



République Algérienne Démocratique 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

Présenté par

**RAMDANI Sonia & SAIDANE Anissa**

Pour l'obtention du diplôme de

**Master**

**Filière : Génie des Procédés**

**Option : Génie Chimique**

**Thème**

*Dégradation de l'Amoxicilline par le procédé Electro Fenton  
hétérogène*

Soutenue le : 27 juin 2019

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

**Mr BOUDRAHEM Farouk**

MCA à l'Université A.MIRA- Bejaia

Examineur

**Mlle KADJI Hakima**

Doctorante à l'Université A.MIRA- Bejaia

Invitée

# Remerciements

*Pour commencer, nous tenons avant tout propos à remercier Dieu le tout puissant de nous avoir guidé durant nos efforts.*

*Ce travail a été effectué au sein du laboratoire Génie de l'environnement sous la direction de monsieur YAHIAOUI I. avec qui on a eu le grand plaisir de travailler tout au long de ce projet de fin d'études, on tient à lui adresser notre gratitude pour son initiation à la recherche, ses encouragements, ses remarques minutieuses, sa gentillesse et bien-sûr sa disponibilité malgré ses autres engagements.*

*Nous exprimons aussi nos profonds remerciements pour M<sup>lle</sup> KADJI, pour sa présence durant ce travail et ses orientations.*

*Nos vifs remerciements vont également vers Madame AISSANI, Professeur au sein de l'université de Bejaia, tout d'abord pour sa présidence du jury mais également pour ses précieux conseils qui ont été très fructueux.*

*Sans oublier évidemment, un grand merci à Madame BRADAI pour son professionnalisme et sa curiosité scientifique.*

*Pour finir, nous remercions, toutes les personnes qui ont aidé et contribué, d'une manière quelconque, à l'achèvement de cette recherche.*

## *Dédicaces*

*Nous dédions ce modeste travail à :*

*- Nos parents*

*- Nos sœurs et frères*

*- Nos familles*

*- Nos amis*

*- Nos proches et toutes nos connaissances ...*

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale.....</b>	<b>1</b>
-----------------------------------	----------

## **Chapitre I Synthèse bibliographique**

<b>Partie 1 les antibiotiques et l'environnement.....</b>	<b>5</b>
I.1. Substances pharmaceutiques.....	5
I.1.1. Antibiotiques.....	5
I.2. Source de contamination de l'environnement par les antibiotiques.....	6
I.3. Présence des antibiotiques dans l'environnement.....	7
I.3.1. Présence dans les sols.....	8
I.3.2. Présence dans les milieux aquatiques.....	8
I.4. Devenir des antibiotiques.....	9
I.5. Impact des antibiotiques.....	10
I.6. Amoxicilline.....	10

## **Partie 2 procédés de traitement des eaux chargées en contaminants**

<b>pharmaceutiques.....</b>	<b>12</b>
I.1. Procédés de traitement des eaux chargées en contaminants pharmaceutiques.....	12
I.1.1 Procédés biologiques.....	12
I.1.2. Procédés à changement de phase.....	13
I.1.2.1. Adsorption.....	13
I.1.2.2. Coagulation / floculation / sédimentation et la filtration.....	13
I.1.2.3. Procédés membranaires.....	13
I.1.3. Procédés d'oxydation.....	14
I.1.3.1. Chloration.....	14
I.1.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs).....	14

## **Chapitre II**

### **Matériel et méthodes d'analyse**

II.1. Produits chimiques utilisés.....	21
II.2. Cellule électrochimique.....	21
II.3. Préparation des billes Fe-Alginate.....	23
II.4. Procédure expérimentale de dégradation de l'AMX.....	24
II.5. Durée d'utilisation des billes Fe-Alginate.....	24
II.6. Etude de l'adsorption de L'AMX sur les billes de Fe-Alginate.....	24
II.7. Techniques d'analyse.....	25
II.7.1. La chromatographie liquide à haute performance.....	25
II.7.1.1. Procédure d'analyse.....	25
II.7.2. Demande chimique en oxygène (DCO).....	26
II.7.3. Microscopie électronique à balayage.....	26

## **Chapitre III**

### **Résultats et discussions**

III.1. Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) des billes d'alginate vierge et billes de Fe-alginate.....	29
III.2. Etude de l'adsorption de l'AMX par les billes de Fe-alginate.....	31
III.3. Etude paramétrique.....	32
III.3.1. Effet de l'intensité du courant.....	32
III.3.2. Effet de la température.....	34
III.3.3. Effet de la concentration en AMX.....	36
III.3.4. Modélisation de la cinétique de dégradation de l'AMX.....	38
III.3.4.1. Modèle cinétique de premier ordre.....	38
III.3.4.2. Modèle cinétique de second ordre.....	39
III.3.5. Durée d'utilisation des billes Fe-alginate.....	41
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>44</b>

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre II Synthèse bibliographique

<b>Figure I.1.</b> Différents types de sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques.....	7
---	---

## Chapitre II Matériel et méthodes d'analyse

<b>Figure II.1.</b> Schéma du dispositif utilisé pour l'électrolyse.....	22
<b>Figure II.2.</b> Electrodes utilisées, (A) : anode en acier 314L et (B) : cathode en graphite.....	22
<b>Figure II.3.</b> Dispositif utilisé pour la préparation des billes de Fe-Alginate.....	23
<b>Figure II.4.</b> Billes Fe-Alginate, (A) : avant séchage et (B) : après séchage.....	23
<b>Figure II.5.</b> Courbe d'étalonnage de l'AMX obtenue par HPLC.....	26

## Chapitre III Résultats et discussions

<b>Figure III.1.</b> Micrographie des billes d'alginate et billes Fe-alginate.....	30
<b>Figure III.2.</b> Adsorption de l'AMX par les billes de Fe-alginate.....	31
<b>Figure III.3.</b> Effet du courant appliqué sur la dégradation de l'AMX.....	33
<b>Figure III.4.</b> Influence de l'intensité du courant sur le taux d'abattement en DCO (mgO <sub>2</sub> /L).....	34
<b>Figure III.5.</b> Effet de la température sur la dégradation de l'AMX.....	36
<b>Figure III.6.</b> Tracé de $\ln k_{app}$ en fonction de $1/T$ pour la dégradation de l'AMX.....	36
<b>Figure III.7.</b> Influence de la concentration initiale en polluant sur la dégradation.....	38
<b>Figure III.8.</b> Cinétique de dégradation de l'AMX par électro-Fenton hétérogène.....	41
<b>Figure III.9.</b> Profil de dégradation de l'AMX par le procédé électro-Fenton hétérogène avec recyclage des billes d'alginate de fer.....	42

# LISTE DES TABLEAUX

## Chapitre I Synthèse bibliographique

<b>Tableau I.1.</b> Les classes d'antibiotiques les plus importantes.....	6
<b>Tableau I.2.</b> Exemples de concentrations en antibiotiques mesurées dans les eaux douces de différents continents.....	9
<b>Tableau I.3.</b> Quelques propriétés physico-chimiques de l'AMX .....	11
<b>Tableau I.4.</b> Différence entre l'électro-fenton homogène et l'électro-fenton hétérogène .....	18

## Chapitre II Matériel et méthodes d'analyse

<b>Tableau II.1.</b> Produits chimiques utilisés.....	21
---	----

## Chapitre III Résultats et discussions

<b>Tableau III.1.</b> Constantes de vitesse apparente à différentes températures.....	35
<b>Tableau III.2.</b> Constantes cinétiques des deux modèles pour les deux concentrations testées.....	40

# LISTE DES ABREVIATIONS

AMX : Amoxicilline.

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée.

OA : Oxydation Anodique.

DCO : Demande Chimique en Oxygène.

CLHP : Chromatographie Liquide à Haute performance.

BDD : Diamant Dopé au Bore.

UV : Ultraviolet.

ppb : Partie par milliard.



# INTRODUCTION GENERALE

Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent. La prise de conscience du problème relatif à la découverte de toutes sortes de résidus médicamenteux dans l'environnement est récente et des mesures doivent être prises pour anticiper les conséquences à long terme sur notre santé et la santé des générations futures.

La complexité du problème est par ailleurs aggravée par la très grande diversité de molécules utilisées, rejetés essentiellement par les individus traités à domicile, les établissements de soins et l'industrie pharmaceutique.

Parmi les substances médicamenteuses recensées dans l'environnement, les antibiotiques font partie de l'une des préoccupations majeures de la communauté scientifique. Leur usage excessif, parfois inapproprié et leur introduction continue dans l'environnement ne semble pas sans inconvénients. Même à faibles concentrations, les antibiotiques une fois dans les milieux aquatiques peuvent avoir un effet toxique à l'égard des microorganismes non ciblés (Kumar et al, 2019; Grenni et al, 2018). En effet, la défaillance majeure de leur présence dans l'environnement réside dans le fait que leur contact avec les systèmes bactériens conduit à des changements génétiques et à des mutations chez certaines bactéries sensibles favorisant ainsi leur survie et leur multiplication en bactéries résistantes aux antibiotiques. C'est cette résistance qui constitue une menace car elle réduit l'effet thérapeutique de ces substances, provoque une perturbation au niveau des cycles, mécanismes et des processus fondamentaux que jouent les bactéries dans l'équilibre de notre écosystème. Bien que l'ensemble de la composante environnementale soit concernée par les résidus médicamenteux, la contamination du compartiment hydrique est la plus redoutée et c'est d'ailleurs celle qui a fait l'objet du plus grand nombre de travaux scientifiques.

La découverte de cette pollution dite émergente, a conduit plusieurs chercheurs à s'intéresser à leur élimination en développant de nouvelles méthodes de plus en plus efficaces pour éliminer les résidus d'antibiotiques présents dans les milieux aquatiques. Cependant cette tâche s'est avérée difficile en raison du caractère réfractaire de ces molécules.

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) apparaissent comme une voie prometteuse pour la dégradation et la minéralisation des contaminants récalcitrants dans les solutions aqueuses. Cette technologie est basée sur la génération in situ d'agents oxydants très puissants et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) (Kanakaraju et al, 2018).

Parmi ces procédés, l'Electro Fenton (EF) fait partie des plus connus et employés. Ce procédé basé sur la chimie de la réaction Fenton est venu corriger quelques inconvénients du Fenton classique dont les plus importants sont : les coûts et les risques liés à l'ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la formation de boues ferriques suite à l'utilisation de grandes quantités de fer qui doivent être éliminées à la fin du traitement.

Le procédé EF comprend : (i) l'électrogénération in situ et continue de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , (ii) l'addition des ions de fer à la solution, (iii) la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  par la réduction des  $\text{Fe}^{3+}$ . Néanmoins, des études récentes ont démontré que l'utilisation de catalyseurs hétérogènes semble plus efficace pour la dégradation des polluants persistants dans les eaux usées. Les catalyseurs hétérogènes (fer immobilisé sur des supports) sont faciles à manipuler, à stocker et à récupérer à partir de la solution. De plus leur utilisation minimise la formation d'hydroxydes de fer et offre la possibilité d'être réutilisés plusieurs fois (Poza-Nogueiras et al, 2018).

A cet effet, l'objectif principal de ce travail est de préparer d'un catalyseur hétérogène par encapsulation du fer dans un matériau organique qui est l'alginate de sodium qui sera testé pour l'élimination d'un antibiotique en solution aqueuse en utilisant le procédé électro fenton hétérogène. L'antibiotique choisi est l'Amoxicilline (AMX). En effet, La consommation excessive de l'AMX, sa faible dégradation métabolique, son activité pharmacologique, sa toxicité qui peut affecter le développement et la croissance des microorganismes sont toutes des caractéristiques qui font de cet antibiotique un micropolluant modèle.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres.

- Le premier chapitre est une revue bibliographique, structurée en 2 parties. La première partie présente brièvement des généralités sur les antibiotiques, leur devenir et les différentes voies de leur introduction dans les différents écosystèmes et leur impact sur l'environnement. La deuxième partie est consacrée aux méthodes de traitement des eaux contaminées par les produits pharmaceutiques notamment les procédés d'oxydation avancée tels que le procédé Fenton, les procédés d'oxydation électrochimique et plus particulièrement le procédé électro fenton choisi dans le cadre de cette étude pour tester notre catalyseur.
- Le deuxième chapitre présente les produits chimiques, les méthodes expérimentales, le matériel utilisé pour la préparation du catalyseur et les techniques de caractérisation de celui-ci ainsi que les différentes techniques employées pour le suivi de la cinétique de dégradation de l'Amoxicilline par le procédé électro Fenton.
- Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions. Nous avons présenté les effets des différents paramètres opératoires susceptibles d'influer sur la dégradation de l'Amoxicilline (AMX).
- Le mémoire s'achève par une conclusion générale et quelques perspectives que nous jugeons intéressantes pour compléter cette étude.

# CHAPITRE I

## SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans ce chapitre, nous avons essayé de donner en premier lieu un aperçu général sur la présence et les différentes voies d'introduction des antibiotiques dans l'environnement, ainsi que leur impact sur ce dernier. En second lieu, une attention a été accordée aux différentes méthodes de traitement des eaux usées contaminées par les antibiotiques et plus particulièrement la méthode électro fenton hétérogène qui fait l'objet de cette étude.

## PARTIE 1

### LES ANTIBIOTIQUES ET L'ENVIRONNEMENT

#### **I.1. Substances pharmaceutiques**

Les substances pharmaceutiques sont des molécules biologiquement actives possédant un mode d'action particulier sur le corps humain et sur les animaux (Tiwari et al, 2017). Elles sont utilisées pour la prévention, le diagnostic ou le traitement des maladies et pour restaurer, corriger ou modifier des fonctions organiques chez l'homme ou l'animal.

Les substances pharmaceutiques incluent plus de 4000 molécules avec de différentes propriétés physicochimiques et biologiques et surtout avec des modes d'action biochimique distincts (Monteiro et Boxall, 2010).

Selon l'effet recherché, les substances pharmaceutiques peuvent être des antibiotiques, des antidépresseurs, des anti-inflammatoires, des bêtabloquants, des bronchodilatateurs, des hypolipémiants, des hormones ...etc.

Les substances pharmaceutiques sont considérées comme une catégorie de polluants uniques en raison de leurs caractéristiques physicochimiques et biologiques spéciales qui les différencient des autres polluants organiques. Elles sont classées dans la catégorie des « micropolluants » car elles ont été détectées dans l'environnement à des concentrations de l'ordre du ng/L et du µg/L (Fatta-kassinos et al, 2011).

Parmi toutes les substances pharmaceutiques présentes dans l'environnement, ces dernières années, les antibiotiques constituent une menace majeure pour la sécurité en matière de santé publique.

##### **I.1.1. Antibiotiques**

Les antibiotiques sont considérés comme l'une des découvertes les plus significatives dans le domaine de la médecine. Ces derniers, jouent un rôle crucial dans la gestion des maladies infectieuses chez l'humain et l'animal. Outre le secteur médical, ils sont utilisés comme facteurs de croissance dans l'agriculture et l'élevage intensif des animaux.

Les antibiotiques sont des substances chimiques constituées par des microorganismes qui dans des solutions diluées présentent une capacité sélective d'inhiber la croissance ou de détruire d'autres microorganismes (bactéries, virus, champignons...). Ces

substances peuvent être synthétiques, semi-synthétiques ou d'origine naturelle. (Mangin, 2016).

Les antibiotiques sont regroupés selon leur structure chimique ou bien par leur mécanisme d'action. Le tableau I. 1 résume les plus importantes classes d'antibiotiques (Kümmerer, 2009).

**Tableau I.1.** Les classes d'antibiotiques les plus importantes (Mansour, 2016).

<b>Exemples</b>	<b>Classe</b>
Amoxicilline	Béta-lactamines
Sulfamethoxazole	Sulfonamides
Ciprofloxacine	Quinolones
Chloramphénicol	Phénicoles
Erythro-mycine A	Macrolides
Doxycycline	Tétracyclines
Vancomycine	Glycopéptide
Gentamicine 1c	Aminoglycosides

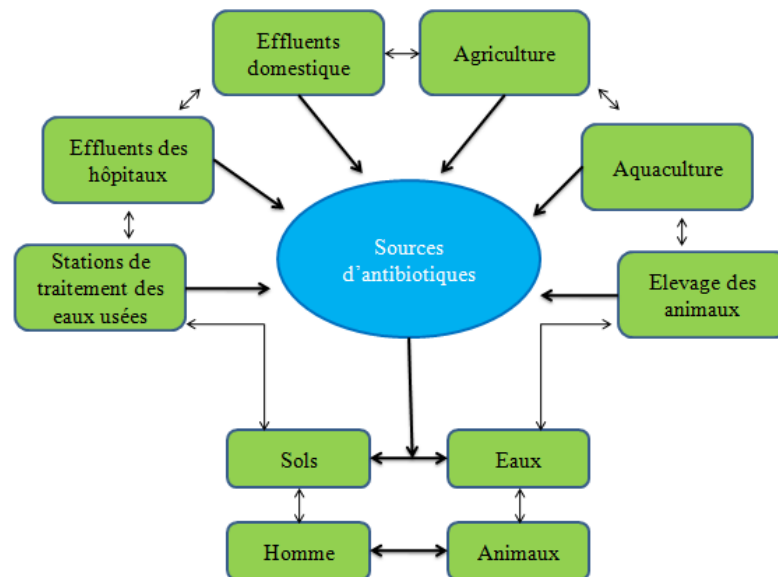
## **I.2. Source de contamination de l'environnement par les antibiotiques**

Le développement de l'économie et l'augmentation de la population mondiale favorisent la consommation des antibiotiques dans la production agricole et dans la préservation de la santé humaine et animale. Entre 2000 et 2010, la consommation totale des antibiotiques à usage humain a augmenté de 36% (Danner et al, 2019). La quantité globale consommée à l'échelle mondiale a été estimée entre 100 000 à 200 000 tonnes par an dont 25 000 tonnes ont été utilisées en chine seule. En 2012, la consommation totale des antibiotiques dans les pays de l'union européenne (UE), en dehors des hôpitaux, a atteint 3400 tonnes (Szymanska et al, 2019). Après usage, les antibiotiques sont métabolisés à des quantités variables dans l'organisme puis excrétés sous forme de composés parents ou de métabolites (pouvant atteindre 90% de la quantité administrée) rejoignant les matrices environnementales (Figure I.1).

Les résidus d'antibiotiques utilisés en médecine humaine rejoignent les eaux usées puis les stations de traitement. Ces dernières, constituent la principale source de résidus d'antibiotiques dans les milieux aquatiques (Grenni et al, 2018) notamment, dans les eaux de surface (rivières) et les eaux douces. En effet, les stations conventionnelles n'étant pas conçues pour la dégradation de ce type de micropolluants, ils sont donc plus au moins éliminés en fonction de leurs propriétés physicochimiques. A l'instar des effluents domestiques, les eaux usées des hôpitaux et des industries pharmaceutiques,

l'agriculture et l'aquaculture sont aussi considérées comme des sources potentielles d'antibiotiques dans l'environnement aquatique (Binh et al, 2018 ; kümmerer, 2009). Le degré de contribution de chaque source diffère d'un pays à l'autre.

Les résidus issus de la médecine vétérinaire peuvent se retrouver directement (pâturage) ou indirectement (épandage) dans les terrains agricoles engendrant ainsi leur contamination (fumier). Ils pourraient également s'infiltrer vers les eaux souterraines ou être lessivés vers les eaux de surface. L'épandage des boues urbaines pourrait également être une source de contamination des sols. Par ailleurs, les antibiotiques utilisés en aquaculture sont directement introduits dans l'eau, souvent mélangés à l'aliment et peuvent contaminer les eaux de surface, ou l'eau de mer dans le cas des fermes marines (Tamtam, 2008).



**Figure I.1.** Différents types de sources de contamination des sols et des eaux par les antibiotiques (Kumar et al, 2019).

### I.3. Présence des antibiotiques dans l'environnement

La présence des antibiotiques dans l'environnement est une source d'inquiétude majeure de par l'impact négatif qu'elle exerce sur tous les organismes. La contamination de l'environnement par les substances médicamenteuses a été prédite par Richardson et Bowen en 1985 (Hester et Harrison, 2015), suite à ce cas, et après l'identification de l'acide clofibrique par Stan et ses collègues dans les rivières allemande en 1994, plusieurs autres études ont été menées dans le but d'identifier, de quantifier et d'évaluer la présence de ces micropolluants dans les sols et les milieux aquatiques. En effet, ces études ont été facilitées par l'apparition de nouvelles

techniques d'analyses de plus en plus performantes, à savoir les techniques chromatographiques, spectrométriques permettant de détecter ces micropolluants même à faibles concentrations. Environ 200 à 220 types d'antibiotiques ont été recensés dans l'environnement (Ben et al, 2019).

### **I.3.1. Présence dans les sols**

Des analyses ont révélé la présence de résidus d'antibiotiques mesurables dans les sols après l'application de fumier ou de boues comme engrais. Des résidus d'antibiotiques ont également été rapportés dans les légumes et les céréales tels que les carottes, les laitues, les oignons verts, le chou, les concombres et le maïs (Homem et Santos, 2011). L'application de bio-solides sur les sols agricoles est l'une des voies par laquelle les antibiotiques peuvent être introduits dans les écosystèmes agricoles. Les résultats concernant des expériences menées par Yang et al, (2018) où la concentration de quatre antibiotiques (tétracyclines, sulfamides, fluoroquinolones et macrolides) et leur dissipation dans trois types de sols différents ont été rapportés. Il a été montré que les antibiotiques s'accumulent dans les sols après l'application répétée de bio-solides contaminés. Les fluoroquinolones ont présenté une accumulation et une persistance plus forte dans les sols testés que les trois autres classes d'antibiotiques. Ces derniers vont donc pénétrer dans les écosystèmes agricoles lors de l'épandage de bio-solides contaminés sur le sol.

### **I.3.2. Présence dans les milieux aquatiques**

Bien que les autres compartiments soient affectés par la présence des résidus d'antibiotiques, le milieu aquatique semble le plus touché. Au cours des dernières décennies, la qualité de l'eau s'est gravement détériorée. La diversité et la quantité de polluants atteignant les cours d'eau ne cessent d'augmenter.

Plusieurs cas de contamination des eaux de surface ont été rapportés dans des études de cas d'effluents de stations d'épuration, d'eaux de rivières et de lacs et d'eaux de réservoirs (Yao et al, 2017). En ce qui concerne la recherche d'antibiotiques dans les eaux souterraines, les échantillons ont été prélevés dans les puits pour l'approvisionnement municipal ou agricole (Fram et Belitz, 2011 ; Gottschall et al, 2012 ; Hu et al, 2010 ; Tong et al, 2014 ). Gottschall et al, (2012) ont mesurées des concentrations de 10 à 19 ng / L dans des échantillons d'eau souterraine prélevés à 2 m de profondeur sous la surface du sol. Hu et al, (2010) ont détecté le résidu de



ciprofloxacine à raison de 40 ng / L dans des échantillons d'eau souterraine à 40 m de profondeur.

Globalement, la charge en antibiotiques est faible dans les eaux usées urbaines mais elle est forte dans les effluents hospitaliers. Les rendements d'élimination sont, quant à eux très variables, allant de 0 % pour le nitrothiazole à 95 % pour la tétracycline. (Poza-Nogueiras, 2018).

**Tableau I.2.** Exemples de concentrations en antibiotiques mesurées dans les eaux douces de différents continents (Danner et al, 2019).

Continent	Antibiotiques	Concentrations ( $\mu\text{g} / \text{L}$ )	Pays
Afrique	Amoxicilline	0.003	Ghana
	Sulfaméthoxazole	53.828, 49.562, 38.9, 23.35, 21	Mozambique, Kenya, Afrique, Afrique du Sud, Ghana
	Ciprofloxacine	14.331, 1.168, 0.51, 0.509	Afrique du Sud, Ghana, Kenya
Amérique	Tétracycline	0.11, 0.035, 0.02, 0.011	USA, Canada, Brésil
	Cloxaciline	1.993	Etats-Unis
Asie pacifique	Sulfamérazine	19.153, 1.08, 0.62327, 0.0891	Vietnam, Chine
	Sulfaméthoxazole	14.3, 5.57, 2, 0.616, 0.36	Taiwan, Australie, Chine, Vietnam, Japon
Europe	Amoxicilline	0.552, 0.068	Royaume-Uni, France
	Clarithromycine	2.33, 0.26, 0.115, 0.01	France, Allemagne, Italie, Espagne

#### I.4. Devenir des antibiotiques

Afin de prédire le comportement des substances dans les différents compartiments (eau, sol, air...) et évaluer leurs divers effets sur l'environnement, il est nécessaire d'étudier leurs propriétés physico-chimiques leurs propriétés éco-toxicologique.

Il existe ainsi plusieurs phénomènes contribuant au devenir de ces composants, tels que l'hydrolyse, l'oxydation, la photolyse, la décomposition et la biodégradation. Ces transformations peuvent engendrer des métabolites plus ou moins toxiques que les molécules de départ (Bakes et Lemaire, 2007).

Les antibiotiques peuvent survivre au traitement des eaux usées et ensuite, leur élimination dépend principalement de l'adsorption par les boues activées. Une fois que les antibiotiques auront pénétré dans le sol, leur taux de dégradation diminuera

fortement. Il faut parfois entre 18,6 et 21,3 jours pour décomposer 50% des substances à base de sulfonamide, et la demi-vie des tétracyclines peut aller jusqu'à 1 à 2 mois. De même, environ 50% de l'enrofloxacin ou de la difloxacin peuvent être détectés 7 à 8 mois après leur entrée dans le sol (Yang et al, 2018).

### **I.5. Impact des antibiotiques**

Les organismes non ciblés (algues, poissons, bactérie, plantes, zooplancton) exposés aux résidus d'antibiotiques sont touchés par la toxicité élevée de ceux-ci (Yang et al, 2018 ; Kumar et al, 2019 ; Grenni et al, 2018). En effet, les antibiotiques étant actifs même à très faible concentration, leur existence dans les différentes matrices environnementales présente un risque sur la santé humaine (Ben et al, 2019) et affecte négativement les communautés microbiennes naturelles qui jouent un rôle fondamental dans les processus écologiques notamment dans la maintenance de la qualité des eaux et des sols. De plus, la présence simultanée de différents antibiotiques et d'autres substances pharmaceutiques peut induire un effet synergique (Grenni et al, 2018).

L'impact des antibiotiques sur l'environnement et les populations microbiennes dépend principalement de la concentration en antibiotique et des caractéristiques environnementales (sol, eau). A fortes concentrations, les antibiotiques agissent sur les populations en produisant des actions antimicrobiennes causant la disparition de quelques espèces ou l'inhibition de leur croissance (effet direct). En revanche, à faibles concentrations, les antibiotiques jouent le rôle d'une force sélective pour certains systèmes microbiens qui développent une résistance vis-à-vis de ces substances (effet indirect) (Grenni et al, 2018). L'organisation mondiale de la santé considère la résistance antimicrobienne comme un sérieux problème de santé public qui doit être géré en extrême urgence (Qiao et al, 2018). Les bactéries et les gènes résistants aux antibiotiques réduisent le potentiel curatif des composés antimicrobiens à l'égard des bactéries pathogènes humaines et animales (Kumar et al, 2019).

### **I.6. Amoxicilline**

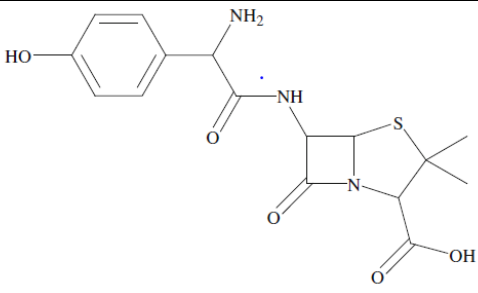
L'Amoxicilline (AMX) est un antibiotique semi-synthétique appartenant à la classe des  $\beta$ -lactames. Elle est fréquemment utilisée contre de multiples infections bactériennes ce qui permet de la classer dans les antibiotiques dit « à spectre élargi ». Par rapport aux autres produits pharmaceutiques, l'AMX a un taux de métabolisme faible chez

l'homme, puisque 80 à 90 % sont excrétés et par conséquent rejetés dans l'environnement sous sa forme non modifiée (Panizza et al, 2014).

La présence de l'AMX est de l'ordre du ng/L ou du µg/L dans les eaux naturelles et de l'ordre du mg/L dans les effluents pharmaceutiques (Pan et al, 2008). Elle est largement présente dans les stations d'épuration des eaux usées, les usines pharmaceutiques, les effluents hospitaliers et en grandes quantités par rapport aux autres antibiotiques. Par exemple, Alygizakis et al, (2016) ont examiné l'eau de mer de la méditerranée orientale et ont conclu que parmi les 38 produits pharmaceutiques détectés, l'AMX vient en tête avec une concentration supérieure à 127,8 ng/L. D'autres travaux ont été menés dans ce sens et ont confirmé la présence de l'AMX dans différents environnements aquatiques en Europe (Carvalho et Santos, 2016), dans les effluents hospitaliers de Bamako au Mali (Maiga et al, 2018) et dans différents types d'eaux qui se déversent dans le bassin méditerranéen (Desbiolles et al, 2018).

L'effet toxique de l'AMX sur les algues a fait l'objet de plusieurs études. Pan et al, (2018) ont rapporté que la présence de l'AMX à une concentration de l'ordre du mg/L affecte l'activité du photosystème II d'une espèce de bactéries, ils ont aussi remarqué que l'effet toxique augmente avec l'augmentation de la concentration en AMX. Singh et al, (2018) ont évalué l'effet toxique de l'AMX sur la lentille d'eau et leur étude a montré que cet antibiotique a un impact significatif sur la croissance végétative de cette espèce même à de faibles concentrations. Fu et al, (2017) ont quant à eux mis en évidence une faible toxicité de l'AMX vis à vis une espèce d'algues vertes et que l'effet toxique ne peut pas être seulement attribué aux composés parents mais aussi aux métabolites.

**Tableau I.3.** Quelques propriétés physico-chimiques de l'AMX (Panizza et al, 2014).

Amoxicilline	
Formule moléculaire	C <sub>16</sub> H <sub>25</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub> S
Masse moléculaire	365.4g/mol
Solubilité dans l'eau	0,958g/L
Surface polaire	161 Å <sup>2</sup>

## PARTIE 2

### PROCEDES DE TRAITEMENT DES EAUX CHARGEES EN CONTAMINANTS

#### PHARMACEUTIQUES

##### **I.1. Procédés de traitement des eaux chargées en contaminants pharmaceutiques**

Les procédés biologiques et les stations d'épuration ont toujours représentés les techniques les plus rentables pour le traitement des eaux usées (Ledjeri et al, 2016). Néanmoins, leur utilisation pour l'élimination des polluants réfractaires tels que les antibiotiques s'avère limitée à cause de leur faible biodégradabilité.

Divers procédés physiques et physicochimiques à savoir l'adsorption, la floculation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la coagulation ont été utilisés pour la dépollution des eaux contaminées par les antibiotiques et ont prouvé leur efficacité (Homem et Santos, 2011 ; Ledjeri et al, 2017). Cependant, ces techniques conventionnelles ne sont pas destructives, elles ne font que transférer les polluants d'une phase à une autre phase. Quant aux procédés d'oxydation avancée (POAs), ces derniers représentent l'une des technologies les plus prometteuses pour l'élimination de polluants organiques. Cette seconde partie est consacrée à la présentation des différentes technologies utilisées pour le traitement des eaux polluées par les antibiotiques.

##### **I.1.1 Procédés biologiques**

Les procédés biologiques sont des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées les plus utilisées dans les stations d'épuration en raison de leurs faibles coûts d'exploitation et d'investissement et de leur élimination efficace de la matière organique (Khan et al, 2019).

Les systèmes biologiques basés sur l'activité bactérienne (technologie des boues activées) est la plus employée en particulier dans le traitement des effluents industriels. Elle consiste à dégrader les composés organiques dans des bioréacteurs soit en aérobies ou anaérobies (selon la nature du contaminant) (Homem et Santos, 2011). Les microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité (Dalhatou, 2014).

Les procédés biologiques conventionnels nécessitent une durée de traitement longue et ils sont incapables de dégrader les polluants récalcitrants tels que certains produits

pharmaceutiques. Par conséquent, ces procédés ne sont pas efficaces quand on a affaire à l'élimination de polluants non biodégradables (Khan et al, 2019).

## **I.1.2. Procédés à changement de phase**

### **I.1.2.1. Adsorption**

Le terme «adsorption» désigne l'accumulation de matière d'une phase gazeuse ou liquide à la surface d'un adsorbant, ce qui pourrait impliquer une adsorption physique et /ou chimique. Les adsorbants les plus largement rapportés pour l'élimination des antibiotiques sont : les charbons actifs, les nanotubes de carbone et les argiles minérales (Ahmed et al, 2015 ; Purta et al, 2009 ;Homem et santos, 2011).

### **I.1.2.2. Coagulation / floculation / sédimentation et la filtration**

La coagulation / floculation / sédimentation et la filtration sont des procédés physicochimiques couramment employés dans le traitement des eaux usées. La coagulation/floculation implique l'addition de produits chimiques pour altérer l'état physique des solides dissous ou en suspension pour faciliter leur élimination par sédimentation. Après l'étape de coagulation-floculation, les floes formés sont séparés par sédimentation (décantation). Les particules sédimentées sont éliminées périodiquement et l'eau clarifiée passe à travers un filtre pour éliminer les matières restées en suspension (Homem et santos, 2011 ; Gil et al, 2019)

Adams et al, (2002), Stackelberg et al, (2007) et Vieno et al, (2007) ont évalué l'efficacité de ces procédés pour l'élimination de différents antibiotiques. L'élimination maximale obtenue est d'environ 30%.

### **I.1.2.3. Procédés membranaires**

L'application de la technologie des membranes est maintenant commercialisée comme alternative à la floculation, à l'adsorption, à l'extraction et à la distillation. Les processus membranaires jouent un rôle de plus en plus important dans la réutilisation des eaux usées en raison de leur efficacité à éliminer les macros et les micropolluants organiques (Ganiyu et al, 2015).

### **I.1.3. Procédés d'oxydation**

#### **I.1.3.1. Chloration**

Parmi les espèces chlorées, le chlore gazeux et l'hypochlorite sont les plus employés. Certaines études font aussi référence à l'oxydation chimique des produits pharmaceutiques contenus dans les eaux usées afin de les oxyder en composés facilement biodégradables et moins toxiques avant le traitement biologique (Homem et Santos, 2011). Adams et al, (2002) ont étudié la dégradation des sulfonamides et du triméthoprimine à une concentration de 50 µg/L avec 1 mg/L de Cl<sub>2</sub>. L'oxydation par le chlore est efficace (> 90%) mais les auteurs ont détecté la formation de sous-produits chlorés pouvant être plus toxiques que les composés cibles.

#### **I.1.3.2. Procédés d'oxydation avancée (POAs)**

Les POAs constituent les méthodes oxydatives les plus efficaces et respectueuses de l'environnement. Elles ont été développées principalement pour éliminer les produits organiques persistants, non biodégradables et toxiques (Oturán et Aaron, 2014). Les POAs reposent sur la génération efficace et in situ des radicaux hydroxyles (<sup>•</sup>OH) qui sont des oxydants hautement réactifs et non sélectifs pouvant conduire à une minéralisation complète en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O des polluants (Mansour et al, 2015). Selon leur mode d'activation, on distingue les procédés photochimiques et les procédés non photochimiques.

Les principaux avantages des POAs sont la possibilité de la minéralisation totale de la matière organique, la capacité de dégrader les composés réfractaires résistants aux autres traitements, une génération de boues minimisée et le traitement des eaux usées faiblement chargées en matière organique (en ppb). Le seul inconvénient des POAs reste le coût élevé.

#### **A. Radicaux hydroxyles**

Le radical hydroxyle (<sup>•</sup>OH) est une espèce hautement réactive caractérisée par une demi-vie de l'ordre de 10<sup>-9</sup> sec. Son potentiel normal d'oxydoréduction (E°) est de 2,81 V supérieur à celui des autres radicaux conventionnels (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, chlore, sulfate, permanganate, l'anion persulfate). Ces radicaux sont produits à partir des agents oxydants tels que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène, souvent combinés aux catalyseurs métalliques ou semi-conducteurs et/ou des radiations UV (Zaviska et al 2009). Malgré le potentiel d'oxydation élevé des radicaux <sup>•</sup>OH (Haddou, 2010) la

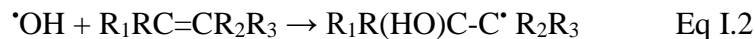
cinétique de la réaction dépend de l'affinité des composés organiques vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Les vitesses de réaction sont de l'ordre de  $10^6$  à  $10^{10}$  L.mol<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.

Trois mécanismes principaux sont proposés en ce qui concerne la réaction du radical  $\bullet\text{OH}$  avec les polluants (Mansour, 2015 ; Haddou, 2010):

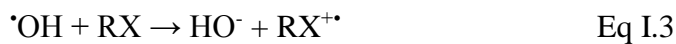
- par arrachement d'un atome d'hydrogène des liaisons C-H, N-H ou O-H:



- par addition électrophile sur des liaisons  $\pi$  ou des cycles aromatiques:



- par transfert d'électron, cas dans lequel  $\text{HO}\bullet$  est l'accepteur d'électron :



## B. Procédés photochimiques

L'utilisation de catalyseurs photo-actifs pour les processus d'oxydation dans le traitement de l'eau a fait l'objet d'études approfondies (Klauson et al, 2010). Les procédés photocatalytiques ont été décrits comme des POAs efficaces pour la dégradation des polluants organiques. Parmi ces procédés on peut citer le Photo-Fenton et les procédés Photo-Catalytiques Hétérogènes.

## C. Procédés non photo-catalytiques

### a. L'ozonation

L'ozone a longtemps été utilisé comme oxydant et désinfectant dans le traitement de l'eau. En tant qu'oxydant, l'ozone est très sélectif et attaque principalement les groupes fonctionnels riches en électrons tels que les doubles liaisons, les amines et les noyaux aromatiques activés (Miklos et al, 2018). La courte durée de vie de l'ozone et sa forte demande en énergie rend cette méthode coûteuse (Kanakaraju et al, 2018).

Andreozzi et al, 2005 ont étudié l'ozonation de l'AMX et les résultats ont montré un faible degré de minéralisation, même pour des temps de traitement prolongés.

### b. Le fenton

La combinaison du fer ferreux Fe (II) et de l' $\text{H}_2\text{O}_2$  dans des conditions acides entraîne la formation de radicaux  $\bullet\text{OH}$ . Le fer agit en tant que catalyseur avec une activité catalytique maximale à pH acide (Miklos et al, 2018). Ce procédé peut être appliqué

avant les traitements biologiques pour oxyder partiellement les composés récalcitrants non biodégradables. Il peut être également amélioré par le rayonnement UV (procédé dit photo-Fenton cité plus haut) (Périni et al, 2018).

#### **D. Procédés électrochimiques**

Les procédés électrochimiques appliquent une technologie efficace, polyvalente, économique, simple et propre sans nécessiter de produits chimiques et donc sans déchets secondaires (Kanakaraju et al, 2018). Dans les processus électrochimiques, l'oxydation se produit sur des anodes (graphite, TiO<sub>2</sub>, alliages à base de Ti, oxydes de Ru ou Ir, diamant dopé au bore) en présence d'un électrolyte. Les polluants peuvent être détruits électro-chimiquement par une oxydation anodique directe (oxydation anodique) ou indirecte (électro-fenton). La sélection du processus dépend de la nature et de la structure du matériau de l'électrode, des conditions expérimentales et de la composition de l'électrolyte (Homem et Santos, 2011).

##### **a. Oxydation anodique**

La dégradation des polluants organiques par oxydation directe est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'oxygène par l'oxydation de l'eau.



Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale dans les applications de dépollution de part son influence sur la sélectivité de l'OA. Des études antérieures ont montré que les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène, parmi eux : les oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb, le dioxyde de plomb dopé, le Pt et le Bore dopé en diamant (BDD) (HAMMAMI Sadou, 2008). L'efficacité de l'OA dépend fortement du transfert de masse des polluants de la solution vers à la surface de l'anode ou à son voisinage (Moreira et al, 2017).

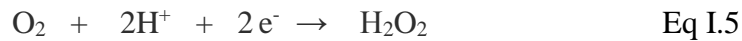
##### **b. Electro-fenton**

Le procédé électro-fenton est l'une des technologies émergentes les plus puissantes et les plus respectueuses de l'environnement pour la dépollution des eaux usées contenant des composés organiques tels que les composés pharmaceutiques. Cette technologie a été développée et largement appliquée par plusieurs équipes de recherche, notamment



les équipes de Brillas et Oturan (Brillas et al, 2009 ; Oturan et Aaron, 2014 ). Le mécanisme de ce processus comporte plusieurs étapes:

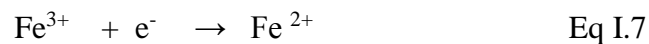
- Electro génération in situ de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par réduction cathodique de l'oxygène, qui dépend de l'intensité du courant appliqué et de l'oxygène dissous (Eq I.5).



- Génération des  $\bullet\text{OH}$  par la réaction de Fenton (Eq I.6) entre les ions ferreux et le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> électrogénéré.



- La régénération de Fe<sup>3+</sup> / Fe<sup>2+</sup> par réduction directe à la cathode (Eq I.7)



Les avantages majeurs de cette méthode d'oxydation indirecte comparée au procédé fenton conventionnel sont (Zhou et al, 2017) :

- La production in situ de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>
- des taux de dégradation de polluants organiques élevés en raison de la régénération continue de Fe<sup>2+</sup> depuis la réduction cathodique de Fe<sup>3+</sup> (Eq I.7)
- Productions de boues minimisées
- La possibilité d'une minéralisation totale à un coût plus faible une fois les paramètres opératoires optimisés

- **Electro-fenton homogène**

Dans le processus homogène des formes solubles de fer sont utilisés comme source de catalyseurs, les plus employés sont les sels de fer tels que : sulfate ferreux et le chlorure de fer qui génèrent des ions ferreux et ferriques (Fe<sup>2+</sup> ou Fe<sup>3+</sup>). Par ailleurs, d'autres ions métalliques catalytiques tels que le chrome, manganèse, fer, cobalt, cérium, ruthénium peuvent aussi être utilisés (Zhou et al, 2017 ; Moreira et al, 2017).

- **Electro fenton hétérogène**

Le procédé hétérogène rectifie certains inconvénients du procédé homogène en utilisant des catalyseurs solides pour la génération des radicaux hydroxyles aqueuse. L'efficacité de plusieurs catalyseurs hétérogènes tels que les oxydes de fer, la pyrite, le fer piégé dans la zéolite, le carbone, les billes d'alginate, etc. ont été testés par plusieurs chercheurs (Zhou et al, 2017). Tout ces catalyseurs sont insolubles dans l'eau et la plupart d'entre eux sont stables et de nature réutilisable. Dépendant des caractéristiques de lixiviation du fer, les radicaux hydroxyles sont générés soit dans la solution ou bien sur la surface du catalyseur. Le processus électro-fenton hétérogène est très puissant, efficace, et utile pour la décontamination des eaux polluées.

**Tableau I.4.** Différence entre l'électro-fenton homogène et l'électro-fenton hétérogène (Zhou et al, 2017).

Paramètres	Homogène	hétérogène
Solubilité du catalyseur	Soluble	Insoluble
Nature physique du catalyseur durant la réaction	Liquide	Solide
pH opératoire optimale	Acide, proche de 3	Large gamme
Réutilisabilité du catalyseur	Difficile voire impossible	Possible
Séparation du catalyseur de la phase aqueuse	Difficile	Très facile
Réactions	en phase liquide	Généralement à la surface du catalyseur

- **Billes d'alginate chargées de fer**

Les billes d'alginate sont très poreuses et de formes sphériques. Ce matériau contient une forte concentration en groupes carboxyliques et il est capable de former des liaisons avec des ions ferreux et ferriques quand il est en contact avec une solution de fer (Zhou et al, 2017). L'utilisation des billes d'alginate chargées en fer en vu de son utilisation comme catalyseur s'est avérée efficace pour la dégradation par électro-fenton de l'indole, un composé malodorant (Ben Hammouda et al, 2016), l'imidaclopride qui est un pesticide (Iglesias et al, 2014) et des colorants (Rosales et al, 2012) en solutions aqueuses. De plus, les liaisons ioniques entre les groupes carboxyliques et les ions de fer empêchent la formation du précipité  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  et par conséquent la génération de boues de fer se trouve diminuée (Iglesias et al, 2014 ; Rosales et al, 2012). La surface spécifique des billes d'alginate est de  $9.32 \text{ m}^2/\text{g}$  et peut retenir jusqu'à  $320 \text{ mg/g}$  de fer.

L'élimination absolue de l'indole a été observée dans les conditions optimales suivantes : un dosage catalytique de 200 mg/L de billes d'alginate chargée de fer, un pH initial de 3, un temps d'électrolyse de 60 min et une intensité de courant de 0,53 mA/cm<sup>2</sup> (Ben Hammouda et al, 2016). Dans ces mêmes conditions et après 7 h d'électrolyse, un taux de minéralisation de 90% a été observé. Le catalyseur s'est avéré stable réutilisable puisque les auteurs ont pu effectuer avec le même matériau 4 cycles.

## CHAPITRE II

### MATERIEL ET METHODES D'ANALYSE

Ce chapitre présente les produits chimiques, les dispositifs, les procédures expérimentales ainsi que les techniques d'analyses utilisées au cours de cette étude.

## II.1. Produits chimiques utilisés

Les différents réactifs employés au cours de cette étude sont illustrés dans le tableau II.1. Tous les produits sont de qualité analytique et ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

**Tableau II.1.** Produits chimiques utilisés.

Produits	Formule Chimique	Origine
Amoxicilline, pureté 99%	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>5</sub> S	Sigma (life science)
Fer (III) sulfate (déshydraté), pureté 21%	Fe <sub>2</sub> O <sub>12</sub> S <sub>3</sub>	BiochemChemopharma
Sulfate de sodium, pureté 99%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BiochemChemopharma
Chlorure de calcium (dihydraté), pureté 96%	CaCl <sub>2</sub> , 2H <sub>2</sub> O	BiochemChemopharma
Alginate de sodium	C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> NaO <sub>6</sub>	Sigma-Aldrich
Phosphate de potassium (HPLC), pureté 99,5%	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	BiochemChemopharma
Acide sulfurique, pureté 98%	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	BiochemChemopharma
Méthanol (HPLC), pureté 99%	CH <sub>4</sub> O	BiochemChemopharma

## II.2. Cellule électrochimique

La dégradation de l'AMX par le procédé électro-fenton hétérogène a été réalisée dans une cellule électrolytique non divisée d'une capacité de 600 ml maintenue sous agitation au moyen d'un agitateur magnétique chauffant équipé d'une sonde de température. La figure II. 1 présente le schéma du dispositif utilisé pour l'électrolyse.

La cellule est constituée de 2 électrodes (Figure II.2) :

- Une électrode de travail (cathode) composée de 4 cylindres en graphite, récupérés à partir de piles usagées. La surface de chaque cylindre est de 12 cm<sup>2</sup>.
- Une contre électrode (anode) en acier 314L dont les dimensions sont (5,5×3,4cm cm×2mm)

Les deux électrodes placées en opposition l'une contre l'autre à une distance entre électrodes de 1 cm sont connectées à un générateur de courant (GW insTEK GPS-2303).

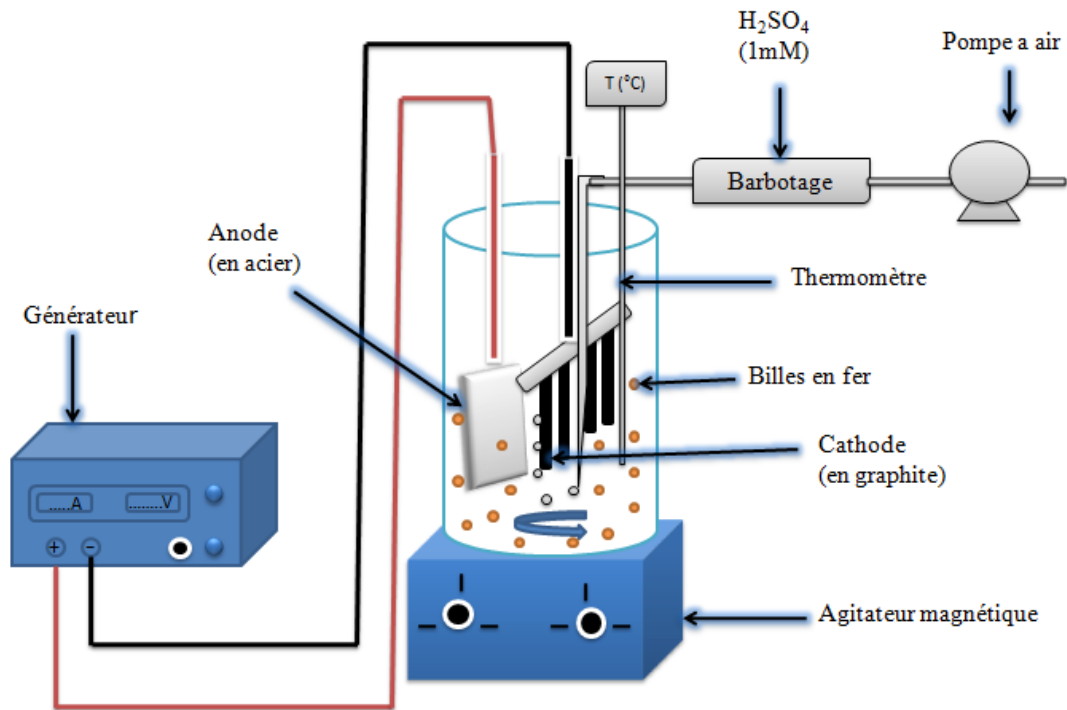


Figure II.1. Schéma du dispositif utilisé pour l'électrolyse.

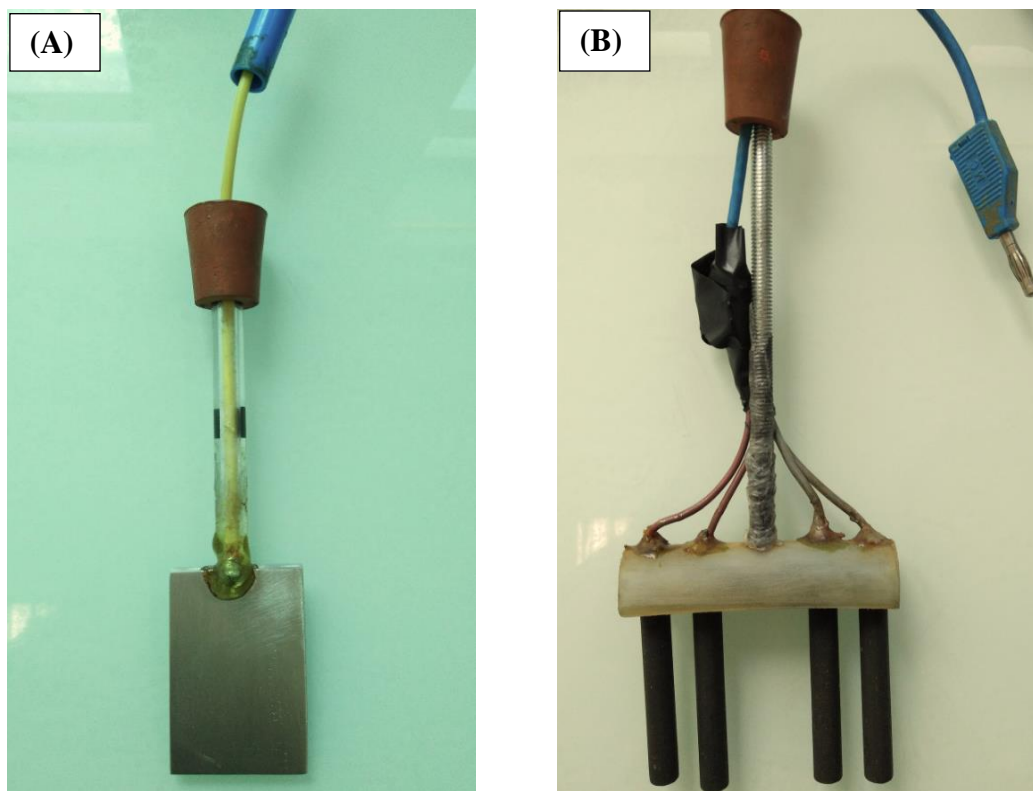


Figure II.2. Electrodes utilisées, (A) : anode en acier 314L et (B) : cathode en graphite.

### **II.3. Préparation des billes Fe-biopolymer**

#### II.4. Procédure expérimentale de dégradation de l'AMX

- Les expériences de dégradation de l'AMX par le procédé électro-fenton en présence d'un catalyseur hétérogène (billes Fe-Alginate) ont été réalisées en électrolysant des solutions synthétiques d'AMX. Ces solutions ont été préparées par dissolution d'une quantité d'AMX dans 500 ml d'eau distillée correspondant à une concentration  $C_0$ .
- Pour toutes les expériences, le pH des solutions a été ajusté à 3,0 au moyen d'un pH-mètre (DEVENIRINSTRUMENT UltraBASIC) en ajoutant une solution d'acide sulfurique ( $H_2SO_4$ ) 1M.
- La force ionique a été maintenue constante à 50 mM par l'addition d'un électrolyte support inerte ( $Na_2SO_4$ ) ;
- Toutes les expériences ont été réalisées sous barbotage d'air comprimé chargé d' $H_2SO_4$  (1mM) près de la cathode afin de maintenir le pH à 3 durant l'expérience. Avant chaque électrolyse, la solution a été soumise à un barbotage préalable d'air comprimé pendant 15 mn afin de la saturer en oxygène.
- La dégradation de l'AMX est initiée par l'application d'un courant électrique et l'ajout des billes Fe-Alginate comme catalyseur, sous un barbotage d'air comprimé et une agitation continue à l'aide d'un agitateur magnétique et à une température T.

#### II.5. Durée d'utilisation des billes Fe-biopolymer

La durée de vie des billes Fe-biopolymer a été déterminée en réalisant plusieurs essais de dégradation de l'AMX avec les mêmes billes. Avant de réutiliser les billes, celles-ci sont lavées à l'eau distillée à une température de 60°C, sous agitation continue pendant 1h puis séchées dans une étuve à une température de 40°C.

#### II.6. Etude de l'adsorption de L'AMX sur les billes de Fe-biopolymer

Une étude de la possibilité d'adsorption de l'AMX sur les billes de Fe-Alginate a été effectuée sans l'application du courant électrique. Pour cela, 500 ml d'une solution à 30 mg/L en AMX a été introduite dans un système ouvert de capacité de 600 ml et mise sous agitation continue à la température ambiante. Les prélèvements d'échantillons a commencé une fois les billes de Fe-alginate sont ajoutées au système.



## II.7. Techniques d'analyse

### II.7.1. La chromatographie liquide à haute performance

La chromatographie liquide haute performance, souvent désignée par son abréviation CLHP, HPLC en anglais, est une technique analytique très générale d'emploi. Elle est utilisée dans de nombreux secteurs d'activité, pour l'analyse de matrices agroalimentaires, environnementales et pharmaceutiques. Cette technique séparative peut être utilisée aussi bien pour les analyses purement qualitatives que pour des applications quantitatives.

Le principe de base repose sur les équilibres de concentrations qui apparaissent lorsqu'un composé est mis en présence de deux phases non miscibles : une phase stationnaire, emprisonnée dans une colonne ou fixée sur un support et l'autre, dite mobile, se déplace au contact de la première. La CLHP dérive de la forme la plus ancienne de la chromatographie liquide sur colonne dont les performances, en termes de sélectivité et de résolution, se sont trouvées grandement améliorées par la miniaturisation et l'utilisation de phases stationnaires très élaborées (Rouessac et Rouessac, 2004).

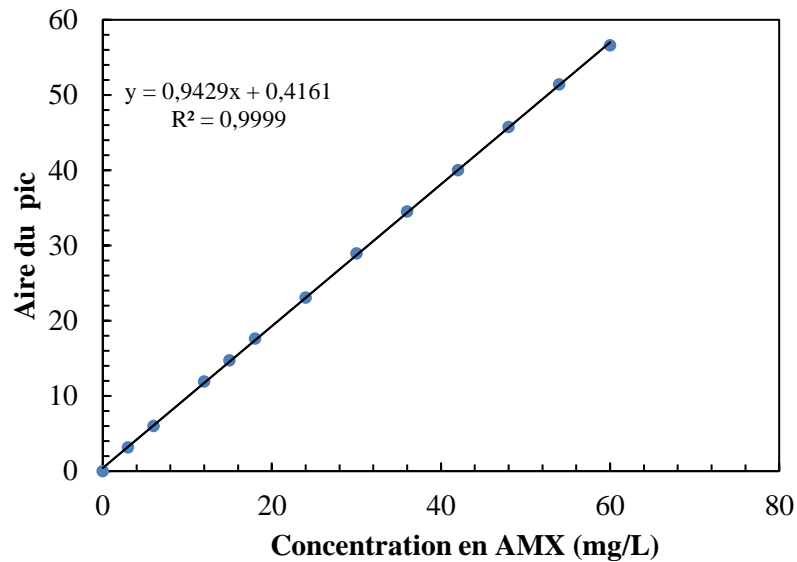
La lettre P du sigle CLHP a pendant longtemps été associé au mot *pression* du fait de la forte pression qui doit être exercée sur la phase mobile afin d'obtenir un débit convenable. La CLHP fait intervenir des mécanismes d'échange soluté/phase mobile/phase stationnaire basés sur les coefficients d'adsorption ou de partage (Rouessac et Rouessac, 2004).

#### II.7.1.1. Procédure d'analyse

La concentration résiduelle en AMX a été quantifiée en utilisant un système ACC 3000 HPLC, équipé d'une colonne C18 en phase inverse dont les dimensions sont (5  $\mu\text{m}$ ; 4.6  $\times$  150 mm), en phase inverse et un détecteur V.W.D 3400 Rs (UV visible). Les échantillons à analyser ont été prélevés périodiquement pour chaque expérience. Avant l'injection, ils ont été filtrés à l'aide d'un filtre seringue 0,22  $\mu\text{m}$  avant de les introduire dans des vials. Le volume d'injection est de 20  $\mu\text{L}$ . La détection a été effectuée à une longueur d'onde de 232 nm. L'éluant utilisé est un mélange de 5% de méthanol (pureté 99%) et de 95% d'une solution de  $\text{KH}_2\text{SO}_4$ .

L'analyse est basée sur le fait que l'aire des pics chromatographiques est proportionnelle à la concentration en AMX des échantillons analysés.

Une courbe d'étalonnage (Figure II.5) a été préalablement tracée en rapportant l'aire des pics de plusieurs étalons préparés à partir d'une solution mère à 60 mg/L d'AMX en fonction de la concentration en AMX.



**Figure II.5.** Courbe d'étalonnage de l'AMX obtenue par HPLC.

### II.7.2. Demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène (DCO) qui s'exprime en mg de  $O_2$  /L est un paramètre utilisé dans le contrôle des eaux usées et des études de pollution. Elle est définie comme étant la quantité d'oxygène nécessaire à l'oxydation de la majeure partie de la matière organique et de certains ions inorganiques oxydables ( $S^{2-}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ...) (Appia, 2018).

Les échantillons sont alors oxydés par le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) en milieu acide fort ( $H_2SO_4$ ) pendant 2 heures à  $148^\circ C$ .

La DCO a été mesurée à l'aide d'un photomètre type Nanocolor® en utilisant des kits de marque Spectroquant® DCO 160 (Référence 0-26) et DCO 40 (Référence 0-27).

### II.7.3. Microscopie électronique à balayage

La morphologie du catalyseur synthétisé (billes d'alginate) a été caractérisée grâce à un microscope électronique à balayage (MEB) de type (FEI QUANTA 250).

Afin de déterminer la quantité de fer immobilisée dans les billes d'alginate, ces dernières ont été traitées dans une solution de 6 M en  $H_2SO_4$  à température ambiante pendant 24h. Après dissolution totale du fer sa concentration dans la solution a été déterminée en utilisant un spectromètre d'adsorption atomique (SAA) de type Thermo scientific (iCE3000 Series).



## CHAPITRE III

# RESULTATS ET DISCUSSIONS

Ce chapitre porte sur la présentation des résultats obtenus suite à la dégradation et la minéralisation de l'AMX par le procédé électro fenton hétérogène en utilisant comme catalyseur des billes chargées en fer ( $\text{Fe}^{3+}$ ). En effet, les différents paramètres tels que l'intensité du courant, la concentration initiale en AMX et la température susceptibles d'avoir une influence sur la dégradation de l'AMX ont été étudiés.

### **III.1. Caractérisation au microscope électronique à balayage (MEB) des billes d'alginate vierge et billes de Fe-biopolymer**

Les billes d'alginate vierge et les billes Fe-biopolymer ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (figure III.1, A, B, C, D, E, F). Les micrographies (Fig.III.1- A,B et C) correspondent aux billes de Fe-alginate et (Fig.III.1- D, E et F) aux billes de biopolymer pure. La microscopie électronique à balayage (MEB) révèle que les billes ont une forme sphérique et une surface rugueuse résultant de la réticulation ionique entre les ions d'alginate et de calcium pendant le processus de gélification.



































## BIBLIOGRAPHIE

Adams, C., Asce, M., Wang, Y., Loftin, K., Meyer, M. Removal of antibiotics from surface and distilled water in conventional water treatment processes. *Journal of environmental engineering*. 128 (3), (2002), 253-260.

Ahmed, M. B., Zhou, J. L., Ngo, H. H., Guo, W. Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater : Progress and challenges. *Science of the Total Environment*, 532, (2015), 112-126.

Alygizakis, A. N., Gago-Ferrero, P., Borova, L. V., Pavlidou, A., Hatzianestis, L., Thomaidis, S. N. Occurrence and spatial distribution of 158 pharmaceuticals, drugs of abuse and related metabolites in offshore sea water. *Science of the total environment*, 541, (2016), 1097-1105.

Appia F. T. A., Contribution à l'étude de la dégradation de trois produits Pharmaceutiques (l'amoxicilline, le ceftriaxone et le télébrix) par les méthodes chimique et électrochimique d'oxydation avancée : Application au traitement des eaux usées du CHU de Treichville, thèse de doctorat, (2018), université felix houphouët-boigny, côte d'ivoire.

Andreozzi, R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N., Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122, (2005), 243–250.

Barhoumi N., Oturan N., Olvera-Vargas H., Brillas E., Gadri A., Ammar S., Oturan M. A. Pyrite as a sustainable catalyst in electro-Fenton process for improving oxidation of sulfamethazine. Kinetics, mechanism and toxicity assessment, *Water Research*, 94, (2016), 52-61.

Bakes, J., et Lemaire, P. Ecotoxicologie : évaluation des propriétés des substances chimiques. Techniques de l'ingénieur, (2007).

Ben, Y., Fu, C., Hu, M., Liu, L., Wong, M.H., Zheng, C. Human health risk assessment of antibiotic resistance associated with antibiotic residues in the environment: A review. *Environmental Research*, 169, (2019), 483-493.

Ben Hammouda, S., Fourcade, F., Assadi, A., Soutrel, I., adhouma, N., Amrane, A., Monsera, L. Effective heterogeneous electro-Fenton process for the degradation of a malodorous compound, indole, using iron loaded alginate beads as a reusable catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 182, (2016), 47–58.

Binh, V. N., Dang, N., Anh, N. T. K., Ky, L. X., Thai, P. K. Antibiotics in the aquatic environment of Vietnam: Sources, concentrations, risk and control strategy. *Chemosphere*, 197, (2018), 438-450.

Boudrahem, F., Aissani-Benissada, F., Soualah, A. Removal of basic yellow dye from aqueous solutions by sorption onto reed as an adsorbent, *Desalination and Water Treatment*, 54, (2015), 1727–1734.

Boukhrissa, A., Ferrag-Siagh, F., Rouidi, L. M., Chemat, S., Aït-Amar, H. Study of the degradation in aqueous solution of a refractory organic compound: avermectin type used as pesticide in agriculture, *Water Science & Technology*, (2017), 76 (8), 1966-1980.

Brillas, E., Sirés, I., Oturan, M. A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on fenton reacton chemistry. *Chemical reviews*, 109 (12), (2009), 6570-6631.

Carvalho, I. T., et Santos, L. Antibiotics in the aquatic environments: A review of the European scenario. *Environment International*, 94, (2016), 736-757.

Dalhatou, S. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries. Thèse de doctorat, (2014), Université de Grenoble, France.

Danner, M. C., Robertson, A., Behrends, V., Reiss, J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. *Science of the Total Environment*, 664, (2019), 793-804.

Desbiolles, F., Malleret, L., Tiliacos, C., Wong-Wah-Chung, P., Laffont-Schwob, I. Occurrence and ecotoxicological assessment of pharmaceuticals: Is there a risk for the Mediterranean aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 639, (2018), 1334-1348.

Fatta-Kassinos, D., Meric, S., Nikolaou, A. Pharmaceutical residues in environmental waters and wastewater : current state of knowledge and future research. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 399, (2011), 251-275.

Fram S.M. et Belitz K., Occurrence and concentrations of pharmaceutical compounds in groundwater used for public drinking-water supply in California, *Science of the Total Environment*, 409, (2011), 3409–3417.

Fu, L., Huang, T., Wang, S., Wang, X., Su, L., Li, C., Zhao, Y. Toxicity of 13 different antibiotics towards freshwater green algae *Pseudokirchneriella subcapitata* and their modes of action. *Chemosphere*, 168, (2017), 217-222.

Ganiyu S. O., Van Hullebusch, E. D., Cretin M., Esposito G., Oturan M. A. Coupling of membrane filtration and advanced oxidation processes for removal of pharmaceutical residues: A critical review. *Separation and Purification Technology*, 156, (2015), 891–914.

Gil, A., Galeano, A. L., Vicente, M. Á. Applications of Advanced Oxidation Processes (AOPs) in Drinking Water Treatment. Springer, (2019).



Gottschall, N., Topp, E., Metcalfe, C., Edwards, M., Payne, M., Kleywegt, S., Russell, P., Lapen, D.R. Pharmaceutical and personal care products in groundwater, subsurface drainage, soil, and wheat grain, following a high single application of municipal biosolids to a field. *Chemosphere*, 87, (2012), 194–203.

Grenni, P., Ancona, V., b, Caracciolo, A. B. Ecological effects of antibiotics on natural ecosystems : A review. *Microchemical Journal*, 136, (2018), 25-39.

Haddou, M. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Thèse de doctorat, (2010), université Toulouse III - Paul Sabatier, France.

Hammami, S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, application à la dépollution des rejets industriels. *Sciences de l'environnement*. Thèse de doctorat, (2008), Université de Marne la Vallée, France.

Hester, E. R., et Harrison, M. R. *Pharmaceuticals in the Environment*. Royal Society of Chemistry, (2015).

Homem, V., Santos, L. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices a-review. *Journal of Environmental Management*, 92, (2011), 2304-2347.

Hu, W., Zhou, Q., Luo, Y. Occurrence and source analysis of typical veterinary antibiotics in manure, soil, vegetables and groundwater from organic vegetable bases, northern China. *Environmental pollution*, 158, (2010), 2992-2998.

Iglesias, O., Gómez, J., Pazos, M., Sanromán, M. Á. Electro-Fenton oxidation of imidacloprid by Fe alginate gel beads. *Applied Catalysis B: Environmental*, 144, (2014), 416- 424.

Kanakaraju, D., Glass, B. D., Oelgemoller, M., advanced oxidation process mediated removal of pharmaceuticals from water: a review. *Journal of environmental management*, 219, (2018), 189-207.

Khenniche, L., Favierc, L., Bouzazac, A., Fourcade, F., Aissani, F., Amrane, A. Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors-feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment, *Environmental Technology*, 36, (2015), 1–10.

Klauson, D., Babkina, J., Stepanova, K., Krichevskaya, M., Preis, S. Aqueous photocatalytic oxidation of amoxicillin. *Catalysis Today*, 151, (2010), 39–45.

Khan, M. F., Yu, L., Achari, G., Tay, J. H. Degradation of sulfolane in aqueous media by integrating activated sludge and advanced oxidation process. *Chemosphere*, 222, (2019), 1-8.

Kumar, M., Jaiswal, S., Sodhi, K. K., Shree, P., Kumar Singh, D., Kumar A. P., Shukla, P. Antibiotics bioremediation: Perspectives on its ecotoxicity and resistance. *Environment International*, 124, (2019), 448-461.

Kümmerer, K. Antibiotics in the aquatic environment- A review-Part I. *Chemosphere*, 75, (2009), 417-434.

LEDJERI Amina. Intégration d'un procédé électrochimique et d'un procédé biologique pour la dégradation de polluants d'origine pharmaceutique, Thèse de doctorat, (2018), université de Bejaia, ALGERIE.

Ledjeri, A., Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F. The electro/ $\text{Fe}^{3+}$ /peroxydisulfate (PDS) process coupled to activated sludge culture for the degradation of tetracycline. *Journal of Environmental Management*, 184, (2016), 249-254.

Ledjeri, A., Yahiaoui, I., Kadji, H., Aissani-Benissad, F., Amrane, A., Fourcade, F. Combination of the Electro/ $\text{Fe}^{3+}$ /peroxydisulfate (PDS) process with activated sludge

culture for the degradation of sulfamethazine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 53, (2017), 34-39.

Maiga, A., Nguessend, N. A. Dicko, A. O., Fofana, M., Maiga, I. I., Agbo, K. S. M., Dosso, M. Les résidus d'antibiotiques dans les effluents hospitaliers de Bamako (mali). *Mali medical*, 33 (3), (2018).

Manguin, L., Antibiotiques et résistance : enquête sur les connaissances et les comportements du grand public. Thèse de doctorat, (2016), Université de Lorraine, France.

Mansour, D., 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, (2015), Université de Renne 1, France,

Mansour, D., Fourcade, F., Soutrel, I., Hauchard, D., Bellakhal, N., Amrane, A. 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*, 000, (2015), 1-10.

Miklos, D.B., Remy, C., Jekel, M., Linden, K. G., Drewes, J. E., Hübner, U. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment - A critical review. *Water Research*, 139, (2018), 118-131.

Mirzaei, A., Chen, Z., Haghghat, F., Yerushalmi, L. Removal of pharmaceuticals from water by homo/heterogonous Fenton-type processes - A review. *Chemosphere*, 174, (2017), 665-688.

Monteiro S. C. et Boxall B. A. Occurrence and Fate of Human Pharmaceuticals in the Environment. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, (2010), 53-154.

Moreira, F.C., Boaventura, R.A.R., Brillas, E., Vilar, V.J.P. Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters. *Applied Catalysis B: Environmental*, 202, (2017), 217-261.

Oturan, M.A., et Aaron, J. J. Advanced oxidation processes in water/wastewater treatment : principals and applications. A review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44 (23), (2014), 2577-2641.

Pan, X., Deng, C., Zhang, D., Wang, J., Mu, G., Chen, Y. Toxic effects of amoxicillin on the photosystem II of *Synechocystis* sp. characterized by a variety of in vivo chlorophyll fluorescence tests. *Aquatic Toxicology*, 89, (2008), 207-213.

Panizza, M., Dirany, A., Sirés, I., Haidar, M., Oturan, N., Oturan, M. A. Complete mineralization of the antibiotic amoxicillin by electro Fenton with a BDD anode. *Journal of Applied Electrochemistry*, 44, (2014), 1327-1335.

Perini, J. A. L., Tonetti, A. L., Vidal, C., Vidal, C., Montagner, C. C., Nogueira, R. F. P. Simultaneous degradation of ciprofloxacin, amoxicillin, sulfathiazole and sulfamethazine, and disinfection of hospital effluent after biological treatment via photo-Fenton process under ultraviolet germicidal irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*, 224, (2018), 761–771.

Poza-Nogueiras, V., Rosales, E., Pazos, M., Sanromán, M. Á. Current advances and trends in electro Fenton process using heterogeneous catalysts - A review. *Chemosphere*, 201, (2018), 399-416.

Putra, E. K., Pranowo, R., Sunarso, J., Indraswati, N., Ismadji, S. Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater : Mechanisms, isotherms and kinetics, *water research*, 43, (2009), 2419–2430.

Qiao, M., Ying, G. G., Singer, A. C., Zhu, Y. G. Review of antibiotic resistance in China and its environment. *Environment International*, 110, (2018), 160-172.

Rodriguez-Narvaez, O. M., Peralta-Hernandez, J. M., Goonetilleke, A., Bandala, E. R. Combination of the Electro/Fe<sup>3+</sup>/peroxydisulfate (PDS) process with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine. *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 53, (2017), 34-39.

Rosales, E., Iglesias, O., Pazos, M., Sanromán, M. A. Decolourisation of dyes under electro-Fenton process using Fe alginate gel beads. *Journal of Hazardous Materials*, 213-214, (2012), 369-377.

Rouessac, F. et Rouessac, A. *Analyse chimique Méthodes et techniques instrumentales modernes 6<sup>e</sup> édition*. Dunod, (2004), Paris.

Singh, V., Pandey, B., Suthar, S. Phytotoxicity of amoxicillin to the duckweed *Spirodela polyrhiza*: Growth, oxidative stress, biochemical traits and antibiotic degradation. *Chemosphere*, 201, (2018), 492-502.

Stackelberg, E. P., Gibs, J., Furlong, T. E., Meyer, T. M., Zaugg, D.S., Lippincott, L. Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds. *Science of the Total Environment*, 377 (2-3), (2007), 255-272.

Szymańska, U., Wiergowski, M., Sołtyszewski, I., Kuzemko, J., Wiergowska, G., Woźniak, M. K. Presence of antibiotics in the aquatic environment in Europe and their analytical monitoring : Recent trends and perspectives. *Microchemical Journal*, 147, (2019), 729-740.

Tamtam, F. Sources et devenir des antibiotiques dans le bassin versant de la Seine. Thèse de doctorat, Université Pierre & Marie Curie - Paris 6, (2008).

Tekin, H., Bilkay, O., Ataberk, S. S., Balta, T. H., Ceribasi, I. H., Sanin, F.D., Dilek, F. B., Yetis, U. Use of fenton oxidation to improve the biodegradability of pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2), (2006), 258-265.

Tong, L., Huang, S., Wang, Y., Liu, H., Li, M. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment of Jiangnan Plain, central China, *Science of the Total Environment*, 497–498, (2014), 180–187.

Tiwari, B., Sellamuthu, B., Ouarda, Y., Drogui, P., Tyagi, R. D., Buelna, G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach *Bioresource Technology*, 224, (2017), 1-12.

Vieno, M. N., Harkki, H., Tukanen, T. Kronberg, L. Occurrence of pharmaceuticals in river water and their elimination in a pilot-scale drinking water treatment plant. *Environmental science and technology*, 41 (14), (2007), 5077-5084

Yang, L., Wu, L., Liu, W., Huang, L., Luo, Y., Christie, P. Dissipation of antibiotics in three different agricultural soils after repeated application of biosolids, *Environmental Science and Pollution Research*, (2018), 25, 104–114.

Yao, L., Wang, Y., Tong, L., Deng, Y., Li, Y., Gan, Y., Guo, W., Dong, C., Duan, Y., Zhao, K. Occurrence and risk assessment of antibiotics in surface water and groundwater from different depths of aquifers: A case study at Jiangnan Plain, central China, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 135, (2017), 236-242.

Zaviska, F., Drogui, P., Mercier, G., Blais, J. F. 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.

Zhou, M., Oturan, M. A., Sirés, I. *Electro Fenton Process New Trends and Scale-Up*, Springer, (2017).