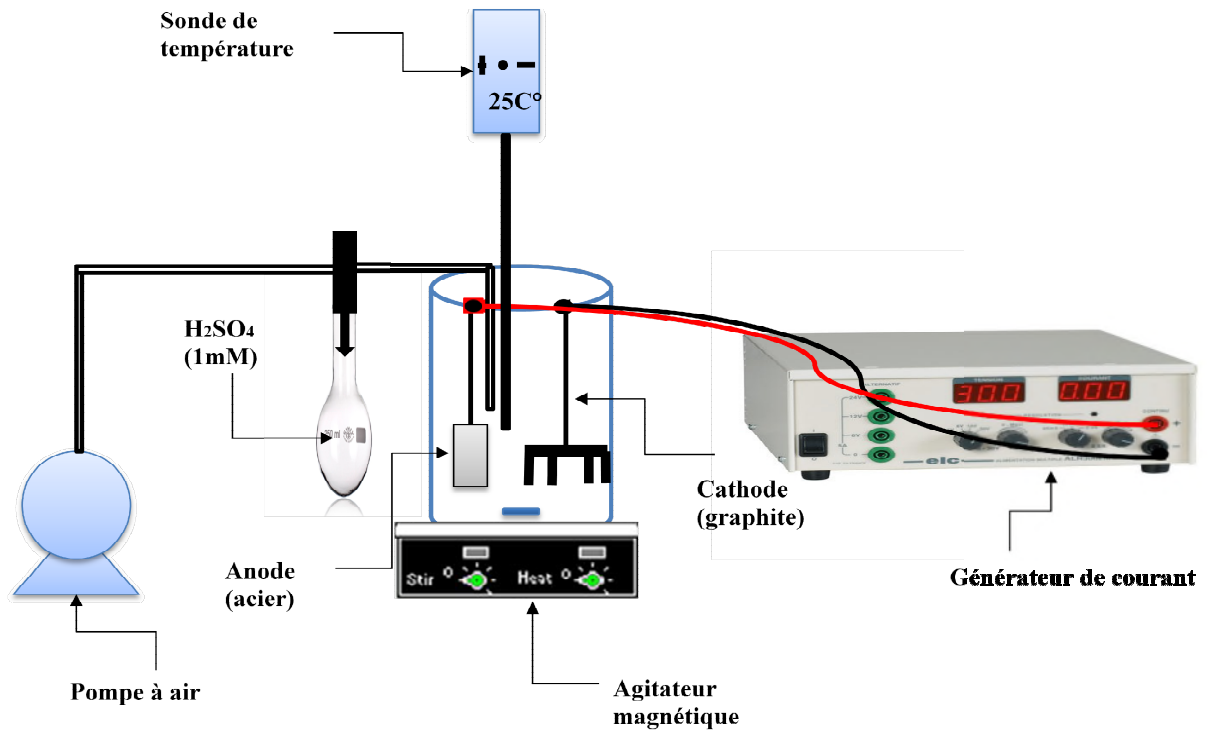


Figure III.1: Dispositif expérimental

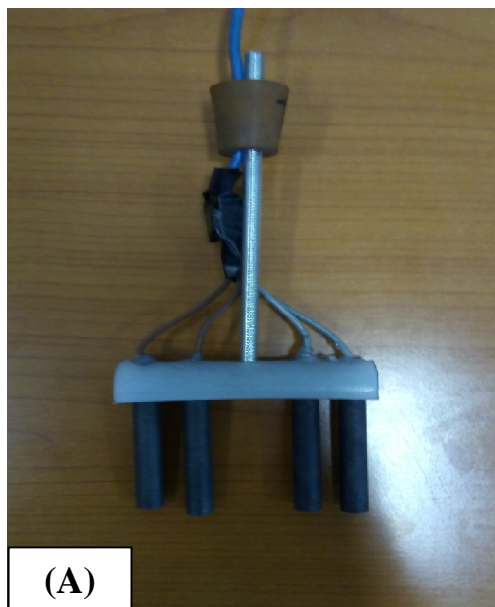


Figure III.2: Électrodes utilisées, (A): Cathode en graphite et (B): Anode en acier 304L

III.3. Procédure expérimentale

- La solution synthétique de l'amoxicilline est préparée par dissolution de l'AMX à 99% minimum de pureté dans l'eau distillée. Le pH de la solution est ajusté par addition de petites quantités d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4 , 98% de pureté minimum) et il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre modèle DEVENIR INSTRUMENT UltraBASIC;
- La solution est saturée en oxygène pendant 10 minutes avant chaque électrolyse par bullage d'air à la température ambiante;
- La force ionique a été maintenue constante par ajout de 50 mM de Na_2SO_4 ;
- Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de électro fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse;
- L'électrolyse a été effectuée dans une cellule électrochimique à un seul compartiment, de capacité maximale 600 ml,
- Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant modèle Laboratory DC power supply ((Model GW insTEK GPS-2303);
- Une solution de 500 mL d'AMX de concentration C_0 et de $pH = 3$ est préparée pour chaque essai. Cette solution est versée dans la cellule électrochimique qui est placée dans un bain thermostaté réglé à une température $T = 25^\circ C$. Lorsque la température de la solution électrolytique se stabilise à la valeur désirée, on applique le courant entre les deux électrodes.

III.4. Préparation des boues activées

Les boues activées que nous avons utilisées 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_5 . Après le lavage des boues, elles sont prêtes à l'expérimentation et sont alors, remises en suspension dans de l'eau distillée.

III.5. Méthodes d'analyse

III.5.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (HPLC)

III.5.1.1. Principe

La chromatographie liquide à haute performance (HPLC) est la méthode analytique, à la fois quantitative et qualitative, la plus utilisée dans le domaine de l'analyse moléculaire. Elle présente un champ d'application très vaste (Chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.), où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser de façon précise une grande variété de composés d'une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace au contact de la phase fixe [7].

L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par la phase mobile conduit à leur séparation selon la polarité du composé et donc son affinité avec la phase stationnaire, il sera plus ou moins retenu par celle-ci et sortira plus ou moins vite de la colonne. On peut ainsi, en faisant varier la composition des phases, jouer sur la qualité de séparation et sur le temps de rétention.

III.5.1.2. Analyse de l'antibiotique étudié AMX

L'évolution de la concentration de l'amoxicilline lors du traitement par le procédé électro-fenton a été suivie par chromatographie liquide à haute performance, en utilisant un système ACC 3000 HPLC, équipé d'un détecteur V.W.D 3400 Rs (UV visible). Les échantillons sont filtrés avant l'analyse avec des filtres seringues 0.22 μ m. Des échantillons de 20 μ L ont été injectés dans une colonne C18, (5 μ m; 4.6 \times 150 mm) (en phase inverse).

La détection a été effectuée à une longueur d'onde $\lambda = 232$ nm. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes d'étalonnage externe, construites à partir des standards (figure III.3).

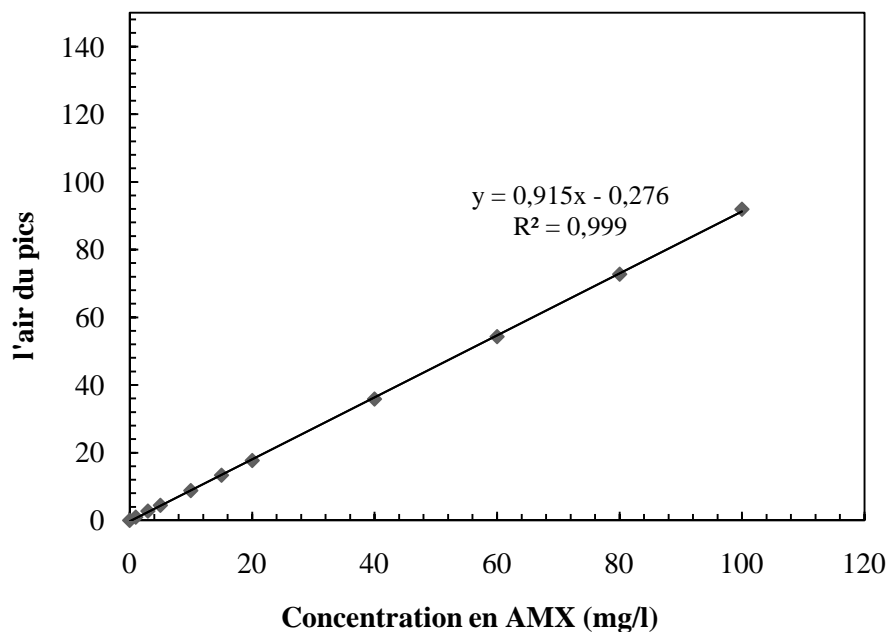


Figure III.3: Courbe d'étalonnage de l'AMX obtenue par HPLC.

III.5.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La Demande Chimique en Oxygène (DCO) est définie comme étant la quantité d'oxygène consommée par les matières oxydables contenues dans l'échantillon considéré et s'exprime en $\text{mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$. Ces dernières sont oxydées par le dichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) en milieu acide fort (H_2SO_4) et à une température de 148°C pendant 2 heures. Nous avons à cet effet, utilisé un DCO- mètre de type Machery-Nagel.

III.5.3. 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 III.4), c'est un procédé sans mercure, basé sur le principe manométrique, permettant la détermination de la DBO_5 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

réceptif 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 CO₂ 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 [3, 7].

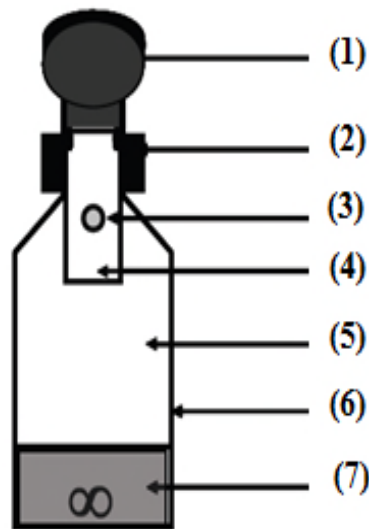


Figure III.4. Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO₅ par mesure manométrique (1: Tête de mesure, 2: Bouchon hermétique, 3: Trou d'échange de gaz, 4: Pastille de NaOH (piège à CO₂), 5: Source de O₂, 6: Bouteille en verre, 7: Echantillon)

III.5.4. Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si notre solution en amoxicilline ainsi que les sous-produits formés après le prétraitement électrochimique (électro-fenton) sont biodégradables, le rapport DBO₅/DCO a été déterminé. Ce dernier nous renseigne sur la faisabilité du couplage au traitement biologique. Si le rapport DBO₅/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 [3, 7].

Chapitre IV

Résultats et discussion

Conclusion générale

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux, a eu pour objectif d'appliquer le procédé électrochimique d'oxydation avancée "électro-Fenton" au traitement d'une solution aqueuse synthétique chargée en amoxicilline. Cette technique, basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles à travers la réaction de Fenton électrochimiquement assistée. Cet antibiotique comme nous avons pu le constater au cours de l'introduction générale de ce mémoire, a été choisi à cause de sa forte utilisation sur l'échelle mondiale, leur impact environnemental et leur non élimination par les stations d'épurations (STEP), puisqu'ils quittent les STEP presque inchangés.

A la lumière des expériences menées sur l'effet de divers paramètres expérimentaux (intensité du courant, la concentration initiale en ions Fe^{2+} , la température et la concentration initiale en AMX) sur la dégradation de l'amoxicilline au bout de 3h d'électrolyse, nous en avons tiré des conclusions suivantes:

- L'augmentation de l'intensité du courant engendre une augmentation du taux de dégradation de l'amoxicilline. Un rendement de dégradation d'AMX de 95% a été obtenu avec une intensité du courant de 600 mA;
- Le meilleur rendement de dégradation de l'amoxicilline est obtenu avec une concentration initiale en ions Fe^{2+} de 2 mM au bout de 60 min. Par ailleurs, on remarque que l'efficacité de dégradation de l'AMX entre 60 à 180 min d'électrolyse n'est pas trop affectée par l'augmentation de la concentration en ions Fe^{2+} de 0.1 à 2 mM;
- La dégradation de l'AMX est favorisée par l'élévation de la température. En effet, le taux de dégradation de l'AMX passe de 66 à 75% lorsque la température augmente de 25 à 60°C. L'énergie d'activation apparente (E_{app}) est de l'ordre de 13,15 kJ mol⁻¹. Ce résultat, indique que la dégradation de l'AMX en solution aqueuse, par procédé électro-Fenton, a besoin d'une faible énergie d'activation et par conséquent, elle peut être facilement réalisée;
- L'augmentation de la concentration initiale en amoxicilline est inversement proportionnelle à sa dégradation. Ce phénomène est attribué à la forte

concurrence entre la molécule cible (AMX) et les intermédiaires formés lors du traitement électrochimique pour la consommation des radicaux $\cdot\text{OH}$;

Après l'étude paramétrique; nous nous sommes intéressés, en premier lieu, à l'étude de l'effet de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité des sous produit formés. En second lieu, nous avons examiné l'effet de la concentration initiale en AMX sur le rapport DBO_5/DCO . Les expériences que nous avons réalisées ont mis en évidence les points suivants :

- Le rapport DBO_5/DCO augmente avec l'augmentation de la durée d'électrolyse quelque soit la concentration initiale en AMX;
- Le rapport DBO_5/DCO est inversement proportionnelle à la concentration initiale en AMX;
- Le prétraitement de l'AMX par le procédé électro-fenton permet d'augmenter le rapport DBO_5/DCO de 0.039 initialement à 0.17 et à 0.33 après 3h et 6h d'électrolyse, respectivement pour une concentration de 0.082 mM. Et d'augmenter le rapport DBO_5/DCO de 0.0064 initialement à 0.0465 et 0.2 après 3h et 6h d'électrolyse, respectivement pour une concentration de 0.164 mM.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] M.A., Oturan; N., Oturan; J.J., Aaron. Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *l'actualité chimique* - août-septembre 2004 - N° 277-278.
- [2] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, université de Poitiers, France 2011.
- [3] 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-Béjaia, Algérie 2013.
- [4] 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.
- [5] N., Boudrahem. Utilisation de charbons actifs préparés à partir de déchets textiles pour l'élimination par adsorption de polluants indésirables en milieu aqueux. Thèse de doctorat, Université de Béjaia, Algérie, 2017.
- [6] IMS Health, 2008, IMS retail drug monitoring. Tracking 13 key global pharma markets, 12 months to december 2006, IMS Health, 7 Harewood avenue, London, UK.
- [7] H., Benmoussa; S., Aknoun. Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/Fe³⁺/ peroxydisulfate en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : Faisabilité du couplage de l'Electro/Fe³⁺/ peroxydisulfate au traitement biologique». Mémoire Master en Génie Chimique, Université de Béjaia, 2016.
- [8] S.A.E. Kools, J.F. Moltmann, T. Knacker. Estimating the use of veterinary medicines in the European Union, *Regul Toxicol Pharmacol*, 50, (2008) 59-65.
- [9] T., Tajana; A.E.N.K., Erzen. Abamectin in the aquatic environment. *Ecotoxicologie* 15, (2006), 495-502.
- [10] 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. doi: 10.1021/es060737+.
- [11] 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. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.10.052.
- [12] C., Hignite; D.L., Azarnoff. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20, (1977), 337-341.
- [13] L., Migliore; S. Cozzolino; M. Fiori. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere*. 52, (2003), 1233-1244.

- [14] K. Rajeshwar; J.G., Ibanez; G.M., Swain. Electrochemistry and the environment. J. Appl. Electrochem. 24, (1994), 1077-1091.
- [15] G. Chen. Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep. Purif. Technol. 38, (2004), 11-41.
- [16] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–2347.
- [17] N., Daneshvar; M., Rabbani; N., Modirshahla; M.A., Behnajady. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. J. Photochem. Photobiol. A: Chem., 198, 39-45.
- [18] I. Arslan, I.A. Bacioglou, T. Tuhkanen, D. Bahnemann, 2000. H₂O₂/UV-C and Fe²⁺/H₂O₂/UV-C versus TiO₂/UV-A treatment for reactive dye wastewater. J. Environ. Eng., 126, 903-911.
- [19] M.A., Oturan; N., Oturan; J.J., Aaron. . l'actualité chimique. n° 277-278, (2004), 57-64
- [20] f., Zaviska, p., Drogui, G., Mercier; J.F., Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement Des eaux et des effluents industriels: application À la dégradation des polluants réfractaires. Revue des Sciences de l'Eau 22(4) (2009) 535-564.
- [21] L. Yahia Cherif, Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister, Université de Béjaia, (2010).
- [22] C. Comninellis, Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. Electrochim. Acta, 39,(1994) 1857-1862.
- [23] T., Aissani; S., Ait Chikh. Etude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé photocatalytique (UV/TiO₂, UV/ZnO) et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique. Mémoire Master en Génie Chimique, Département de Génie des Procédés, Université de Béjaia, juin 2015.
- [24] 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. doi:10.1016/j.jelechem.2013.05.006.
- [25] M.A. Oturan, N. Oturan, M.C. Edelahi, 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. doi:10.1016/j.cej.2011.03.072.
- [26] E. Brillas, I. Sirés, M.A. Oturan, Electro-Fenton Process and Related Electrochemical

- Technologies Based on Fenton's Reaction Chemistry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 6570–6631. doi:10.1021/cr900136g.
- [27] S. Garcia-Segura, J.A. Garrido, R.M. Rodríguez, P.L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, et al., Mineralization of flumequine in acidic medium by electro-Fenton and photoelectro-Fenton processes, *Water Res.* 46 (2012) 2067–2076. doi:10.1016/j.watres.2012.01.019.
- [28] 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. doi:10.1016/S0022-0728(01)00369-2.
- [29] A., Dirany. Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement. Thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 2011.
- [30] 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.
- [31] D., Mansour; F., Fourcade; S., Huguet; I., Soutrel; N., Bellakhal; M., Dachraoui; D., Hauchard; A., Amrane. Improvement of the activated sludge treatment by its combination with electro Fenton for the mineralization of sulfamethazine; *International Biodeterioration & Biodegradation* 88 (2014) 29-36.
- [32] D., Mansour; F., Fourcade; I., Soutrel; D., Hauchard; N., Bellakhal; A., Amrane. Relevance of a combined process coupling electro-Fenton and biological treatment for the remediation of sulfamethazine solutions - Application to an industrial pharmaceutical effluent, *C. R. Chimie* 18 (2015) 39-44.
- [33] D., Mansour; F., Fourcade; I., Soutrel; D., Hauchard; N., Bellakhal; A., Amrane. Mineralization of synthetic and industrial pharmaceutical effluent containing trimethoprim by combining electro-Fenton and activated sludge treatment. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 53 (2015) 58–67
- [34] 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. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88 (2013): 13806.
- [35] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelala, A. Amrane, Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability. *Environmental Science and Pollution Research*, 21, (2014): 8534.

- [36] O. García, E. Isarain-Chávez, A. El-Ghenymy, E. Brillas, J.M. Peralta-Hernández. Degradation of 2,4-D herbicide in a recirculation flow plant with a Pt/air-diffusion and a BDD/BDD cell by electrochemical oxidation and electro-Fenton process. *J. Electroanal. Chem.* 728, (2014), 1-9.
- [37] C. Zhang, M. Zhou, X. Yu, L. Ma, F. Yu, . Modified iron-carbon as heterogeneous electro-Fenton catalyst for organic pollutant degradation in near neutral pH condition: Characterization, degradation activity and stability. *Electrochim. Acta* 160, 254-262. doi:10.1016/j.electacta.2015.01.092
- [38] O. Ganzenko, N. Oturan, D. Huguenot, E.D. van Hullebusch, G. Esposito, M.A. Oturan, 2015. Removal of psychoactive pharmaceutical caffeine from water by electro-Fenton process using BDD anode: Effects of operating parameters on removal efficiency. *Sep. Purif. Technol.* 156, 987-995.
- [39] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan, 2009. Minéralisation de l'acéphate par procédé électro-Fenton. *J. Soc. Ouest-Afr. Chim.* 28, 33-39.
- [40] S. Kourdali, A. Badis, A. Boucherit, 2014. Degradation of direct yellow 9 by electroFenton : Process study and optimization and , monitoring of treated water toxicity using catalase. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 110, 110-120.
- [41] E. Brillas, J. Casado, Aniline degradation by Electro-Fenton and peroxi-coagulation processes using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere* 47, (2002), 241-248.
- [42] B. Boye, M. Morième Dieng, E. Brillas, Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2, 4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *J. Electroanal. Chem* 557, (2003) 135-146.
- [43] Z. Yinqiao, S. zuo, M. zhou L. liang, G. Ren, Removal of tetracycline by coupling of flow-through electro-Fenton and in-situ regenerative active carbon felt adsorption. *Chemical Engineering Journal*, 335, (2018), 685-692.
- [44] Z. Qiang, J. H Chang, C. P. Huang, «Electrochemical regeneration of Fe²⁺ in Fenton oxidation processes", *Water Res.* (2003), V.37, 1308-1319.
- [45] J. Wu, N. Zhang, Y. Oturan, L. Wang, Chen, M.A. Oturan, 2012 Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and (Ti/Ruo2-IrO2) anode. *Chemosphere*, 87, (2012), 614-620.

- [46] Bouafia-Chergui . Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton; Application à la pollution des rejets industriels, Thèse de Doctorat, Université Paris-Est et Saad Dahlab Algérie 2010.
- [47] A., Boukhrissa, F., Ferrag-Siagh; L.M., Rouidi; S., Chemat; H., Aït-Amar. Study of the degradation in aqueous solution of a refractory organic compound: avermectin type used as pesticide in agriculture. *Water Science & Technology* (2017) doi: 10.2166/wst.2017.310

Résumé

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produits pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Leur présence et accumulation dans l'environnement constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Dans ce travail nous avons utilisé le procédé électro-fenton pour la dégradation de l'amoxicilline (AMX). L'étude de l'influence des paramètres opératoires (intensité du courant appliqué, la concentration en ions Fe^{2+} , la température et la concentration initiale en amoxicilline) sur la cinétique de dégradation de l'AMX par le procédé électro-fenton a permis de montrer que :

- Le taux de dégradation de l'AMX augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué et de la température;
- Le meilleur rendement de dégradation de l'AMX est obtenu avec une concentration initiale en ions Fe^{2+} de 2 mM;
- Le prétraitement de l'AMX par le procédé électro-fenton permet d'augmenter le rapport DBO_5/DCO de 0.039 initialement à 0.33 après 6h d'électrolyse, pour une concentration de l'AMX de 0.082 mM. Pour une concentration de l'AMX de 0.164 mM, le rapport DBO_5/DCO augmente de 0.0064 initialement à 0.2 après 6h d'électrolyse. Le rapport DBO_5/DCO reste néanmoins inférieur au seuil limite de biodégradabilité (0.4). Ce résultat suggère que les sous-produits formés suite au prétraitement par le procédé électro fenton ne sont pas biodégradables.

Mots Clés : Antibiotiques, Amoxicilline, électro-Fenton, Test de Biodégradabilité

Abstract

Refractory and toxic organic pollutants such as antibiotics used in and veterinary medicine has a significant effect on the quality of surface and groundwater. The removal of amoxicillin (AMX) by electro-Fenton process is reported in this study. Effect of current intensity, Fe^{2+} ions concentration, temperature and initial AMX concentration were investigated. The results indicated that the removal efficiency of AMX increased with increasing current intensity and the temperature. The SMT degradation efficiency was improved significantly when the Fe^{2+} concentration increased from 0.1 to 2 mM. The removal efficiency of AMX decreases with increasing of the AMX initial concentration. This effect is attributed to the competition of SMT and electrogenerated intermediate compounds for the consumption of oxidizing $\bullet\text{OH}$ radicals. The BOD_5/COD ratio increased substantially from 0.039 0 to 0.33 and from 0.0064 to 0.20 in the presence 0.082 mM and 0.164 mM of AMX, respectively, after 6h of electrolysis time, showing that the biodegradability was enhanced even if the limit of biodegradability (0.4) was not achieved

Key words: Antibiotics, Amoxicillin, electro-Fenton process, biodegradability test