



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

AKNOUN Selma & BENMOUSSA Hayette

Pour l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

Thème

Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé Electro/ Fe^{3+} /PDS en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier: Faisabilité du couplage de l'Electro/ Fe^{3+} /PDS au traitement biologique

Soutenue le : 27 juin 2016
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 BELHADJ Nadra	MAA à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examinatrice
Mr FATMI Sofiane	MCB à l'Université A.MIRA- Bejaia	Examineur

Année Universitaire : 2015/2016

Remerciements

Nous souhaitons avant toute chose, remercier Dieu tout puissant soubhanahou wataala qui nous a donné la force de poursuivre notre chemin malgré les circonstances vécus.

Nous tenons à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Madame AISSANI F. professeur au département de génie des procédés; pour nous avoir accepté au sein de son équipe de recherche au niveau du laboratoire de génie de l'environnement.

Nous tenons à remercier également Monsieur YAHIAOUI I, d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour sa disponibilité et ses remarques pertinentes lors de la réalisation de ce mémoire. Nous le remercions également pour la confiance qu'il nous a toujours témoignée et l'autonomie qu'il nous a laissée en notre travail.

Mme AISSANI F. professeur à l'université de Bejaia nous a fait un grand honneur de présider le jury de notre mémoire. Nous tenons à remercier sincèrement Madame BELHADJ N. maître assistant à l'Université de Béjaia et Mr FATMI S. maître de conférences à l'Université de Béjaia, pour nous avoir fait l'honneur de juger ce travail.

On tient à inclure à ces remerciements, Amina, Mme AMRANI et Mme RABHI pour leur précieuse aide, leur disponibilité et leur amabilité.

Il nous est particulièrement agréable d'exprimer notre gratitude et nos vifs remerciements à tous les enseignants qui nous ont encadré durant notre cursus.

Nous témoignons notre reconnaissance à nos familles et nos amis qui nous ont soutenues tout au long de ces années d'étude.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots,
que je dédie ce modeste travail de fin d'études à mes chers parents ;
qui sont sacrifié lors vie pour ma réussite et m'ont éclairé le chemin
par leurs conseils judicieux.*

*Mon espoir qu'un jour,
je pourrais leurs rendre un peu de ce qu'ils ont
fait pour moi, que dieu leur prête bonheur et longue vie.*

*Je dédie aussi ce travail à mon petit Frère Nassim et mes deux sœurs
Fatima et Salima, ainsi que mes deux cousine Farida et Loubna à
mes chères amies Wissem, Warda et Hamida et Kenzia.*

*A mon adorable grande-mère
Ma camarade Hayette et sa famille.*

*Toute ma famille
Et à tous ceux qui sont chers.*

Selma.

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

*Mon père qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la
volonté fait toujours les grands hommes et femmes ;*

*Ma chère mère qui a attendu avec patience le fruit de sa bonne
éducation.*

*Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération
et mes profonds sentiments envers eux pour leur patience illimitée, leur
encouragement continu, leur aide, tous les sacrifices consentis et ses
précieux conseils et pour toute leur assistance et leur présence dans ma
vie.*

*Mes frères et sœurs 'Djamel', 'Amer', 'Meriem', 'Tharwa' et
'Nadia' qui n'ont cessé d'être pour moi des exemples de persévérance,
de courage et de générosité.*

Ma grande mère pour son amour et ses précieux conseils.

Ma camarade Selma et sa famille et à tous mes chers amis.

Toute ma famille

Et à tous ceux que j'aime.

Hayette

Liste des tableaux

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.	Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2006 en millions de \$ selon les indications.....	7
Tableau I.3.	Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004, d'après Kools et al.....	8
Tableau I.4.	Tonnage et proportion (%) des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens.....	9
Tableau I.5.	Exemples de couplages procédés électrochimiques/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.....	22
Tableau I.6.	Exemples de couplages procédés photocatalyse/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.....	26
Tableau II.1.	Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	27
Tableau II.2.	Caractéristiques de la sulfaméthazine.....	28
Tableau III.1.	Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de dégradation de la SMT à différentes concentrations initiales en SMT.....	41
Tableau III.2.	Evolution de la toxicité des sous-produits de la dégradation en fonction du temps.....	42

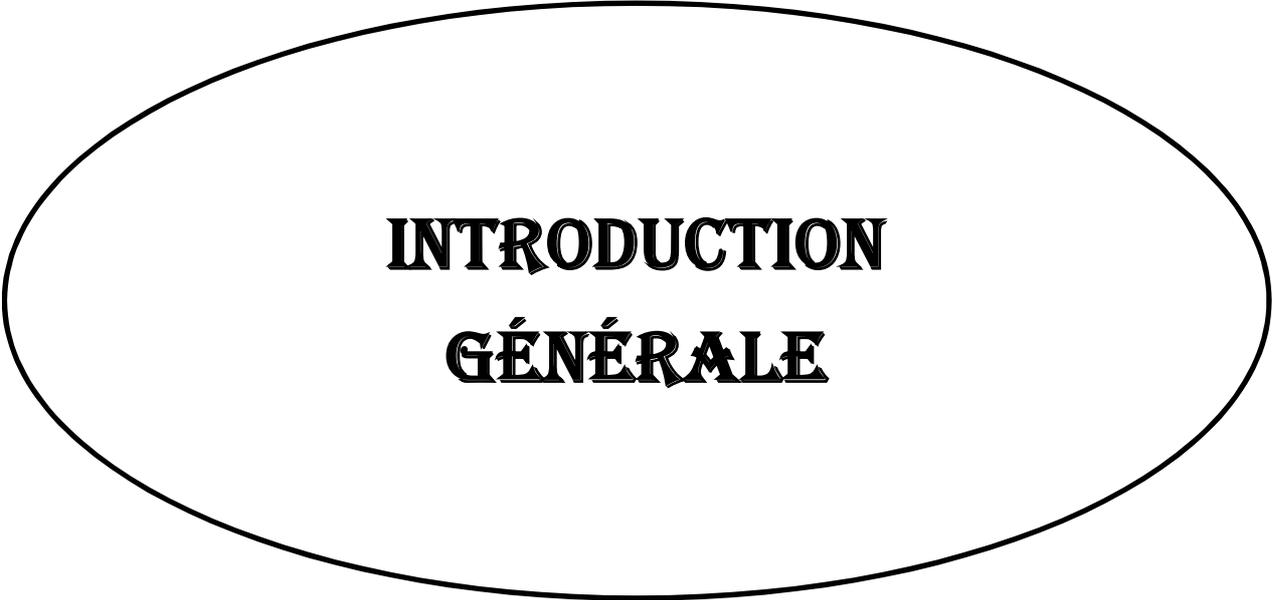
Liste des Figures

Figure I.1.	Représentation schématique de la production des radicaux sulfates (SO_4^\bullet) et hydroxyles (OH^\bullet) par le procédé Electro/ Fe^{3+} /Peroxydisulfate.....	17
Figure II.1.	Dispositif électrochimique.....	29
Figure II.2.	Feutre de carbone et micrographe MEB de feutre de carbone.....	29
Figure II.3.	Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) avec détecteur UV/vis.....	32
Figure II.4.	Courbe d'étalonnage de SMT obtenue par CLHP.....	33
Figure II.5.	Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO_5 par mesure manométrique.....	34
Figure III.1.	Dégradation de la sulfaméthazine par différents procédés.....	37
Figure III.2.	Influence du courant pour la dégradation de la SMT.....	38
Figure III.3.	Effet de la concentration initiale en ions Fe^{3+} sur la dégradation de la SMT.....	39
Figure III.4.	Influence de la concentration en PDS sur la dégradation de la SMT.....	40
Figure III.5.	Influence de la concentration initiale en SMT sur sa dégradation.....	41
Figure III.6.	Evolution de $[\text{DCO}]_t/[\text{DCO}]_0$ en fonction du temps de la solution 0.36 mM en SMT électrolysée durant 6 h lors du traitement biologique par boues activées.....	43

Sommaire

Liste des tableaux	
Liste des figures	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : Synthèse bibliographique	
I.1 Généralité.....	4
I.1.1. Polluants organiques récalcitrants ou persistants (POPs).....	4
I.1.1.1. Devenir des polluants organiques persistants dans l'environnement.....	4
I.1.2. Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants.....	5
I.1.2.1 Industrie pharmaceutique.....	5
I.1.2.1.1. Consommation de médicaments dans le monde.....	5
I.1.2.2. Antibiotiques à usage vétérinaire.....	7
I.1.2.3 Activités agricoles.....	9
I.1.2.4 Industrie textile.....	10
I.2. Techniques de traitement des eaux contaminées par des polluants	10
I.2.1. Méthodes physiques	10
1.2.1.1. Filtration sur membrane	10
1.2.1.2. Adsorption (sur charbon actif).....	11
1.2.2. Méthode physico-chimique de coagulation - floculation.....	11
1.2.3. Traitements chimiques.....	12
1.2.4. Traitement biologique.....	12
1.2.5. Procédés d'oxydation avancée (POA).....	12
1.2.5.1. Procédés photochimiques.....	13
1.2.5.1.1. Procédés photochimiques hétérogènes.....	13
1.2.5.1.2. Les procédés photochimiques homogènes.....	14
1.2.5.2. Procédés électrochimiques.....	15
I.2.6. Procédé Electro/Fe ²⁺ , Fe ³⁺ /Peroxydisulfate	16
I.2.6.1. Modes d'action du radical sulfate.....	18
I.2.6.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electro/Fe ²⁺ ou Fe ³⁺ /Peroxydisulfate	18
I.2.6.2.1. Effet du pH initial de la solution.....	18

I.2.6.2.2. Effet de la concentration initiale en catalyseur (Fe^{2+} et Fe^{3+}).....	18
I.2.6.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).....	19
I.2.6.2.4. Effet de la densité du courant.....	20
I.2.7. Dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés combinés.....	20
Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques	
II.1. Réactifs chimiques.....	27
II.1.1. Sulfaméthazine.....	27
II.2. Dispositif expérimental.....	28
II.3. Procédure expérimentale.....	30
II.4. Matériels relatifs au traitement biologique.....	30
II.4.1. Préparation des boues activées	30
II.4.2. Condition de culture.....	30
II.5. Méthodes d'analyse.....	31
II.5.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP).....	31
II.5.1.1. Principe.....	31
II.5.1.2. Analyse de l'antibiotique étudié (SMT).....	32
II.5.2. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	33
II.5.3. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO_5).....	33
II.5.4. Mesure de la biodégradabilité.....	34
Chapitre III : Résultats et discussion	
III.1. Etude comparative de la dégradation de la sulfaméthazine sous différents procédés.....	36
III.2. Influence des paramètres opératoires sur la dégradation de la sulfaméthazine.	37
III.2.1. Effet du courant.....	37
III.2.2. Effet de la concentration initiale en ions Fe^{3+}	38
III.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate (PDS).....	39
III.2.4. Effet de la concentration initiale en sulfaméthazine.....	40
III.3. Faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS au traitement biologique (boues activées).....	41
III.3.1. Effet de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité.....	41
III.3.2. Traitement biologique biodégradabilité.....	42
Conclusion générale.....	44
Références bibliographiques	



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

Introduction générale

La protection de l'environnement et la problématique de la dépollution des eaux et des sols contaminés nécessitent une réaction rapide du monde entier. La pollution est bien souvent d'origine industrielle (rejet des effluents industriels non traités dans le milieu naturel) ou agricole, c'est-à-dire due au manque de précautions nécessaires pour éviter les fuites de déchets toxiques comme les antibiotiques, les engrais, les insecticides et les pesticides. Par conséquent, ils contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et des eaux souterraines par leurs effets secondaires nocifs et toxiques [1, 2]. Ces dernières années, plusieurs études ont montré la présence de traces des antibiotiques et des pesticides dans les aliments [1-3] ainsi que dans les eaux souterraines et superficielles [4-6]. La toxicité de ces polluants organiques est liée à leur structure moléculaire qui est stable et résiste à la dégradation, ou bien au fait qu'ils se dégradent en produits secondaires plus dangereux et cancérigènes [7, 8].

L'étude de la dégradation de la matière organique est étudiée dès les années 1920, ce qui a permis de développer l'épuration biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques (polluants organiques persistants) [9, 10, 11]. 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 créant ainsi un problème de déchets secondaires ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse [9]. Pour cela, beaucoup de recherches ont porté récemment sur une nouvelle classe de techniques d'oxydations appelées : Procédés d'Oxydation Avancée (POAs).

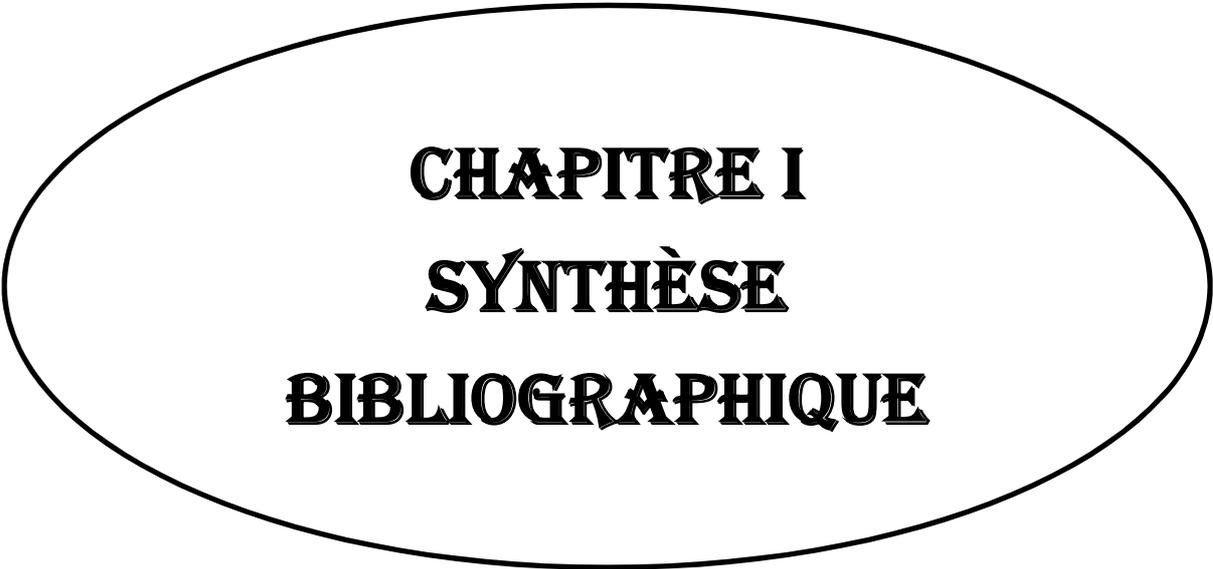
Ces procédés ont montré leur efficacité dans le traitement de polluants organiques toxiques et non biodégradables [12]. Ils génèrent, in situ, des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) ou des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) qui ont un potentiel redox élevé de l'ordre de 2.80 et 2.6 V/ESH, respectivement et ils sont capables d'oxyder tout composé organique jusqu'à l'étape finale d'oxydation qui est la transformation du polluant en CO_2 et H_2O [10, 12]. Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, comme $\bullet\text{OH}$, réagissent très rapidement avec les composés aromatiques avec un net avantage pour les radicaux sulfates qui ont une demi-vie plus longue que les radicaux hydroxyles. Néanmoins, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [13, 14].

L'objectif de notre travail est d'étudier la dégradation d'un antibiotique bactériostatique, qui est la sulfaméthazine en utilisant d'une part, un procédé d'oxydation avancé seul en l'occurrence le procédé Electro/Fe³⁺/Peroxydisulfate (PDS) et d'autre part, le procédé Electro/Fe³⁺/Peroxydisulfate (PDS) couplé à un traitement biologique. Le choix de la sulfaméthazine est justifié par la présence de cette molécule dans les effluents des stations d'épuration et en raison de sa toxicité et de la nature réfractaire de la sulfaméthazine résistante à la destruction par le traitement biologique.

Le travail réalisé dans le cadre de ce mémoire est scindé en trois chapitres:

- Dans le premier chapitre, nous présenterons une étude bibliographique qui englobe les généralités sur les composés organiques persistants et une synthèse bibliographique sur les procédés de traitement des eaux ;
- Le deuxième chapitre traite des produits, des solutions chimiques, des instruments, des méthodes d'analyse employées, des conditions d'électrolyse et de la dégradation des polluants utilisés au cours de ce travail ;
- Dans le troisième chapitre, nous nous sommes intéressés d'une part, à l'optimisation des paramètres opératoires qui influents sur le procédé Electro/Fe³⁺/Peroxydisulfate (PDS) et d'autre part, à la faisabilité du couplage de ce procédé au traitement biologique par boues activées.

Une conclusion générale synthétisant les principaux résultats obtenus dans cette étude est ensuite dressée.



CHAPITRE I
SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: Synthèse Bibliographique

La préoccupation mondiale concernant la présence de composés pharmaceutiques dans l'eau a considérablement augmenté ces dernières années [15-17]. Dans de nombreuses ressources en eau, en effet, une grande variété de composés pharmaceutiques, tels que des antibiotiques, des analgésiques, des anti-inflammatoires, des agents de contraste ou des antiépileptiques, a récemment été mise en évidence [15-17]. 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 [15]. 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 [15-17].

I.1. Généralité

I.1.1. Polluants organiques récalcitrants ou persistants (POPs)

Les polluants organiques persistants (POPs) sont caractérisés par leurs propriétés physiques et chimiques stables et très persistantes dans l'environnement [18, 19] et possèdent un potentiel de propagation à longue distance. Ces produits chimiques sont souvent transformés en nombreux métabolites qui persistent pendant des années dans l'environnement. Le danger majeur de ces produits persistants ou de leurs métabolites est leur capacité d'entrer dans la chaîne alimentaire. En effet, en raison de leur toxicité et leur faible pouvoir de dégradation, les polluants organiques persistants peuvent s'accumuler dans la chaîne alimentaire et/ou l'environnement, c'est la bioaccumulation qui met la vie des êtres vivants en danger [20,21]. Ces caractéristiques rendent ce type de polluants organiques très dangereux ce qui nécessite de les étudier et de connaître leur devenir dans l'environnement.

I.1.1.1. Devenir des polluants organiques persistants dans l'environnement

Plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de polluants organiques dans l'environnement [22-23], notamment dans l'environnement aquatique. En effet, la manifestation du caractère polluant des composés organiques est étroitement liée à leur devenir dans le sol. Dès leur arrivée au sol, les polluants organiques commencent à se distribuer selon les trois principales voies suivantes :

i. Dégradation

La dégradation d'un pesticide se produit quand ce dernier est décomposé en petites molécules et éventuellement en dioxyde de carbone et l'eau à travers des réactions photochimique, chimique et biologique [24, 25]. En effet, quand un pesticide est dégradé, il génère plusieurs sous-produits appelés métabolites, chacun de ces derniers possède ses propres propriétés chimiques, souvent plus toxiques que le produit de départ.

ii. Adsorption par les plantes

Les particules du sol peuvent jouer un rôle très important pour immobiliser les pesticides grâce à l'adsorption. Aussi, les plantes piègent ces pesticides et affaiblissent leur disponibilité et par conséquent, arrêtent sa migration dans l'environnement. Le taux d'adsorption est en fonction de plusieurs paramètres à savoir : les caractéristiques du sol et la nature du pesticide. L'adsorption d'un polluant réfractaire par le sol dépend du pH du milieu [26], qui par la suite détermine la structure chimique du pesticide dans l'environnement.

iii. Drainage dans le profond ou sur la surface du sol

Le déplacement des composés organiques réfractaires se fait soit par le transfert qui est provoqué principalement par la pluie (ruissellement, infiltration et transfert vers les nappes et les cours d'eau), soit par la volatilisation en étant emportés par les courants d'air. En effet, des gouttelettes d'une taille inférieure à 100 μm sont susceptibles d'être transportées sur de très longues distances. Elles finissent par se déposer par voie sèche ou par lessivage de l'atmosphère par les pluies. La disponibilité et le transfert des composés organiques récalcitrants vers les nappes souterraines constituent des problèmes sérieux et redoutables [27].

I.1.2. Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants

I.1.2.1. Industrie pharmaceutique

Les industries pharmaceutiques contribuent également à l'augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les eaux des stations d'épuration et par conséquent à l'introduction des résidus de ces substances dans le milieu hydrique [17].

I.1.2.1.1. Consommation de médicaments dans le monde

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 comme le précise le tableau I.1 [28].

Tableau I.1. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre décembre 2005 et 2006 [28].

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

Les médicaments les plus vendus, en chiffre d'affaire, sont ceux concernant l'appareil cardiovasculaire et le système nerveux central, puis l'appareil digestif, les maladies respiratoires et, enfin, les anti-infectieux (tableau I.2) [28].

Tableau I.2. Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2006 en millions de \$ selon les indications [28].

Achat de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde			
Cardio-vasculaire	76 083	Agents sanguins	15 090
Système Nerveux Central	73 361	Dermatologie	10 649
Digestif / Métabolisme	55 263	Organes sensoriels	8 098
Respiratoire	34 348	Agents de diagnostic	7 188
Anti-infectieux systémiques	29 425	Hormones	6 251
Musculo-squelettiques	22 250	Divers	4 907
Antinéoplasiques+ Immuno	22 182	Solutions hospitalières	1 905
Génito-Urinaire + hormones sexuelles	20 669	Parasitologie	611
			TOTAL 388 281

Les produits pharmaceutiques à usage humain sont introduits dans l'environnement, sous leur forme initiale ou modifiée, en passant par les réseaux des eaux usées et arrivent aux stations d'épuration. La plupart de ces stations n'ont pas été conçues pour traiter ces composés organiques spécifiques à l'état de traces [29], ce qui engendre leur passage dans les eaux de surface et puis les eaux souterraines après lixiviation. En outre, produits pharmaceutiques périmés sont rejetés via les déchets ménagers, ils se retrouvent donc dans les sites d'enfouissement sanitaire et pénètrent dans l'environnement via les eaux de lixiviation de ces sites [30, 25].

I.1.2.2. 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. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration [32-34]. Les antibiotiques destinés à l'aquaculture sont un cas particuliers; en effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage [35].

L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire ne fait pas l'objet de publications quantitatives. Seules des publications de revues scientifiques présentent des évaluations, en

particulier l'article de Kools et al. [36] qui fournit les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasitaires et d'hormones utilisées en Europe, après une enquête personnelle (tableau I.3) avec la limite que les données réelles n'ont été toutefois obtenues que pour sept pays (Danemark, Finlande, France, Allemagne, Suède, Hollande, et Royaume Uni) et pour trois classes de médicaments. Les données des 18 autres pays ont été extrapolées à partir des productions de viande.

Tableau I.3. Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004, d'après Kools et al. [36].

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

En complément de ces données, deux pays seulement, la Suède et le Royaume Uni, rapportent des données pour d'autres classes de substances actives : 221 tonnes pour celles destinées au traitement des troubles du métabolisme et du tractus digestif, 120 tonnes pour le traitement

des maladies du système nerveux central, 60 tonnes pour le traitement des maladies hématopoïétiques, 52 tonnes pour le traitement des troubles musculo-squelettiques [36].

Les données quantitatives par produit sont indispensables pour faire une évaluation globale des risques et il est anormal que seules, quelques rares statistiques soient disponibles. Il en existe quelques-unes pour des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire qui sont rapportées dans le tableau I.4.

Tableau I.4. Tonnage et proportion (%) des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens [36].

Groupe d'antibiotiques	Danemark	Finlande	France	Hollande	Suède	Royaume Uni
Aminoglycosides	11.6 (10)	0.3 (0.2)	77 (6)	9 (2)	0.6 (4)	22 (5)
Amphénicols, phénicols	0.3 (0.3)	NS NS	5.2 (0.4)	NS NS	NS NS	NS NS
β -lactames et cephalosporines	34.5 (30)	8.7 (62)	112 (9)	45 (10)	9.6 (60)	63 (13)
Fluoroquinolones et quinolones	0.4 (0.3)	0.1 (0.6)	20 (1.6)	7 (1.5)	0.2 (1)	1.1 (0.2)
Macrolides et lincosamides	16 (14)	0.5 (3.7)	11.6 (10)	24 (5)	1.1 (7)	59 (12)
Sulfonamides et triméthoprime	12.7 (11)	2.3 (16)	96 (8)	93 (21)	2.9 (18)	77 (16)
Tétracyclines	30 (26)	1.3 (8.9)	240 (19)	269 (59)	1.3 (8)	243 (51)
Autres antibiotiques	8.4 (7)	1 (7)	638 (50)	6 (1.3)	0.4 (2)	11 (2.3)
Total	114	14.2	1 270	453	16.1	476

NS: Non Spécifié.

I.1.2.3. Activités agricoles

L'agriculture constitue aussi une source importante de contamination du milieu aquatique. En effet, les antibiotiques sont utilisés depuis 1950 pour contrôler certaines maladies bactériennes de certains fruits et légumes. Des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont utilisés en agriculture céréalière et fruitière comme pesticides et agents de contrôle des parasites. Les produits ainsi épandus constituent des sources diffuses d'antibiotiques dans différents milieux. Par ailleurs, l'épandage de boues municipales sur les terres agricoles peuvent causer le même problème que celui des fumiers [16, 17, 36-38]. 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 [31].

I.1.2.4. Industrie textile

Les colorants de synthèse sont de plus en plus utilisés dans les industries en raison de leur facilité de synthèse, de leur rapidité, de production et de leur variété de couleurs si on les compare aux colorants naturels [39].

La diversité structurale des colorants synthétiques est due à la fois à la diversité des groupements chromophoriques qui les composent (groupements azoïque, anthraquinone, triarylmethane et phtalocyanine) et à la diversité des technologies d'application (coloration réactive, directe, dispersée ou de cuve). Le secteur des colorants constitue une véritable industrie qui est impliquée dans un grand éventail de domaines : industrie textile, imprimerie, industrie pharmaceutique, cosmétique et agro-alimentaire. L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur important de la chimie : la production mondiale est estimée à plus de 800 000 tonnes par ans dont 140 000 sont perdues dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [39, 40].

Parmi les nombreuses familles de colorants synthétiques, les colorants azoïques sont les plus largement utilisés (60 à 70 %). Ces colorants constituent un groupe de composés caractérisés par une ou plusieurs liaisons azoïques ($R_1-N = N-R_2$) en association avec un ou plusieurs groupements aromatiques, ce qui les rend très stables et relativement peu biodégradables. Beaucoup d'études ont montré, d'autre part, des effets toxiques et/ou carcinogènes de colorants azoïques [41-44], ce qui contraint à traiter les effluents contenant ces colorants avant de les rejeter dans le milieu naturel.

I.2. Techniques de traitement des eaux contaminées par des polluants organiques

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. Le traitement peut être réalisé à l'aide de différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

1.2.1. Méthodes physiques

1.2.1.1. Filtration sur membrane

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline en 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 produire un perméat purifié et un concentré qui reçoit les impuretés organiques [45]. Parmi les quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptés à la rétention partielle de la couleur et des petites molécules organiques [46] et l'osmose inverse reste la plus répandue [47].

La nanofiltration s'applique surtout au traitement des bains de teinture de colorants réactifs en agissant comme un filtre moléculaire tandis que la microfiltration retient les matériaux colloïdaux tels que les colorants dispersés ou de cuve grâce à une « membrane écran » [48]. L'ultrafiltration ne s'applique qu'à la réduction de DCO et des solides en suspension [49] et ne se montre réellement efficace qu'en combinaison avec la coagulation/floculation. Ces procédés, limités dans leurs applications, nécessitent des investissements importants [48] et le retraitement du concentré est jusqu'à six fois plus cher que celui de l'effluent originel.

1.2.1.2. Adsorption (sur charbon actif)

Lors de l'adsorption, le colorant est transféré de la phase liquide vers la phase solide. Le charbon activé est le plus communément utilisé pour réduire la couleur, mais cette technique n'est efficace que sur certaines catégories de colorants (cationiques, à mordant, dispersés, de cuve et réactifs [45, 50, 51]. De plus, ces techniques non destructives requièrent des opérations postérieures de régénération et de post-traitement des déchets solides onéreuses. Dans la plupart des cas, les résidus solides sont répandus en décharges et des dispositions particulières doivent être prises à l'égard des composés organiques qui peuvent lixivier avec le temps.

1.2.2. Méthode physico-chimique de coagulation - floculation

Sous le terme de coagulation - floculation, on entend tous les procédés physico-chimiques par lesquels des particules colloïdales ou des solides en suspension fines sont transformés par des flocculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (les flocs). Les flocs formés sont séparés par décantation et filtration puis évacués. Les coagulants inorganiques tels que l'alun sont les plus satisfaisants pour la décoloration des effluents textiles contenant des colorants de cuve et au soufre, mais sont totalement inefficaces pour les colorants réactifs, azoïques, acides et basiques [45, 50, 52]. Par ailleurs, la coagulation - floculation ne peut pas être utilisée pour les colorants fortement solubles dans l'eau. Enfin, d'importantes quantités de boue sont formées avec ce procédé : leur réutilisation reste la seule issue mais demande des investissements supplémentaires pour les régénérer.

1.2.3. Traitements chimiques

Les procédés chimiques sont généralement appliqués pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques. Ainsi ils peuvent être utilisés comme un prétraitement pour les procédés biologiques [54]. Ils sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les deux réactifs les plus souvent utilisés sont le chlore et l'eau oxygénée. Le chlore qui est un oxydant moyennement fort, est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, il présente l'inconvénient de produire des sous-produits halogénés cancérigènes pour l'homme [16, 17]. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour de fortes concentrations en polluants [54]. Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Pour cela, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée.

1.2.4. Traitement biologique

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène (DCO) 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 [16]. Les inconvénients de cette technique sont [53-57]:

- 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 qu'il faudra traiter.

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.

1.2.5. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques biologiquement récalcitrants. Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en sous-produits biologiquement dégradables ou en composés minéraux, tels que CO_2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydations Avancées (POA). Ces procédés reposent sur la formation

in situ de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui possèdent un pouvoir oxydant supérieure à celui des oxydants traditionnels, tels que Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en totalité la plupart des composés organiques. La souplesse d'utilisation des POA est liée à la possibilité de produire $\cdot\text{OH}$ par différentes techniques. Les potentialités offertes par les POA peuvent être combinées avec les traitements biologiques en procédant à une dégradation oxydante des substances toxiques réfractaires entrant dans une étape biologique [16, 17].

1.2.5.1. Procédés photochimiques

Les procédés photochimiques sont classés en deux catégories [16] :

- Les procédés photochimiques hétérogènes : photocatalyse (TiO_2/UV , ZnO/UV) ;
- Les procédés photochimiques homogènes : procédés $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$.

1.2.5.1.1. Procédés photochimiques hétérogènes

En catalyse hétérogène, un catalyseur est une substance solide, qui accélère la vitesse d'une réaction chimique vers l'équilibre, sans être consommé à la fin de la réaction. Sa structure ou sa composition peut être altérée pendant la réaction mais il n'y a pas de relation stœchiométrique entre ces altérations et la stœchiométrie de la réaction. La définition correcte de la photocatalyse inclut le procédé de photosensibilisation par lequel une altération photochimique est réalisée sur une espèce chimique résultant de l'absorption initiale d'une radiation par d'autres espèces chimiques appelées photo-sensibilisateurs. La photocatalyse hétérogène met en jeu des photo-réactions à la surface du catalyseur [16].

- Si le processus de photo-excitation initiale se produit sur une molécule adsorbée, laquelle alors interagit avec le catalyseur, le processus est appelé photo-réaction catalysée.
- Si la photo-excitation initiale a lieu sur le catalyseur et qu'ensuite le catalyseur photo-excité réagit avec une molécule adsorbée, on parle de photo-réaction sensibilisée.

Dans tous les cas, la photocatalyse hétérogène fait référence à un semi-conducteur photocatalyseur ou à un semi-conducteur photo-sensibilisateur. Cette technique de purification fait appel à une source d'énergie propre comme la lumière [16].

1.2.5.1.2. Les procédés photochimiques homogènes

Les rayonnements ultraviolets sont très utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls, soit combinés avec des systèmes oxydants, principalement le peroxyde d'hydrogène, l'ozone, ou le réactif de Fenton [16].

- **Photolyse directe UV**

La photolyse simple consiste en l'irradiation de la matrice par une intensité lumineuse de longueur d'onde judicieusement choisie, afin que l'énergie des photons puisse être absorbée dans le milieu, en particulier par les contaminants à dégrader. En effet, en raison de leur propriété à absorber la lumière UV, de nombreuses molécules sont, soit activées par les photons, soit directement détruites par photolyse. Le composé oxydé par la photo-excitation initiale réagit avec le dioxygène dissous dans l'eau avant d'être transformé en sous-produits. Cependant, certains produits d'oxydation formés sont parfois plus toxiques que les composés parents. Le traitement des composés organiques par photolyse directe a rapidement été abandonné pour de nombreuses raisons incluant les coûts très élevés de fonctionnement, la faible fiabilité du matériel et les problèmes de maintenance. Mais le principal facteur de ce déclin a été l'arrivée de la chloration jugée plus efficace et plus rentable [16].

- **Photolyse de H₂O₂**

Une voie d'amélioration de l'efficacité d'oxydation d'un traitement par photolyse consiste en l'ajout de peroxyde d'hydrogène au milieu (on parle alors souvent de photolyse combinée). En effet, il se produit alors une photolyse du peroxyde d'hydrogène, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles. Des longueurs d'ondes UV de 200 à 280 nm provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux $\cdot\text{OH}$ formés par photon absorbé [16]. Cette production efficace et rapide de radicaux $\cdot\text{OH}$ permet d'initier des mécanismes radicalaires. En revanche, le coefficient d'absorption molaire de H₂O₂ étant assez faible dans la région de l'UV (18,6 L mol⁻¹ cm⁻¹), il est donc nécessaire d'utiliser une forte concentration en peroxyde d'hydrogène pour provoquer l'oxydation efficace des polluants organiques. Ainsi, une augmentation de la concentration initiale en H₂O₂ et de l'intensité de la lumière UV conduit à un accroissement de la vitesse d'oxydation, car une concentration plus élevée en $\cdot\text{OH}$ est générée en solution. En revanche, pour des concentrations trop élevées en peroxyde d'hydrogène, il y a consommation des radicaux hydroxyles par le peroxyde d'hydrogène en excès [16]. Ce sont des procédés très utilisés car la vitesse de photolyse de H₂O₂ en $\cdot\text{OH}$ est optimale pour des longueurs d'ondes

comprises entre 210 et 230 nm. Enfin, si l'eau brute comporte des particules en suspension ou des composés colorés, un prétraitement sera nécessaire pour les éliminer avant la photolyse, sinon l'efficacité de celle-ci sera réduite. Par conséquent, d'un point de vue économique, il peut être plus avantageux dans certains cas de considérer le procédé UV/H₂O₂ comme une étape de prétraitement, dont la finalité est l'augmentation de la biodégradabilité en vue d'une biodégradation ultérieure [16].

- **Photo-Fenton Fe²⁺/H₂O₂/UV**

L'irradiation UV du système Fenton favorise la régénération du Fe²⁺ à partir de la photolyse du Fe³⁺. C'est pourquoi, dans certains cas, le système Fenton classique (Fe²⁺/H₂O₂) est mis en œuvre en présence de rayonnements UV. Plus souvent, le Fe²⁺ initial est remplacé par du Fe³⁺ en quantités catalytiques. Dans les conditions optimales de pH (aux alentours de 3), le fer ferrique s'hydrolyse pour donner principalement Fe(OH)²⁺. L'irradiation UV ($\lambda > 300$ nm) d'un tel système permet de générer *in situ* le Fe²⁺, qui réagit alors de suite avec le peroxyde d'hydrogène pour produire des radicaux hydroxyles, régénérant ainsi le Fe³⁺ dans le milieu. La vitesse de la photo-réduction de Fe³⁺ ainsi que la vitesse de production du radical $\cdot\text{OH}$ dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et du pH, car chaque espèce de fer ferrique ne présente pas la même photo réactivité. La production des $\cdot\text{OH}$ à la fois par la photolyse de Fe³⁺ et la réaction de Fenton augmente l'efficacité du procédé. Par contre, la contribution de la photolyse de H₂O₂ est négligeable [16], car le peroxyde d'hydrogène absorbe peu les rayonnements UV et visible. Le complexe Fe(OH)²⁺ est l'espèce la plus réactive en terme de production de radicaux hydroxyles [16]. La dégradation de la matière organique a lieu grâce aux radicaux hydroxyles produits *in situ* à la fois par photolyse de Fe³⁺ et par la réaction de Fenton. La réaction photochimique est l'étape dominante de ce système avec la génération de complexes hydroxoferriques produisant des ions ferreux et des radicaux libres supplémentaires pour dégrader la matière organique. L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend fortement du rapport des concentrations [H₂O₂]/[Fe²⁺] présent dans la solution, mais aussi du pH de cette dernière [16]. Le procédé photo-Fenton a déjà fait ses preuves dans la dégradation de substances biorécalcitrantes telles que les colorants et les pesticides [16].

1.2.5.2. Procédés électrochimiques

La technique électrochimique peut jouer un rôle important. En effet, l'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention de problèmes de pollution dans les

processus industriels de par son avantage de compatibilité environnementale liée à la nature même du réactant « l'électron » mis en jeu. En effet, contrairement aux réactions faisant intervenir des réactifs chimiques, le transfert d'électrons n'induit, dans la grande majorité des cas, aucune production de sous-produits, alors que les réactifs chimiques habituels mis en jeu entraînent bien souvent des traitements ultérieurs. Cependant, il est à noter que le recours à cette technique implique le transfert d'électrons au niveau d'une surface « l'électrode », ce qui nécessite, si l'on ne veut pas rencontrer trop rapidement de limitation cinétique, le recours au développement technologique du design des électrodes et de la cellule d'électrolyse. Bien que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peuvent être importants, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [16, 17]:

- l'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et solides et ce dans une large gamme de capacité de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants [16, 17] ;
- les procédés électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celles des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique [16, 17];
- l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

Les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique. Les principaux procédés étudiés pour le traitement des composés organiques récalcitrants sont [16,17] :

- les oxydations indirectes ;
- les oxydations directes.

I.2.6. Procédé Electro/ Fe^{2+} , Fe^{3+} /Peroxydisulfate

Ces dernières années un nouveau procédé dans lequel le procédé électrochimique (EC) à été couplé avec les ions ferreux (Fe^{2+}) et le peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) a été proposé pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Ce procédé peut être une technique très

prometteuse pour le traitement des polluants organiques réfractaires. Comme pour les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$), les radicaux sulfate ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) ont un potentiel redox élevé ($E^0 = 2.6$ V), qui peut oxyder les molécules organiques. De plus, les radicaux sulfates ont une demi-vie plus longue que les radicaux hydroxyles. Le radical $\text{SO}_4^{\bullet-}$, comme $\bullet\text{OH}$, réagit très rapidement avec les composés aromatiques. Néanmoins, $\text{SO}_4^{\bullet-}$ présente une plus grande sélectivité, celui-ci étant plus sensible à la nature des substituants [58]. D'après Neta *et al.* [58] et Steenken *et al.* [59], le radical sulfate réagit avec les cycles aromatiques principalement par transfert d'un électron pour produire le radical cation.

La source de production des radicaux sulfates est le peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$). Ce dernier présente une grande solubilité dans l'eau et une stabilité élevée à température ambiante. En général, le peroxydisulfate peut être activé par la chaleur [60-62], UV [60,63-64] ou des métaux de transition tels que Co^{2+} , Ag^+ , et Fe^{2+} [66]. Le Fe^{2+} a l'avantage d'être de bon marché, non toxique et efficace. Il été largement utilisé dans les procédés catalytiques d'oxydation [67]. Le réactif $\text{Fe}^{2+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ est similaire au réactif de fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$). Le peroxydisulfate peut être activé par le Fe^{2+} (Eq.I-1) et le mécanisme de dégradation est donné sur la figure I.1

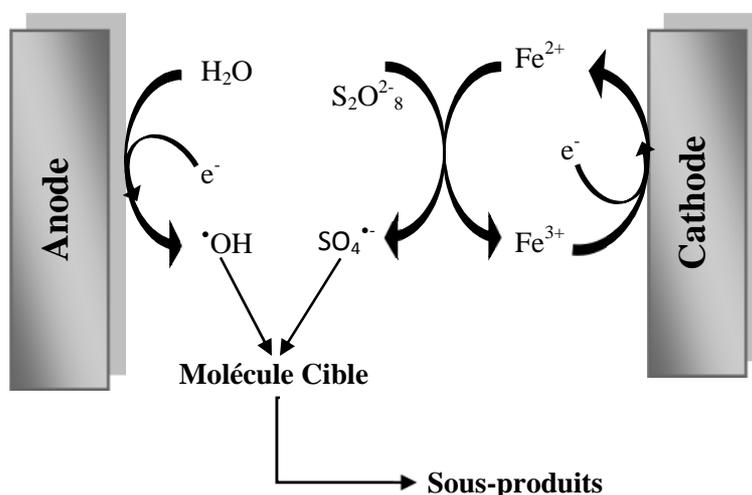
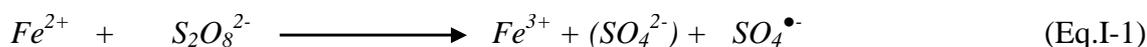


Figure I.1. Représentation schématique de la production des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) et hydroxyles (OH^{\bullet}) par le procédé Electro/ Fe^{3+} /Peroxydisulfate.

I.2.6.1. Modes d'action du radical sulfate

Comme le radical hydroxyle, le radical sulfate peut réagir de trois façons [68, 69] :

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

I.2.6.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electro/Fe²⁺ ou Fe³⁺/Peroxydisulfate

Le procédé d'oxydation électrochimique couplé au peroxydisulfate et Fe²⁺ ou Fe³⁺ fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres on distingue le pH de la solution, la concentration initiale en ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, la concentration initiale en PDS, la densité de courant appliqué et la concentration initiale en polluant [68-70].

I.2.6.2.1. Effet du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution a une importance cruciale dans le procédé électro/Fe²⁺ ou Fe³⁺/Peroxydisulfate. Heng et al. [69] et Wu et al. [70] rapportent que la plus grande efficacité du procédé EC/Fe²⁺ ou Fe³⁺/PDS est obtenue à pH = 3 avec des taux de dégradation de l'ordre de 76.5 % et de 77.1% pour le bisphénol A (BPA) et l'acide orange 7, respectivement. La diminution du taux de dégradation à pH supérieur à 3 est due à la précipitation des ions ferreux et ferriques.

Zhang et al. [71] ont suivi la dégradation d'un lixiviat de décharge par le procédé électro/Fe²⁺/PDS. Ces auteurs rapportent aussi que leur meilleur taux d'abattement en DCO est obtenu à pH = 3.

Les travaux de Hou et al. [72] sur la dégradation de la tétracycline par le procédé Fe₃O₄/PDS/Irradiation par ultrasons ont permis d'observer que le pH initial n'a aucune influence sur le taux de dégradation de la tétracycline.

I.2.6.2.2. Effet de la concentration initiale en catalyseur (Fe²⁺ et Fe³⁺)

Il a été montré dans de nombreuses études [67, 68], qu'une forte concentration en catalyseur (Fe²⁺ ou Fe³⁺) dans la solution est en faveur d'un meilleur taux de dégradation ou de minéralisation. L'effet de la concentration en Fe³⁺ sur le taux de dégradation du BPA a été étudié par Heng et al. [69] dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA de 0.22 mM, une concentration en PDS de 10 mM, une concentration en Na₂SO₄ de 50 mM, une densité de courant de 16.8 mA.cm⁻² et pour un pH de 3. Quant à la concentration en Fe³⁺, elle a été fixée à 1, 2 et 4 mM. Le taux de dégradation du BPA est de 48.6 %, 76.5 %, 99.4 %

respectivement. L'augmentation de la concentration de Fe^{3+} conduit à une plus grande régénération des ions Fe^{2+} et de ce fait, plus de radicaux sulfates libres seront disponibles pour dégrader le BPA disponibles.

La dégradation de l'acide chlofibrique par le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS a été effectuée par Heng et al. [73]. Le taux de dégradation de l'acide chlofibrique passe de 65.3% à 82% après 60 min de réaction, lorsque la concentration en Fe^{3+} passe de 0.25 à 1mM. Les auteurs ont attribué ça, aux quantités importantes de Fe^{2+} générées, donc plus de radicaux sulfates seront disponibles pour dégrader les molécules organiques. Les mêmes conclusions ont été tirées par Zhang et al. [71] ainsi que Hou et al. [72].

I.2.6.2.3. Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$)

Le peroxydisulfate (PDS) est la source des radicaux sulfates dans le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS. Pour évaluer l'effet de la concentration en PDS, Heng et al. [69] ont réalisé quatre expériences en faisant varier la concentration en PDS (1, 5, 10 et 20 mM) dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA fixée à 0.22mM, une concentration en Fe^{3+} de 2 mM, une concentration en Na_2SO_4 de 50 mM, un pH de 3 et une densité de courant fixée à 16.8 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Les résultats de ces essais ont montré que l'augmentation de la concentration en PDS de 1 à 10 mM, fait augmenter le taux de dégradation de BPA de 57.5% à 99.2%. Cependant, une augmentation de la concentration jusqu'à 20 mM, n'améliore pas le taux de dégradation enregistré avec une concentration de 10 mM.

Les résultats des travaux menés par Wu et al. [70] sur l'influence de la concentration initiale en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ sur la dégradation de l'acide orange 7 par le procédé EC/ Fe^{2+} /PDS, montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de l'acide orange. En effet, l'augmentation de la concentration initiale en $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ de 2 mM à 12 mM conduit à l'augmentation de l'efficacité de décoloration de 70.7 % à 96.5 %.

Hou et al. [72] ont étudié l'influence de la concentration initiale en PDS sur la dégradation de la tétracycline. Les valeurs testées en PDS sont : 20, 50, 100, 200 et 400 mM. L'efficacité de dégradation de la tétracycline augmente significativement quand on augmente la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ dans l'intervalle allant de 20 à 200 mM, cependant, quand la concentration en PDS a été augmentée au-delà de 200 mM, l'efficacité de dégradation diminue. L'excès en PDS engendre une production d'anions sulfates et non pas des radicaux sulfates, ce qui explique la diminution de l'efficacité quand la concentration en PDS a été fixée à 400 mM.

I.2.6.2.4. Effet de la densité du courant

L'effet de la densité du courant sur le taux de dégradation du BPA a été examiné par Heng et al. [69] dans l'intervalle délimité par 8.4 mA.cm^{-2} et 33.6 mA.cm^{-2} en passant par 16.8 mA.cm^{-2} . Les essais ont été effectués avec une solution à 0.22 mM de BPA, à pH 3, en présence de 2 mM de Fe^{3+} , une concentration en PDS de 10 mM et une concentration en Na_2SO_4 de 50 mM .

Les résultats montrent que le taux de dégradation augmente avec une augmentation de la densité du courant. En effet, pour des densités de courant de 8.4 mA.cm^{-2} , 16.8 mA.cm^{-2} , 33.6 mA.cm^{-2} , les taux de dégradation obtenus sont respectivement 63.2%, 84.2%, 98.4%. L'augmentation de la densité du courant conduit à une production rapide des ions ferreux, donc une décomposition du PDS pour générer des radicaux sulfates par une réaction de transfert d'électrons. Les mêmes conclusions ont été tirées par Wu et al. [70] qui ont étudié la dégradation de l'acide orange 7 par voie EC/ Fe^{2+} /PDS. De même, l'effet positif de l'augmentation de la densité du courant dans le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS a été démontré par Zhang et al. [71] et par Heng et al. [73].

I.2.7. Dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés combinés

L'augmentation du temps de traitement est synonyme d'augmentation de la consommation en réactifs et en énergie [16, 62]. Par exemple, dans le cas de l'électro-oxydation, l'efficacité coulombienne est largement dépendante du matériel d'électrode utilisée en raison de la forte compétition avec la formation d'oxygène justifiant dans certains cas difficilement la consommation en énergie et limitant ainsi l'application industrielle de ce type de procédé (électrochimique). De manière générale, le coût en énergie est le frein majeur pour le développement des traitements électrochimiques à l'échelle industrielle. Par exemple, l'utilisation des Procédés d'Oxydation Avancée pour le traitement d'effluents récalcitrants a récemment été estimée à $10\text{-}20 \text{ €}.\text{m}^{-3}$, alors qu'un couplage photo-Fenton solaire/procédé biologique à l'échelle industrielle a été estimée à $7 \text{ €}.\text{m}^{-3}$ [63]. Afin de minimiser les coûts opératoires tout en tentant d'assurer une minéralisation satisfaisante, et une eau de qualité répondant aux critères attendus, il est possible de coupler différents procédés comme en particulier les procédés physico-chimiques aux procédés biologiques. Généralement, les procédés physico-chimiques sont utilisés comme prétraitements et ont pour objectif d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent à traiter, ou en diminuer la toxicité, de telle sorte que celui-ci puisse ensuite être minéralisé par un traitement biologique [16, 62, 63]. Les tableaux (I.5 et I.6) présentent quelques exemples d'études portant sur la dégradation de

composés biorécalcitrants à l'aide d'un couplage procédé électrochimique/traitement biologique et photocatalyse-traitement biologique.

Tableau I.5. Exemples de couplages procédés électrochimiques/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Liu et al. [74]	Acétamipride	1000 mg/L	électro-oxydation sur Ti/BDD (20 mA/cm ² , 7 h)	Biofiltre à boues activées (25°C, pH=7)	Minéralisation 70,4% après prétraitement, 85,4 % après couplage, synergie du couplage.
Basha et al. [75]	Eau brute	DCO : 17 g/L	Oxydation sur Ti/Acier inoxydable (10 mA/cm ² /7 h)	Souches pures aérobies en batch (30°C, pH 7, 120 h)	Abattement DCO 79% après prétraitement, 80-86% après couplage.
Yahiaoui et al. [9]	Tétracycline	100 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Pb, PbO ₂ (13.8 mA/cm ² , 5 h, 40°C)	boues activées (25°C, pH 7, 3 h)	minéralisation 63,3% après prétraitement, 76% après couplage.
Khoufi et al. [76]	Eaux usées pressoirs à olives	DCO : 95 g/L	électro-Fenton (3.1 mA/cm ² /4 h)	Biofiltre anaérobie acclimaté	Abattement DCO 53% après prétraitement, 88.4% après couplage.
Babu et al. [77]	Effluent industrie textile	DCO : 8,1 g/L	Electro-oxydation Ti/RuO ₂ (20 mA.cm ⁻² , 5 h)	Souches pures aérobies (5 jours)	Abattement DCO 69.9% après prétraitement, 91.2% après couplage.
Yahiaoui et al. [78]	Colorant BY28	134 mg/L	électro-oxydation sur Pb/PbO ₂ (8.125 ≤ densité de courant ≤ 25 mA/cm ² , 50 ≤ T ≤ 60°C, 3 h)	Boues activées (0,5 g.L ⁻¹ , 30 jours)	Augmentation du rapport DBO ₅ /DCO de 0.076 à 0.30 après prétraitement, 93% de minéralisation après couplage.

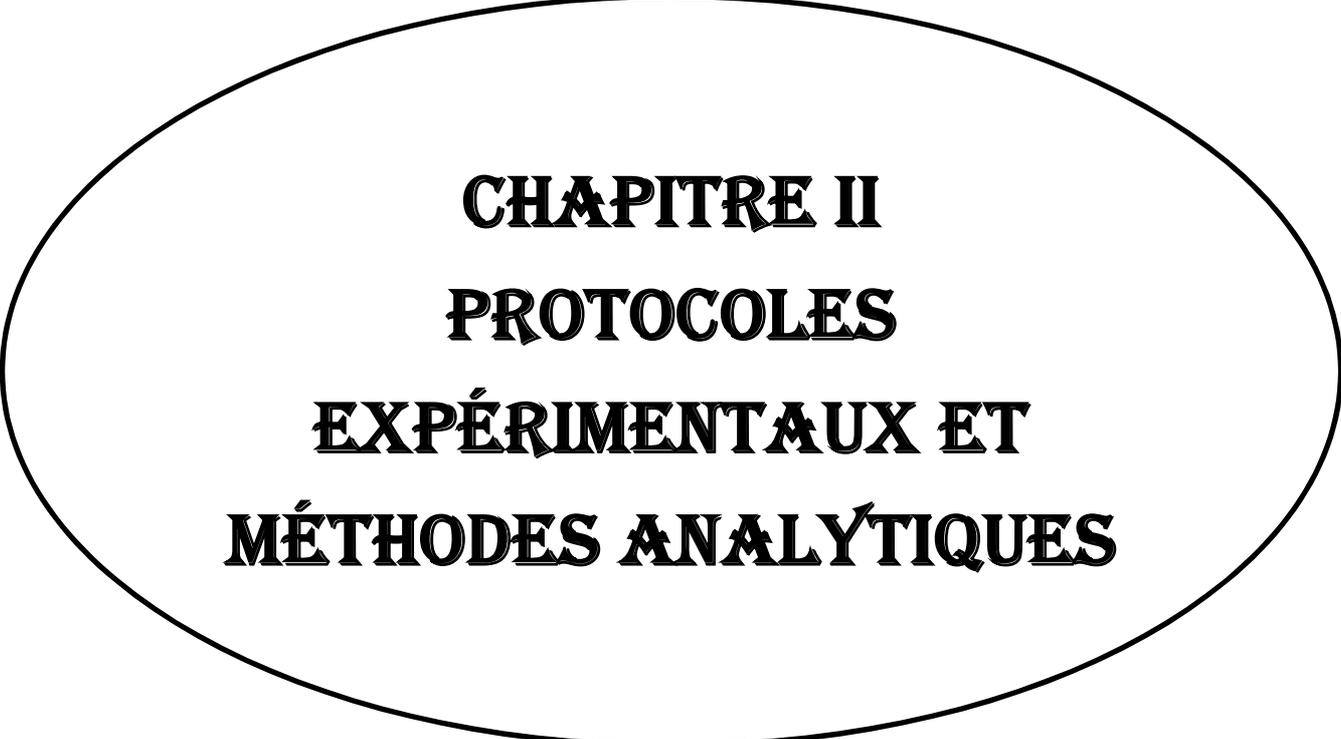
Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement électrochimique	Traitement biologique	Résultats
Yahiaoui et al. [79]	Mélange de Tétracycline Tylosine	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ($E = 2.4 \text{ V /ECS}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	72 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et al. [11]	Mélange de Colorants BY28 et Bleu de Méthylène	50 mg/L + 50 mg/L	électro-oxydation sur Pt/Carbone vitreux, ($E = 2.4 \text{ V/ECS}$ /6 h, 25 °C)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	78 % après couplage, synergie du couplage.
Yahiaoui et [80]	Bleu de Méthylène	134 mg/L	electro-oxydation sur Pt/PbO ₂ /ECS, (10.66 ≤densité de courant ≤ 25 mA/cm ² , 41 ≤ T ≤60°C, 3 h)	boues activées (25°C, pH 7, 30 jours)	Augmentation du rapport DBO5/DCO de 0.034 à 0.54, taux de minéralisation est de 92.03% après couplage
Moussavi et al. [81]	Formaldéhyde	8000 mg/L	Electro-Fenton (La cathode et l'anode utilisées lors de l'électrolyse sont deux plaques en fer, 8.5 mA/cm ² , 6min)	Boues activées (16 jours)	La réduction de 51% du COD initial après le prétraitement, élimination du COD restant par le traitement biologique.
Ferrag-Siagh et al [82]	Tétracycline	100 mg/L	Electro-Fenton sur feutre de carbone/ Pt, 300 mA, 2h à 4h)	Boues activées (21 jours)	Les taux de minéralisation après 2h et 4h de prétraitement étaient respectivement 46% et 72%. Après le couplage étaient de 68% et 86%.

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement	Traitement biologique	Résultats
Fontmorin et al. [83]	Acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4-D)		Oxydation électrochimique sur le feutre de graphite	Boues activées (7 jours)	Le prétraitement a diminué le COD de 29% et le traitement biologique de la solution électrolysée a réduit 49% du COD restant.
Fontmorin et al. [84]	Une solution commerciale herbicide, U46D (2,4-D)		Oxydation électrochimique sur acier inoxydable /feutre de graphite/ECS (E=1.6 V/ECS, 200 mA)	Boues activées aérobies (pH=7, 0.5g/L, 30°C, 14 jours)	Rendement d'élimination de 95,5%.

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement	Traitement biologique	Résultats
Mansour et al. [17]	Sulfaméthazine synthétique et un effluent industriel pharmaceutique	55.7 mg/L	Electro-Fenton sur le feutre de carbone/ Pt (500 mA, 18°C, 30 min pour la SMT et 100min pour l'effluent industriel pharmaceutique)	Boues activées (25°C, pH=7, 18 jours pour la SMT et 15 jours pour l'effluent industriel pharmaceutique)	Les taux de minéralisation du SMT et l'effluent industriel pharmaceutique obtenu par le processus combiné étaient respectivement 62.2 % et 81.4% dont 2.1%, 7.5% correspondent au prétraitement électro- Fenton et 61.4%, 79.9% au traitement biologique.
Belkheiri et al. [85]	Tétracycline	100 mg/L	Oxydation électrochimique sur Pt/ feutre de carbone recouvert par un dépôt électrolytique de nickel (25°C, 0.7 V/SCE)	Boues activéesaérobies (25°C, pH=7, 18 jours)	Un taux de minéralisation de 54% et une diminution globale du COT de 69% au cours du processus combiné.

Tableau I.6. Exemples de couplages procédés photocatalyse/traitements biologiques pour la dégradation de composés réfractaires.

Références	Composé (s) cible (s)	Concentration	Prétraitement	Traitement biologique	Résultats
Essam et al. [86]	Phenol p-nitrophenol	100 mg/L 50 mg/L	UV/TiO ₂	chlorella vulgariset boues activées ou Chlorella vulgariset consortium acclimaté de Alcaligenessp; et Arthrobactersp	dégradation totale de la matière organique après traitement biologique
Yahiat et al. [87]	Cyproconazole	0.085 mg /L	UV/TiO ₂	Pseudomonas fluorescens	taux de dégradation : 85.8% Taux de mineralization: 38.5%
Tanaka et Ichikawa [88]	,Sodium dodecyl sulfate Sodium dodecyl ,benzensulfonate Tetradecyl dimethyl benzyl ,ammonium Poly(oxyethylene)-p- nonyl phenyl ether	100 mg/L	UV/TiO ₂	Digestion anaérobie	faisabilité de couplage UV /TiO ₂ /traitement biologique
Yahiat et al. [89]	Tetracycline et Tylosin	100 mg/L	UV/TiO ₂	Boues activées	Dégradation totale de la tétracycline et de la tylosin après 4h et 20h respectivement les sous produit formés sont toxiques
Kenniche et al. [90]	jaune bezacryl 5GL 300%	20 mg/L	UV/TiO ₂	Boues activées	Abattement DCO 69,9% après prétraitement, 91,2% après couplage



CHAPITRE II
PROTOCOLES
EXPÉRIMENTAUX ET
MÉTHODES ANALYTIQUES

Chapitre II : Protocoles expérimentaux et méthodes analytiques

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

II.1. Réactifs chimiques

Les expériences menées dans le cadre de cette étude et dans diverses conditions ont nécessité les produits ci-dessous de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ci-après ont été préparées avec de l'eau distillée.

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

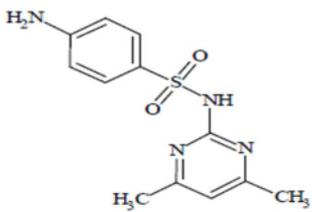
Produits	Formules	Fournisseurs
Sulfaméthazine, pureté 99%	$C_{12}H_{14}N_4O_2$	Alfa Aesar
Acide sulfurique, pureté 99%	H_2SO_4	BiochemChemopharma
Peroxydedisulfate, pureté 99%	$Na_2S_2O_8$	Sigma - Aldrich
Sulfate de sodium, pureté 99%	Na_2SO_4	BiochemChemopharma
Fer (III) sulfate, pureté 100%	$Fe_2(SO_4)_3$	BiochemChemopharma
Hydroxyde de sodium, pureté 98%	$NaOH$	BiochemChemopharma
Chlorure de calcium, pureté 96%	$CaCl_2$	BiochemChemopharma
Magnesium sulfate heptahydrate, pureté 99%,	$MgSO_4, H_2O$	BiochemChemopharma
Chlorure de fer(II) <u>dihydraté</u> , pureté 99%,	$FeCl_2, 2H_2O$	BiochemChemopharma
Chlorure d'ammonium, pureté 99.8%	NH_4Cl	BiochemChemopharma
Hydrogénophosphate de potassium, pureté 99.5%	K_2HPO_4	BiochemChemopharma
Acide Glutamique, pureté 99.5%	$C_5H_9NO_4$	Sigma - Aldrich
Glucose, pureté 99.5%	$C_6H_{12}O_6$	Sigma - Aldrich
N-Allylthiourea pureté 98%	$C_4H_8N_2S$	Sigma - Aldrich
Acetonitrile (HPLC grade)	CH_3CN	Fisher Scientific
Potassium dihydrogénophosphate pureté 99%	$Na_2HPO_4, 2H_2O$	Sigma - Aldrich

II.1.1. Sulfaméthazine

Au cours de ce travail, nous nous sommes intéressés à la dégradation de la sulfaméthazine (SMT); un antibiotique de la famille des sulfonamides hétérocycliques, qui est largement utilisée en médecine, et en application vétérinaire comme médicament antibactérien dans les préparations pharmaceutiques [11]. La Sulfaméthazine (SMT) utilisée dans cette étude a une

pureté de 99 % et elle a été fournie par Alfa Aesar. Sa masse molaire, sa structure chimique, sa solubilité dans l'eau et ces deux pKa sont regroupés dans le tableau (II.2) ci-dessous.

Tableau II.2. Caractéristiques de la sulfaméthazine

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

II.2. Dispositif expérimental

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

- d'une électrode en feutre de carbone comme anode (référence : Carbone Lorraine RVG 4000 – Mersen, 50 mm x 40 mm x 10 mm). Le feutre de carbone possède une densité de 0.088g/cm³, avec une teneur en carbone de 99.9% et une surface spécifique de 0.7 m².g⁻¹. L'électrode en feutre de carbone est présentée sur la figure II.2 ;
- d'une électrode en acier type 304L comme cathode dont les dimensions sont 50 mm x 40 mm x 1mm et sa composition est la suivante: 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 c'est du Fe ;
- Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant (Laboratory DC supply).

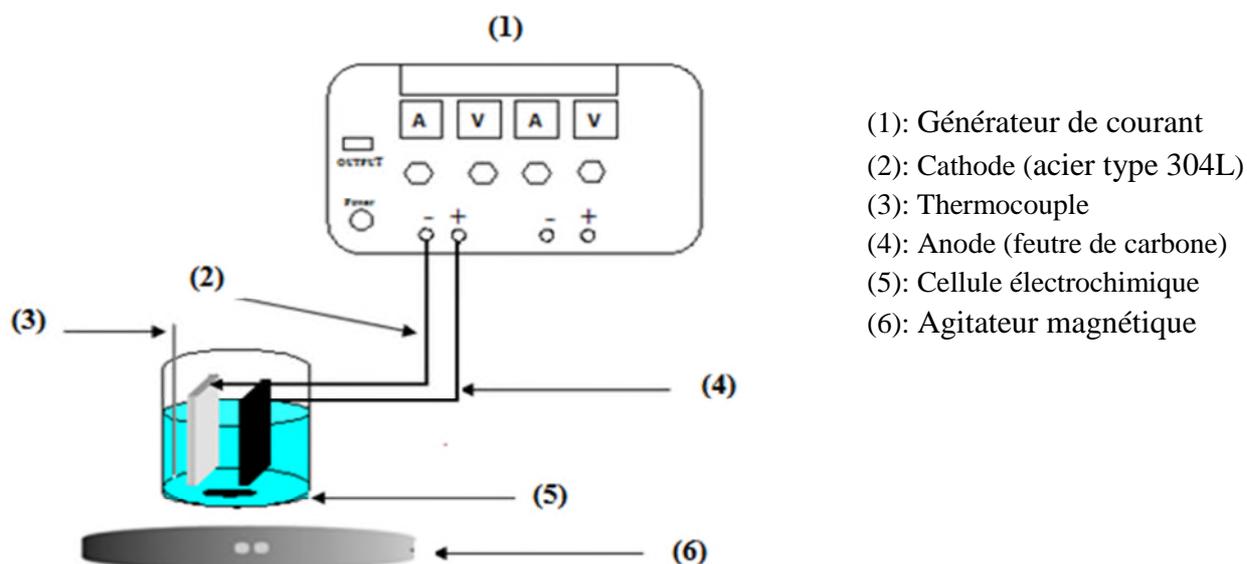


Figure II.1. Dispositif électrochimique.

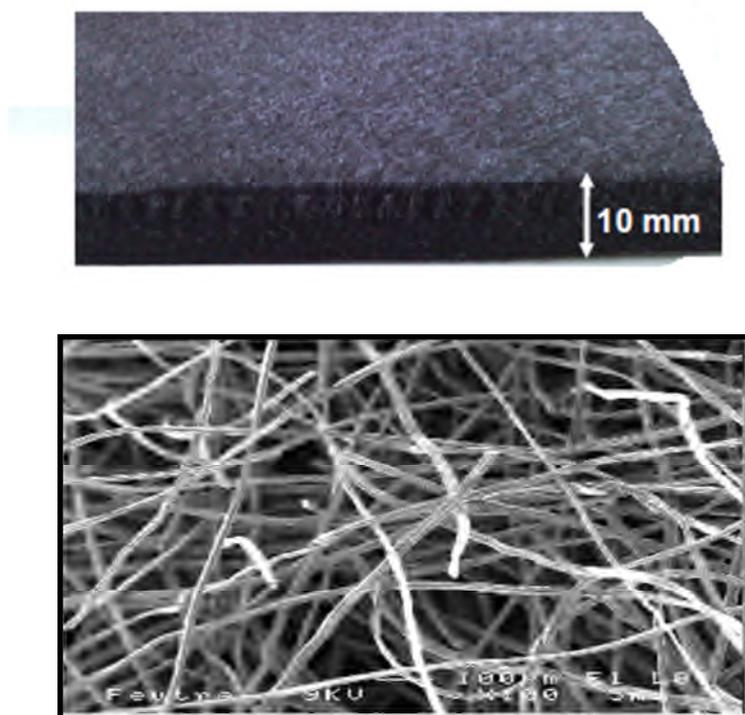


Figure II.2. Feutre de carbone et micrographie MEB du feutre de carbone.

II.3. Procédure expérimentale

- La solution synthétique de sulfaméthazine est préparée par dissolution de la SMT 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 , 96% de pureté minimum) et il est mesuré à l'aide d'un pH-mètre modèle DEVENIR INSTRUMENT UltraBASIC;
- La force ionique a été maintenue constante par ajout de 50 mM de Na_2SO_4 ;
- L'électrolyse a été effectuée dans une cellule électrochimique à un seul compartiment, de capacité maximale 600 ml, équipée de deux électrodes : une anode en feutre de carbone et une cathode en acier 304L qui sont disposées parallèlement ;
- Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant modèle Laboratory DC power supply ;
- Une solution de 500 mL de SMT 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 $T = 30^\circ C$. Lorsque la température de la solution électrolytique se stabilise à la valeur désirée, on applique le courant entre les deux électrodes ;
- Le suivi de la concentration résiduelle en SMT est effectué par CLHP sur des échantillons prélevés au niveau de la cellule électrochimique à l'aide d'une pipette graduée toutes les 5, 10, 20, 40, 60, 90 et 120 min.

II.4. Matériels relatifs au traitement biologique

II.4.1. Préparation des boues activées

Les boues activées que nous avons utilisées pour le traitement biologique proviennent de la station d'épuration locale (Sidi Ali L'Abhar-Bejaia) des eaux usées. Avant utilisation, les boues sont lavées à l'eau cinq à six fois puis centrifugées après chaque lavage afin d'éliminer toute source de matière organique et de nutriments autres que celles fournies par la suite durant la mesure de la DBO_5 et le traitement biologique. Après le lavage des boues, elles sont prêtes à l'expérimentation et sont alors, remises en suspension dans de l'eau distillée.

II.4.2. Condition de culture

Des milieux de culture biologique ont été préparés dans des Erlenmeyers de 250 mL, contenant 200 mL de solution électrolysée à l'avance. Des minéraux ont été ajoutés dans le milieu afin d'obtenir la composition suivante (mg/L): KH_2PO_4 , 43.8 ; $CaCl_2$, 27.5 ; $MgSO_4$.

7H₂O, 22.5 ; NH₄Cl, 2 ; FeCl₃. 6H₂O, 0.26. Un mélange d'oligo-éléments a été rajouté à toutes les solutions et le pH initial a été ajusté à 7.

Les boues activées ont été ajoutées afin d'avoir une concentration initiale de 0.5 g/L en matière sèche. Les cultures ont été placées à 25°C et agitées à 300 tr/min. Des échantillons de 5 mL ont été prélevés régulièrement durant le traitement biologique, filtrés en utilisant des filtres seringue (0.45 µm) et le taux d'abattement en DCO a été mesuré.

II.5. Méthodes d'analyse

II.5.1. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP)

II.5.1.1. Principe

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène très performante et présente un champs d'application très vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) ou 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.

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.

Le composé organique cible (sulfaméthazine) a été dosé par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse YOUNG LIN HPLC 9100 (Figure II.3). Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide d'un logiciel d'analyse YL-Clarity.



Figure II.3. Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP) avec détecteur UV/vis.

II.5.1.2. Analyse de l'antibiotique étudié (SMT)

L'évolution de la concentration de la sulfaméthazine lors du traitement par le procédé électro/ Fe^{3+} /PDS a été suivie par chromatographie liquide à haute performance, en utilisant un système YOUNG LIN HPLC 9100, équipé d'un détecteur UV/vis. Les échantillons sont filtrés avant l'analyse avec des filtres en fibre de verre 0.2 μm . (Mini Sart GF préfiltre verre). Des échantillons de 25 μL ont été injectés dans une colonne C18, (5 μm ; 4.6 \times 150 mm). L'éluant utilisé pour le dosage de la SMT est un mélange acétonitrile/eau ultra pure (35/65 v/v), délivré à un débit de 0.5 mL min⁻¹.

La détection a été effectuée à une longueur d'onde $\lambda=268$ 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 II.4).

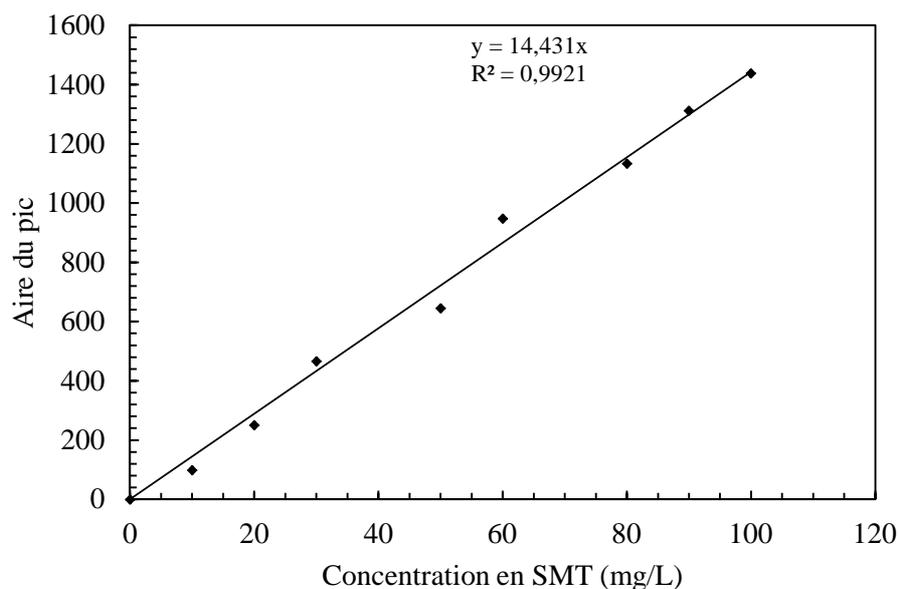


Figure II.4. Courbe d'étalonnage de la SMT obtenue par CLHP.

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

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

$$\text{Taux d'abattement en DCO (\%)} = \frac{(DCO_0 - DCO_t)}{DCO_0} \times 100 \quad (\text{Eq.II-1})$$

II.5.3. Mesure de la demande biologique en oxygène (DBO₅)

La demande biochimique en oxygène (DBO₅) 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 DBO₅ est utilisée comme base pour la détection de la matière organique biodégradable dans l'eau. Lorsqu'une solution est faiblement ou pas biodégradable, sa demande biochimique en oxygène ne varie pas, ou atteint une valeur qui est relativement faible. Dans notre étude, nous avons utilisé le système OxiTop (OXITOP IS6 ; WTW, Alès) (Figure II.5), 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 récipient clos dans des conditions d'agitation et de température constantes (20°C). Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par une solution d'hydroxyde de potassium contenue dans le réservoir de la bouteille. L'oxygène étant consommé par les bactéries et le CO_2 produit absorbé par KOH , il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Nos mesures ont été effectuées sur une durée de 5 jours.

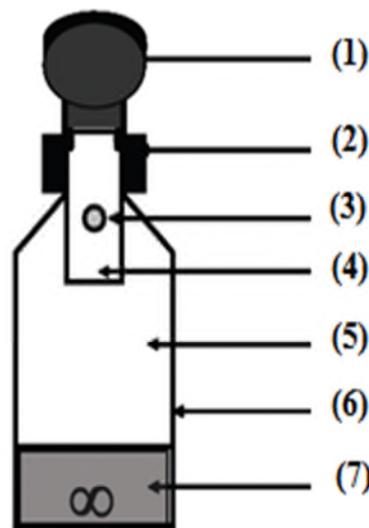


Figure II.5. Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO_5 par mesure manométrique (1: Tête de mesure, 2: Bouchon hermétique, 3: Trou d'échange de gaz, 4: Pastille de NaOH (piège à CO_2), 5: Source de O_2 , 6: Bouteille en verre, 7: Echantillon)

II.5.4. Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si notre solution en sulfaméthazine ainsi que les sous-produits formés après le prétraitement électrochimique ($\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$) sont biodégradables, le rapport DBO_5/DCO a été déterminé. Ce dernier nous renseigne sur la faisabilité du couplage au traitement biologique. Si le rapport DBO_5/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.

Conclusion

Ce chapitre a fait l'objet d'une présentation de la procédure expérimentale et des diverses techniques d'analyses utilisées au cours de cette étude.



CHAPITRE III
RÉSULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre III : Résultats et discussion

Le troisième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties : la première partie est consacrée à l'étude de la dégradation de la sulfaméthazine en appliquant les procédés PDS seul, $\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$ et $\text{Electro}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$. L'examen de l'influence des différents paramètres opératoires (courant appliqué, concentrations en ions Fe^{3+} , en PDS et en SMT) sur la cinétique de dégradation de la sulfaméthazine en vue de les optimiser. La seconde partie est consacrée à la faisabilité du couplage du procédé $\text{EC}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$ à un traitement biologique avec boues activées.

III.1. Etude comparative de la dégradation de la sulfaméthazine sous différents procédés

Avant d'entamer l'étude paramétrique, nous avons jugé utile d'effectuer une étude comparative relative à la dégradation de la sulfaméthazine par le PDS seul, le $\text{PDS}/\text{Fe}^{3+}$ et le $\text{EC}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$. Des expériences ont été réalisées dans les conditions suivantes: $[\text{SMT}]_0 = 0.36$ mM, $I = 1.6$ A, $[\text{Fe}^{3+}] = 2$ mM, $[\text{PDS}] = 10$ mM, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50$ mM, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 360$ rpm et un pH initial de 3. La figure III.1 présente les rapports $[\text{SMT}]_t/[\text{SMT}]_0$ en fonction du temps.

- **PDS seul** : Les expériences montrent que la variation du rapport $[\text{SMT}]_t/[\text{SMT}]_0$ est négligeable en raison du faible pouvoir oxydatif du $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ($E_0 = 2.01$ V) [67, 71].
- **$\text{PDS}/\text{Fe}^{3+}$** : La dégradation du SMT est également négligeable par le procédé $\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$ ce qui montre que les ions Fe^{3+} sont inefficaces pour activer le PDS afin générer des radicaux sulfates [67, 71].
- **$\text{EC}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$** : Le couplage du procédé électrochimique (EC) au $\text{Fe}^{3+}/\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ pour la dégradation de la SMT conduit à un taux de dégradation de 89 % au bout de 90 min de traitement. En effet, les ions Fe^{2+} qui sont régénérés en continu par l'équation (Eq. III-1) peuvent décomposer le PDS pour générer les radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$.



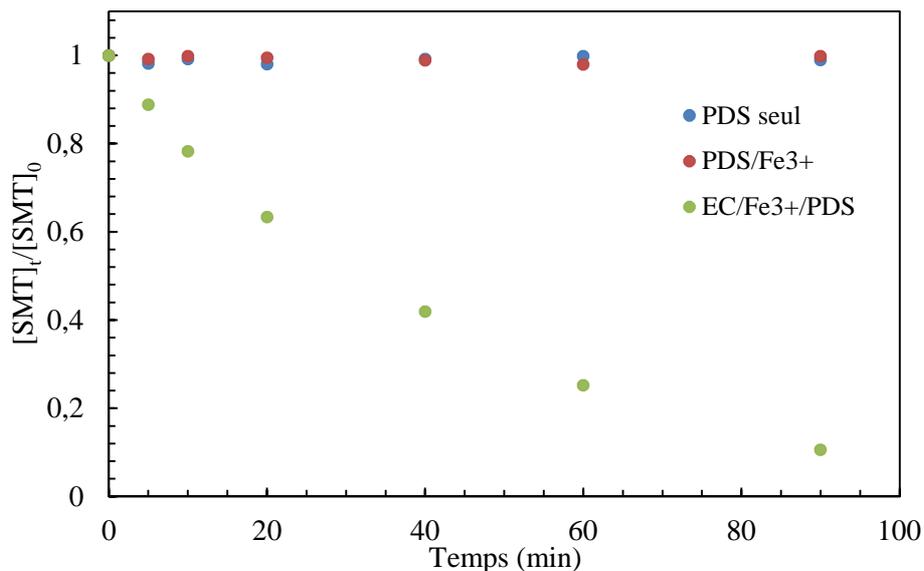


Figure III.1. Dégradation de la sulfaméthazine par différents procédés.
Conditions: $[SMT]_0 = 0.36$ mM, $I = 1.6$ A, $[Fe^{3+}] = 2$ mM, $[PDS] = 10$ mM,
 $[Na_2SO_4] = 50$ mM, $T = 30^\circ C$, $\omega = 360$ rpm, $pH = 3$.

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

III.2.1. Effet du courant

L'effet du courant sur la dégradation de la sulfaméthazine a été examiné. Le traitement a été effectué avec une solution à 0.36 mM en polluant, ajustée à un pH de 3, en présence de 1 mM en ions Fe^{3+} , de 10 mM en PDS, 50 mM en Na_2SO_4 , une température de $30^\circ C$ et la vitesse d'agitation est de 360 rpm. Comme on peut le voir sur la figure III. 2, La durée d'électrolyse nécessaire à la disparition complète de la SMT devient de plus en plus courte lorsque la valeur du courant appliqué est augmentée. L'augmentation de l'efficacité de dégradation de la SMT en fonction de l'augmentation du courant peut s'expliquer d'une part, par l'augmentation de la vitesse de régénération des ions ferreux selon l'équation (Eq.III.1) favorisant ainsi la production des radicaux sulfates (Eq. III.2) et d'autre part, par l'amélioration de la production de radicaux sulfates par une réaction de transfert d'électrons (Eq. III.3). Le même résultat a été rapporté par Mansour et al. [11]. Sur la base des résultats obtenus, un courant de 3 A a été choisi comme courant optimal dans cette étude.



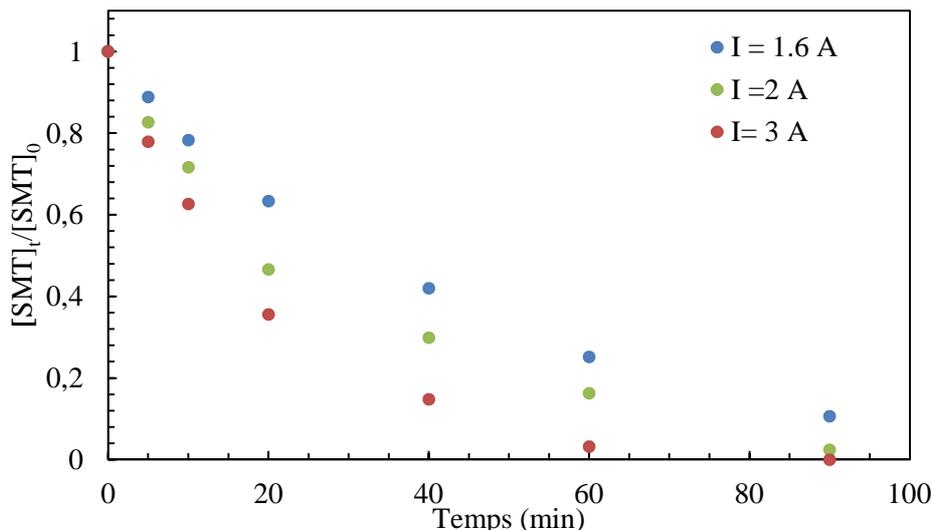
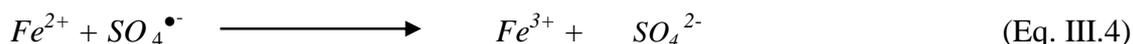


Figure III.2. Influence du courant pour la dégradation de la SMT.

Conditions: $[SMT]_0 = 0.36$ mM, $[PDS] = 10$ mM, $[Fe^{3+}] = 1$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, pH= 3, $T=30^\circ C$, $\omega = 360$ rpm.

III.2.2. Effet de la concentration initiale en ions Fe^{3+}

La concentration en Fe^{2+} ou Fe^{3+} est un autre paramètre important pour le procédé EC/ Fe^{2+} ou Fe^{3+} /PDS [72-76]. En effet, l'ion Fe^{2+} agit comme catalyseur, il permet la décomposition du PDS afin de former des radicaux sulfates (Eq. III.2). Pour déterminer l'effet de la concentration du catalyseur Fe^{3+} sur la dégradation de la SMT, trois expériences ont été effectuées. Des solutions de SMT de concentration initiale égale à 0.36 mM ont été traitées, à une température de 30 °C, à pH 3, une concentration en PDS de 10 mM, en Na_2SO_4 de 50 mM en et avec une intensité de courant fixée à 3 A en faisant varier la concentration initiale en Fe^{3+} entre 1 et 4 mM. D'après la figure III.3, l'efficacité d'élimination de la SMT par le procédé EC/ Fe^{3+} , $Fe^{2+}/S_2O_8^{2-}$ décroît de 85% à 70% après 60 min d'électrolyse lorsque la concentration de Fe^{2+} est passé de 1 à 4 mM. Ceci est dû à l'excès de Fe^{2+} qui peut consommer les radicaux sulfates via l'équation (Eq. III.4) [71, 91]. Il y a lieu de signaler qu'aucune augmentation du pH n'a été observée.



Par ailleurs, on remarque que l'efficacité de dégradation de la SMT n'est pas du tout améliorée lorsque la concentration en ions Fe^{3+} est augmentée de 1 à 2 mM. La concentration en ions ferreux de 1 mM a donc été choisie comme valeur optimale.

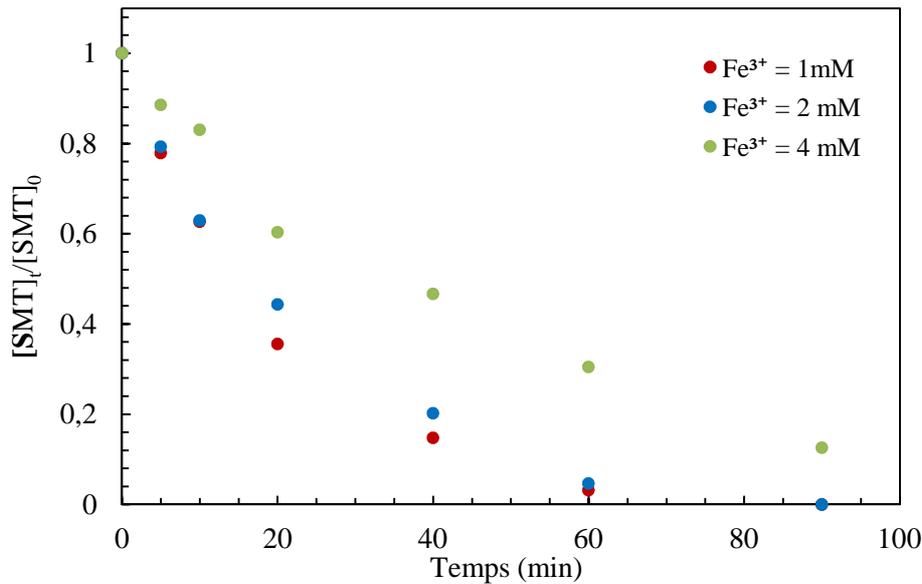


Figure III.3. Effet de la concentration initiale en ions Fe^{3+} sur la dégradation de la SMT.
 Conditions: $[\text{SMT}]_0 = 0.36 \text{ mM}$, $[\text{PDS}] = 10 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $I = 3 \text{ A}$, $\text{pH} = 3$,
 $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 360 \text{ rpm}$

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

Pour évaluer l'effet de la concentration en PDS, trois expériences ont été réalisées à 5, 10 et 20 mM en peroxydisulfate dans les conditions suivantes : $[\text{SMT}]_0 = 0.36 \text{ mM}$, $I = 3 \text{ A}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 360 \text{ rpm}$ et $\text{pH} = 3$. Les résultats présentés sur la figure III.4 indiquent que l'augmentation de la concentration en PDS de 5 à 10 mM engendre un effet négligeable sur le taux de dégradation de la SMT. Par contre, l'augmentation de la concentration en PDS de 10 à 20 mM diminue l'efficacité de la dégradation de la SMT de 97 % à 62 % après 60 min de traitement. Cet effet est probablement dû à la présence de PDS en excès dans la solution ce qui engendre une réaction secondaire entre les ions persulfates ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) et les radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\bullet-}$) selon l'équation (Eq.III.5). Les mêmes conclusions ont été tirées par Wu et al. [68] ainsi que Heng et al. [71].



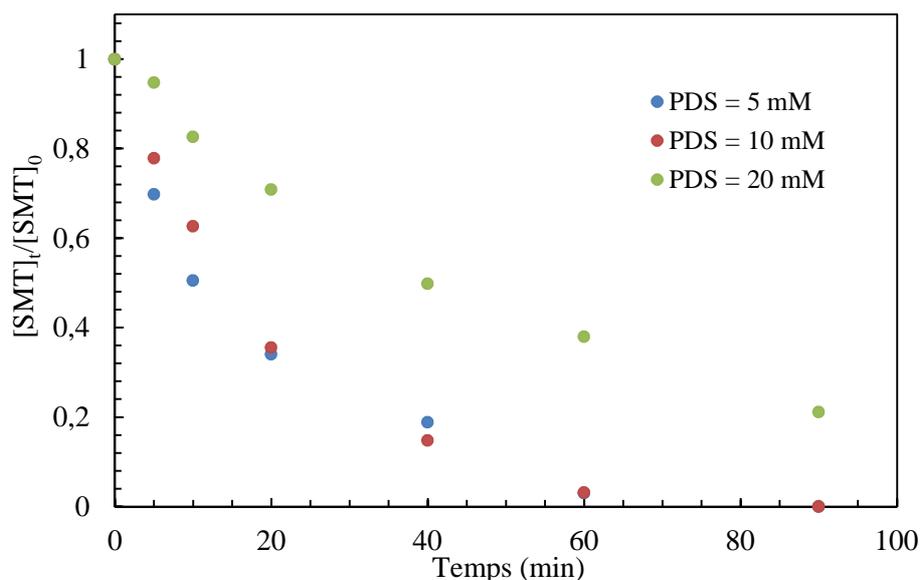


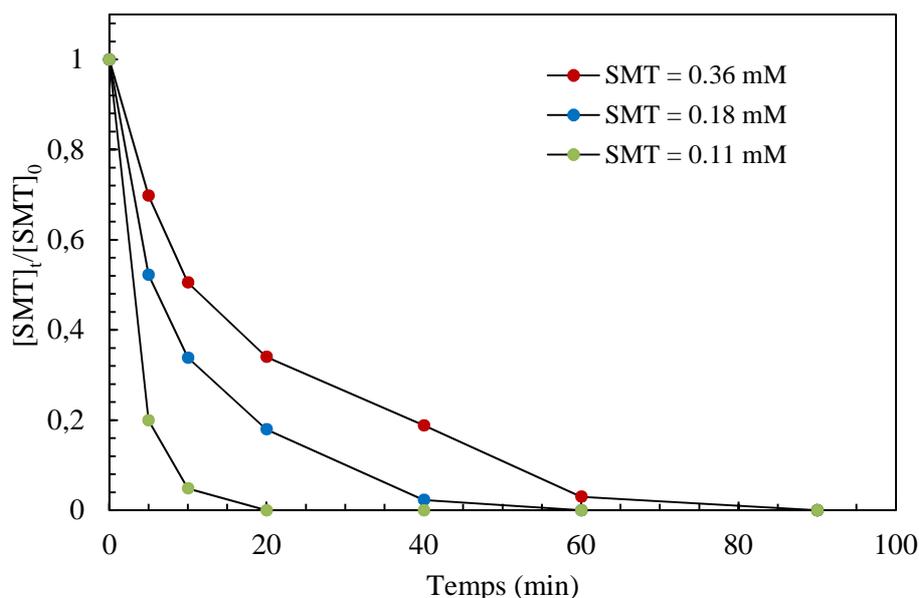
Figure III.4. Influence de la concentration en PDS sur la dégradation de la SMT. Conditions: $I = 3$ A, $[SMT]_0 = 0.36$ mM, $[Fe^{3+}] = 1$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, $T = 30^\circ C$, $pH = 3$, $\omega = 360$ rpm.

III.2.4. Effet de la concentration initiale en sulfaméthazine

Sous les conditions optimales signalées ci-dessus ($I = 3$ A, $[Fe^{3+}] = 1$ mM, PDS = 5 mM), nous avons suivi la dégradation de la SMT pour trois concentrations initiales en SMT à savoir : 0.36 mM, 0.18 mM et 0.11 mM. Les courbes de la figure III.5 montrent que la variation du taux de dégradation de la SMT, suit une décroissance exponentielle au cours du temps. De plus, on remarque que l'efficacité de dégradation est inversement proportionnelle à sa concentration initiale c'est-à-dire que lorsque la concentration initiale augmente de 0.11 à 0.36 mM, le taux de dégradation de la SMT diminue de 100 % à 66 % après 20 minutes d'électrolyse. Les courbes cinétiques obtenues en portant le $\ln[SMT]_0/[SMT]_t$ en fonction du temps pour différentes concentrations initiales en SMT montrent que la vitesse de dégradation de la SMT diminue avec l'augmentation de la concentration initiale (tableau III.1). En effet, l'augmentation de la concentration de la SMT accroît le nombre de molécules de SMT pour le même nombre de radicaux sulfates produits. Par conséquent, la quantité de radicaux n'est pas suffisante pour dégrader la forte concentration en composé cible, ce qui mène à une diminution de l'efficacité de traitement [11, 92]. Par ailleurs, les radicaux sulfates sont des espèces très réactives à durée de vie courte et qui ne s'accumulent pas dans le milieu réactionnel [11]. De ce fait, l'hypothèse de l'état quasi-stationnaire a été appliquée à la concentration en radicaux sulfates et la réaction d'oxydation de la SMT par les $SO_4^{\bullet-}$ a été assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

Tableau III.1. Constantes de vitesse apparentes (k_{app}) de dégradation à différentes concentrations initiales en SMT.

Concentration initiale en SMT (mM)	k_{app} (min^{-1})	R^2
0.11	0.31	$R^2 = 0.99$
0.18	0.09	$R^2 = 0.99$
0.36	0.05	$R^2 = 0.96$

**Figure III.5.** Influence de la concentration initiale en SMT sur sa dégradation.
Conditions: $I = 3$ A, $[PDS] = 5$ mM, $[Fe^{3+}] = 1$ mM, $[Na_2SO_4] = 50$ mM, $pH=3$,
 $T = 30^\circ\text{C}$, $\omega = 360$ rpm

III.3. Faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS au traitement biologique

III.3.1. Effet de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité

Afin de suivre l'évolution de la biodégradabilité des solutions de sulfaméthazine au cours du prétraitement par le procédé Electro/ Fe^{3+} /PDS, des mesures de DBO_5 ont été effectuées. Le rapport DBO_5/DCO est un indicateur de la biodégradabilité d'une solution. Ce rapport doit être supérieur ou égale à 0.4 pour considérer que les polluants sont facilement biodégradables [10-11, 74, 77-80]. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau (III-2) à partir desquels les conclusions suivantes ont été tirées :

- le rapport DBO_5/DCO de la SMT avant traitement pour 0.11, 0.18 et 0.36 mM sont 0.01, 0.018 et 0.00 respectivement, ce qui confirme leur non biodégradabilité et par conséquent, la nécessité d'un prétraitement avant de leur faire subir un traitement biologique ;

- le rapport DBO₅/DCO de la SMT augmente avec l'augmentation de la durée d'électrolyse quel que soit la concentration initiale en SMT ;
- Pour une concentration initiale de 0.11 mM, le rapport DBO₅/DCO passe de 0.01 initialement à 0.36 après 4h de traitement. Par contre, pour une concentration de 0.36 mM, le rapport DBO₅/DCO passe de 0 à 0.34 après 6h de traitement par le procédé Electro/Fe³⁺/PDS. Le rapport DBO₅/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 Electro/Fe³⁺/PDS ne sont pas totalement biodégradables.
- Pour une concentration initiale en SMT de 0.18 mM, le rapport DBO₅/DCO passe de 0.018 à 0.23 après 6h de traitement ce qui confirme la formation de sous-produits non biodégradables.

Tableau III.2. Evolution de la toxicité des sous-produits de la dégradation en fonction du temps.

	Concentration en SMT (mM)	Temps d'électrolyse (h)			
		0	3	4	6
DBO ₅ /DCO	0.11	0.010	0.27	0.36	/
DBO ₅ /DCO	0.18	0.018	0.13	0.15	0.23
DBO ₅ /DCO	0.36	0.00	0.17	0.29	0.34

III.3.2. Traitement biologique biodégradabilité

Pour qu'un couplage de procédés soit envisageable, il est nécessaire que la première étape (pré-traitement) soit en mesure de diminuer la toxicité du composé cible et d'augmenter la biodégradabilité de la solution de départ. D'autre part, une quantité minimum de source de carbone doit être présente en solution, afin de pouvoir servir de nutriment aux microorganismes. Pour cela, plusieurs paramètres doivent être vérifiés sur les solutions électrolysées avant d'entamer leur traitement biologique. Il s'agit de la biodégradabilité et/ou de la toxicité et du taux de minéralisation ou taux d'abattement en DCO, qui donnent une appréciation du pourcentage de matière organique encore présente dans l'effluent après électrolyse. Pour cela, le couplage des procédés EC/Fe³⁺/PDS au traitement biologique a été réalisé sur la solution de 0.36 mM en sulfaméthazine électrolysée durant 6h.

D'après la figure III.6, nous constatons que:

- Qu'un taux d'abattement en DCO de 52 % est enregistré au bout de deux jours de traitement biologique. Cette chute brutale en DCO est attribuée à l'adsorption des sous-produits formés sur les boues activées.
- Le taux d'abattement en DCO entre 2 jours et le 17^{ème} jour est constant (49%), ce qui confirme le caractère récalcitrant des sous-produits formés.

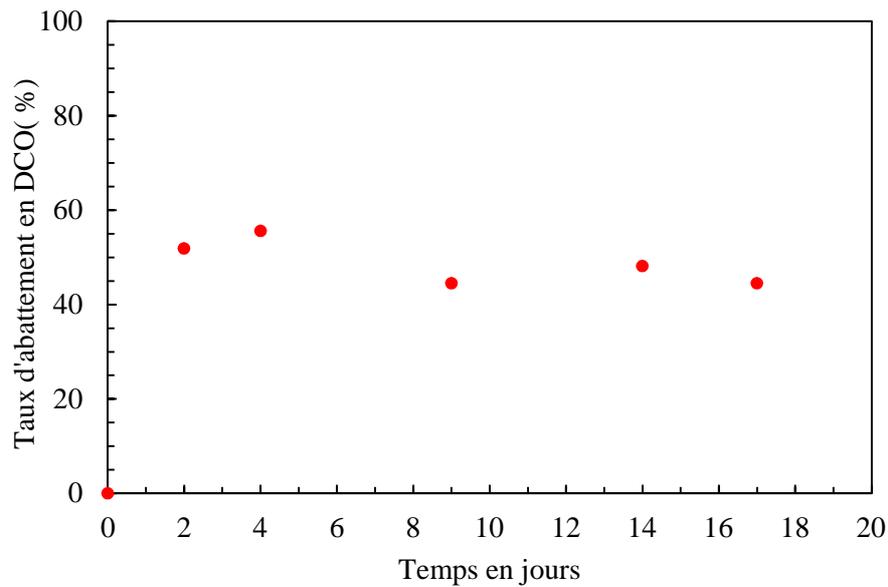
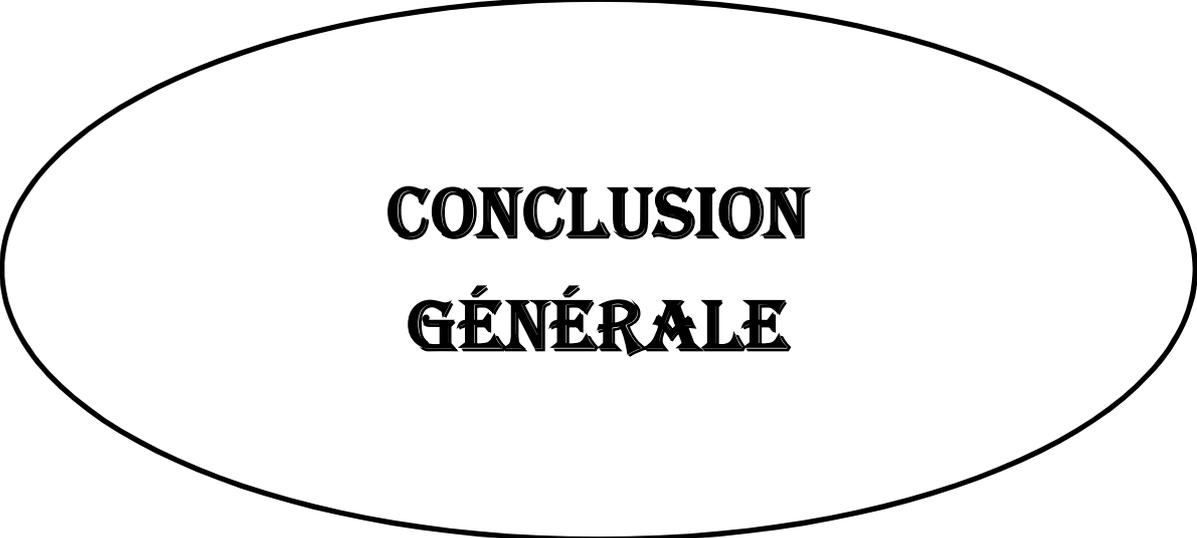


Figure III.6. Evolution de $[DCO]_t/[DCO]_0$ en fonction du temps de la solution 0.36 mM en SMT électrolysée durant 6 h lors du traitement biologique par boues activées.



**CONCLUSION
GÉNÉRALE**

Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'appliquer un procédé intégré couplant un procédé Electro/Fe³⁺/PDS et un procédé biologique au traitement des solutions aqueuses synthétiques chargées en sulfaméthazine. Cette technique est basée sur l'oxydation de la molécule cible par les radicaux sulfates suivie d'un traitement biologique en présence de boues activées.

Dans la première partie, nous avons étudié l'effet des différents paramètres expérimentaux qui peuvent avoir un effet accélérateur sur la dégradation du polluant (SMT) à savoir, le courant appliqué, la concentration initiale en ions ferreux, la concentration initiale en PDS et la concentration initiale en SMT. Les expériences que nous avons réalisées ont mis en évidence les points suivants :

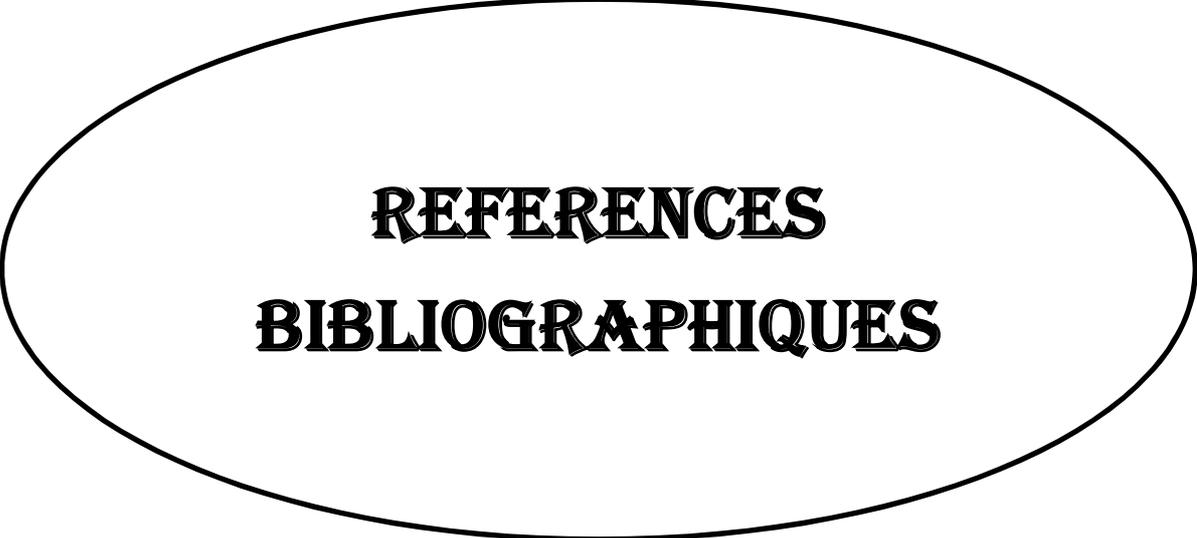
- L'étude comparative des différents procédés à savoir le PDS seul, le Fe³⁺/ PDS et le EC/ Fe³⁺/ PDS a mis en évidence l'efficacité de la combinaison du procédé Fe³⁺/ PDS à l'électrochimie pour la dégradation de la SMT;
- L'augmentation de l'intensité du courant de 1.6 A à 3 A engendre l'augmentation du taux de dégradation de la sulfaméthazine de 75 % à 97 % après 60 min d'électrolyse;
- L'efficacité d'élimination de la SMT décroît avec l'accroissement de la concentration initiale en Fe³⁺ et en PDS. Ce résultat est attribué à un excès de Fe²⁺ ou de PDS qui peuvent consommer les radicaux sulfates. Les meilleurs rendements de dégradation de la SMT sont obtenus avec une concentration initiale en Fe³⁺ et en PDS de 1 mM et 5 mM, respectivement ;
- La concentration initiale en polluant est inversement proportionnelle aux taux de dégradation. En effet, l'élévation de la concentration initiale en SMT de 0.11 à 0.36 mM, engendre une réduction du taux de dégradation et de la constante de vitesse apparente de 100% à 66 % et de 0.31 à 0.05 min⁻¹ respectivement, après 20 min d'électrolyse. Le taux d'abattement en DCO passe de 83% à 71% au bout de 3 h de traitement.

Des essais de biodégradation en présence de boues activées ont ensuite été réalisés. Ces essais ont été réalisés sur les solutions de 0.36, 0.18 et 0.11 mM en SMT électrolysées dans les

conditions optimales pendant 6h, 6h et 4h de traitement respectivement. Le prétraitement de la SMT par le procédé EC/Fe³⁺/ PDS permet d'augmenter le rapport DBO₅/DCO:

- de 0.010 initialement à 0.36 après 4h d'électrolyse de la solution à 0.11 mM en SMT;
- de 0.018 initialement à 0.23 après 6h d'électrolyse de la solution à 0.18 mM en SMT;
- de 0.0 initialement à 0.34 après 6h d'électrolyse de la solution à 0.36 mM en SMT;

Ce qui signifie que les sous-produits formés ne sont pas biodégradables.



REFERENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références Bibliographiques

- [1] L. Nasreddine, D. Parent-Massin. Food contamination by metals and pesticides in the European Union. Should we worry. *Toxicol. Lett.* 127, (2002), 29-41.
- [2] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno, et J. Frades. Treatment of Olive Oil Mill Wastewater by Fenton's Reagent. *J. Agric. Food Chem.*, 49, (2001)1873-1880.
- [3] C. A. Kan, G. A. L. Meijer. The risk of contamination of food with toxic substances present in animal feed. *Anim. Feed Sci. Technol.*, 133, (2007) 84-108.
- [4] W. F. Ritter. Pesticide contamination of ground water in the United States - A review. *J. Environ. Sci. Health Part B*, 25, (1990) 1-29.
- [5] D. L. Sedlak, A. W. Andren. Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environ. Sci. Technol.*, 25, (1991) 777-782.
- [6] D. W. Kolpin, J. E. Barbash, R. J. Gilliom. Occurrence of pesticides in shallow groundwater of the United States: Initial results from the National Water-Quality Assessment program. *Environ. Sci. Technol.*, 32, (1998) 558-566.
- [7] A. M. Fogarty, O. H. Tuovinen. Microbiological degradation of pesticides in yard waste composting. *Microbiol. Rev.*, 55, (1991), 225-233.
- [8] R. Lal. D. M. Saxena. Accumulation, metabolism, and effects of organochlorine insecticides on microorganisms. *Microbiol. Rev.*, 46, (1982) 95-127.
- [9] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221, (2013), 418-425.
- [10] A. Ozcan. Degradation of hazardous organic compounds by using electro-fenton technology. Other [cond-mat.other]. Université Paris-Est, 2010. English. <NNT : 2010PEST1084>. <tel-00601213>.
- [11] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Enhancement of the biodegradability of a mixture of dyes (Methylene Blue and Basic Yellow 28) using the electrochemical treatment on a glassy carbon electrode. *Desalination and Water Treatment.* (2015).
- [12] A. Kesraoui-Abdessalem. Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée. *Chimie.* Université Paris-Est; Université de Tunis El-Manar. Faculté des Sciences de Tunis (Tunisie), 2008. Français. <NNT : 2008PEST0228>. <tel-00470543>.
- [13] A. Rastogi, S.R. Al-Abed, D.D. Dionysiou, Sulfate radical-based ferrous peroxy monosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems, *Appl. Catal. B: Environ.* 85 (2009) 171-179.

- [14] P. Neta , V. Madhavan, H.Zemel, R.W.Fessenden. Formation of radical zwitterions from methoxylated benzoic acid. 1. One electron oxidation by thallium(2+) , silver (2+), and sulfate (1-) ions . *J.Phys. Chem* .81, (1977), 26-30.
- [15] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, université de Poitiers, France 2011.
- [16] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [17] 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).
- [18] H. Zazou. Dégradation de pesticides dans l'eau par les procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse doctorat, Université Paris-Est et Université Ibn Zohr, Faculté des Sciences, France, Maroc, 2015.
- [19] T. P. Knepper, F. Sacher, F. T. Lange, H. J. Brauch, F. Karrenbrock, O. Roerden, et K. Lindner. Detection of polar organic substances relevant for drinking water. *Waste Manag.*, 19, (1999), 77-99.
- [20] A. Lazartigues, M. Thomas, D. Banas, J. Brun-Bellut, C. Cren-Olivé, et C. Feidt. Accumulation and half-lives of 13 pesticides in muscle tissue of freshwater fishes through food exposure. *Chemosphere*, 91, (2013) 530-535.
- [21] T. Wang, Y. Wang, C. Liao, Y. Cai, et G. Jiang. Perspectives on the Inclusion of Perfluorooctane Sulfonate into the Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants1. *Environ. Sci. Technol.* 43, (2009), 5171-5175.
- [22] N. Gunningham et D. Sinclair. Policy instrument choice and diffuse source pollution. *J. Environ. Law*, 17, (2005), 51-81.
- [23] G. Moussavi, H. Hosseini, et A. Alahabadi. The investigation of diazinon pesticide removal from contaminated water by adsorption onto NH₄Cl-induced activated carbon. *Chem. Eng. J.*, 214, (2013) 172-179.
- [24] S. Ahmed, M. G. Rasul, R. Brown, et M. A. Hashib. Influence of parameters on the heterogeneous photocatalytic degradation of pesticides and phenolic contaminants in wastewater: A short review. *J. Environ. Manage.*, 92, (2011), 311-330.
- [25] W. Mulbry et P. C. Kearney. Degradation of pesticides by micro-organisms and the potential for genetic manipulation. *Crop Prot.*, 10, (1991), 334-346.
- [26] D. Gondar, R. López, J. Antelo, S. Fiol, et F. Arce. Effect of organic matter and pH on the adsorption of metalaxyl and penconazole by soils. *J. Hazard. Mater.*, 260, (2013), 627-633.
- [27] M. Schiavon, C. Perrin-Ganier, et J. Portal. La pollution de l'eau par les produits phytosanitaires : état et origine. *Agronomie*, 15, (1995) 157-170.

- [28] 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.
- [29] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*.65(2006) 725–759. doi:10.1016/j.chemosphere.2006.03.026.
- [30] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas, Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35 (2009) 803–814. doi:10.1016/j.envint.2008.10.008.
- [31] A.J. Watkinson, E.J. Murby, D.W. Kolpin, S.D. Costanzo, The occurrence of antibiotics in an urban watershed: From wastewater to drinking water, *Sci. Total Environ.* 407 (2009) 2711–2723. doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.11.059.
- [32] M.S. Diaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló, Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge, *TrAC Trends Anal. Chem.* 22 (2003) 340–351. doi: 10.1016/S0165-9936(03)00603-4.
- [33] T.B. Minh, H.W. Leung, I.H. Loi, W.H. Chan, M.K. So, J.Q. Mao, et al., Antibiotics in the Hong Kong metropolitan area: Ubiquitous distribution and fate in Victoria Harbour, *Mar. Pollut. Bull.* 58 (2009) 1052–1062. doi:10.1016/j.marpolbul.2009.02.004.
- [34] Q.-J. Yiruhan, Wang, C.-H. Mo, Y.-W. Li, P. Gao, Y.-P. Tai, et al., Determination of four fluoroquinolone antibiotics in tap water in Guangzhou and Macao, *Environ. Pollut.* 158 (2010) 2350–2358. doi: 10.1016/j.envpol.2010.03.019.
- [35] H. Chenin. Etude de la dégradation par voie photochimique de Polluant organique « orange g » en milieu aqueux homogène et hétérogène. Thèse doctorat, Université, Université Mentouri-Constantine, Algérie (2012).
- [36] 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.
- [37] 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+.
- [38] 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.
- [39] H. Ben Mansour, O. Boughzala, D. Dridi, D. Barillier, L. Chekir-Ghedira, R. Mosrati. Les colorants textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Revue des Sciences de l'Eau*, 24, (2011), 209-238.
- [40] H. Zollinger. Colour chemistry-synthesis, properties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publishers Inc., New York, NY, USA. (1987).
- [41] G.A. Umbuzeiro, H. Freeman, S.H. Warren, F. Kummrow et L.D. Claxton. Mutagenicity evaluation of the commercial product CI Disperse Blue 291 using different protocols of the Salmonella assay. *Food Chem. Toxicol.*, 43, (2005), 49-56.

- [42] Miller J.A. et E.C. Miller. The carcinogenicity of 3-methoxy-4-aminoazo-benzen and its N-methyl derivatives for extrahepatic tissues of the rat. *Cancer Res.*, 21, (1961), 1068-1074.
- [43] Y. Yahagi, M. Degawa, Y. Seino, T. Matsushima, M. Nagao, T. Sugimura et Y. Hashimoto. Mutagenicity of mutagenic azo dyes and their derivatives. *Cancer Lett*, 1, (1975), 91-96.
- [44] Z.A. Medvedev, H.M. Crowneet, M.N. Medvedeva. Age related variations of hepatocarcinogenic effect of azo dye (3'-MDAB) as linked to the level of hepatocyte polyploidization. *Mech. Ageing Develop.*, 46, (1988), 159-174.
- [45] T. , G. McMullan, R. Marchant et P. Nigam (2001). Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresour. Technol.*, 77, (2001), 247-255.
- [46] J.S. Taylor, E.P. Jacobs. *Water treatment membrane processes*. McGRAW HILL (Éditeur), Newyork, Ny, (1996), 238 p.
- [47] V. Calabro, G. Pantano, R. Kang, R. Molinari, E. Drioli. Experimental study on integrated membrane processes in the treatment of solutions simulating textile effluents. Energy and exergy analysis. *Desalination*, 78, (1990), 257-277.
- [48] B.Van der BRUGGEN, L. Lejon et C. Vandecasteele. Reuse, treatment and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes. *Environ. Sci. Technol.*, 37, (2003), 3733-3738.
- [49] C. Anselme, E.P. Jacobs. *Water treatment membrane processes*. McGraw Hill Mallevalle, New york, Ny, USA, (1996), 401-1087.
- [50] O.J. Hao, H. Kim et P.C. Chiang. Decolorization of wastewater. *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, 30, (2000), 449-505.
- [51] Raghavacharya C. Colour removal from industrial effluents – a comparative review of available technologies. *Chem. Eng. World*, 32, (1997), 53-54.
- [52] P.C. Vendevivere, R. Bianchi, W. Verstraete. Treatment and creuse from the textile wetprocessing industry: review of emerging technologies. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 72, (1998), 289-302.
- [53] E. Neyens, J. Baeyens, M. Weemaes, B. De Heyder, J, 2003. Pilot-scale peroxidation (H_2O_2) of ewage sludge. *Hazard. Mat*, 98, 91-106.
- [54] D. Chebli. *Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique*. Thèse de doctorat. Université Ferhat Abbas, Algérie 2012.
- [55] 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-Algerie, 2015.
- [56] Y. Fu, T. Viraraghavan, 2001. Fungal decolorization of dye wastewaters: a review. *Bioresour. Technol.*, 79, 251-262.

- [57] G. GMcMullan, C. Meehan, A. Conneely, N. Kirby, T. Robinson, P. Nigam, I.M. Banat, R. Marchant, W.F. Emyth, 2001. Microbial decolorization and degradation of the textile dyes. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 56, 81-87.
- [58] P.Neta, V.Madhavan, H. Zemel, R.W. Fessenden. Rate constants and mechanism of reaction of sulfate radical anion with aromatic compounds. *J. Amer. Chem. Soc.* 99, (1977), 163-164.
- [59] S. Steenken, P. O'Neill, D. Schulte-Frohlinde. Formation of radical zwitterions from methoxylated benzoic acids. 1. One electron oxidation by thallium (2+), silver(2+), and sulfate(1-) ions. *J. Phys. Chem.* 81, (1977), 26-30.
- [60] M.G. Antonioua, A.A. de la Cruzb, D.D. Dionysiou. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms. *Appl. Catal., B: Environ.* 96, (2010), 290-298.
- [61] V.C. Mora, J.A. Rosso, G.C.L. Roux, D.O. Mártire, M.C. Gonzalez. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants. *Chemosphere.* 75, (2009), 1405-1409.
- [62] K.C. Huang, Z.Q. Zhao, G.E. Hoag, A. Dahmani, P.A. Block. Degradation of volatil organic compounds with thermally activated persulfate oxidation. *Chemosphere.* 61, (2005), 551-560.
- [63] P.R. Shukla, S.B. Wang, H.M. Ang, M.O. Tadé. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light. *Sep. Purif. Technol.* 70, (2010), 338-344.
- [64] T.W. Chan, N.J.D. Graham, W. Chu. Degradation of iopromide by combined UV irradiation and peroxydisulfate. *J. Hazard. Mater.* 181, (2011), 508-513.
- [65] Y.T. , C.J. Liang, J.H. Chen. Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol. *Chemosphere.* 82, 1168-1172.
- [66] G.P. Anipsitakis, D.D. Dionysiou. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination. *Appl. Catal., B: Environ.* 54, (2004), 155-163.
- [67] J.Y. Zhao, Y.B. Zhang, X. Quan, S. Chen. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature. *Sep. Purif. Technol.* 71, (2010), 302-307.
- [68] H. Kadji, F. Khebbache. Étude cinétique de la dégradation de la sulfaméthazine par le procédé électro/Fe³⁺/peroxydisulfate 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.

- [69] L. Heng, J. Wu, H. Zhang. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep. Purif. Technol.* 117, (2013), 18-23.
- [70] J. Wu, H. Zhang, J. Qiu. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J. Hazard. Mater.* 216, (2012), 138-145.
- [71] H. Zhang, Z. Wang, C. Liu, Y. Guo, N. Shan, C. Meng, L. Sun. Removal of COD from landfill leachate by an electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *Chem. Eng. J.* 250, (2014) 76-82.
- [72] L. Hou, H. Zhang, X. Xue. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water. *Sep. Purif. Technol.* 84, (2012), 147-152.
- [73] L. Heng, J. Wu, H. Zhang. Degradation of clofibric acid in aqueous solution by an EC/Fe³⁺/PMS process. *Chem. Eng. J.* 244, (2014), 514-521.
- [74] L. Liu, G. Zhao, Y. Pang, Y. Lei, J. Gao, M. Liu. Integrated biological and electrochemical oxidation treatment for high toxicity pesticide pollutant. *Ind. Eng. Chem. Res.* 49, (2010), 5496-5503.
- [75] C.A. Basha, E. Chithra, N.K. Sripriyalakshmi. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.* 149, (2009), 25-34.
- [76] S. Khoufi, F. Aloui, S. Sayadi. Pilot scale hybrid process for olive mill wastewater treatment and reuse. *Chem. Eng. Process: Process Intensification.* 48, (2009), 643-650.
- [77] B.R. Babu. Treatment of Dye Effluent by Electrochemical and Biological Processes. *Open J. Safety Sci. Technol.* 01, (2011), 12-18.
- [78] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Combination of an electrochemical pre-treatment with a biological oxidation for the mineralization of nonbiodegradable organic dyes: basic yellow 28 dye. *Environ. Prog & Sustainable Energy.* 33, (2014), 1160-1169.
- [79] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane. Removal of a mixture of antibiotics (tetracycline-tylosin) from water based on direct anodic oxidation on a glassy carbon electrode coupled to activated sludge culture. *Environ. Technol.* 36, (2015) 1843-1853.
- [80] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, K. Madi, N. Benmehdi, F. Fourcade, A. Amrane. Electrochemistry Pre-Treatment Combined with Biological Treatment for the Degradation of Methylene Blue dye: Pb/PbO₂ electrode and Modeling-optimization through Central Composite Design. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013), 14743-14751.
- [81] G. Moussavi, A. Bagheri, A. Khavanin, The investigation of degradation and mineralization of high concentrations of formaldehyde in an electro-Fenton process combined with the biodegradation, *J. Hazard. Mater.* 237-238 (2012) 147-152. doi:10.1016/j.jhazmat.2012.08.022.
- [82] F. Ferrag-Siagh, F. Fourcade, I. Soutrel, H. Aït-Amar, H. Djelal, A. Amrane, Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton

- pretreatment and a biological process: Tetracycline degradation and mineralization, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 88 (2013) 1380–1386. doi:10.1002/jctb.3990.
- [83] J.-M. Fontmorin, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, S. Huguet, A. Amrane, Combined process for 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid treatment—Coupling of an electrochemical system with a biological treatment, *Biochem. Eng. J.* 70 (2013) 17–22. doi:10.1016/j.bej.2012.09.015.
- [84] J.-M. Fontmorin, J. Sigui_e, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, et al. Combined electrochemical treatment/biological process for the removal of a commercial herbi-cide solution, U46D. *Separation and Puri_cation Technology*, Elsevier, 2014, 132, pp.704-711. <10.1016/j.seppur.2014.06.024>. <hal-01063510>.
- [85] D. Belkheiri, F. Fourcade, F. Geneste, D. Floner, H. Aït-Amar, A. Amrane. Combined process for removal of tetracycline antibiotic - Coupling pre-treatment with a nickel-modified graphite felt electrode and a biological treatment. *International Biodeterioration& Biodegradation* 103 (2015) 147-153.
- [86] T. Essam, M. Aly Amin, O. El Tayeb, B. Mattiasson, B. Guieysse. Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO₂ photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment. *Water Res.* 41, (2007), 1697-1704.
- [87] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Photocatalysis as a pre-treatment prior to a biological degradation of cyproconazole. *Desalination* 281, (2011), 61-67.
- [88] S. Tanaka, T. Ichikawa. Effects of photolytic pretreatment on biodegradation and detoxification of surfactants in anaerobic digestion. *Water Science and Technology.* 28, (1993), 103-110.
- [89] S. Yahiat, F. Fourcade, S. Brosillon, A. Amrane. Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment-Case of tetracycline and tylosin. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 65, (2011).
- [90] L. Khenniche, L. Favier, A. Bouzaza, F. Fourcade, F. Aissani , A. Amrane, Photocatalytic degradation of bezacryl yellow in batch reactors – feasibility of the combination of photocatalysis and a biological treatment. *Environ. Technol.* 36, (2015), 1-10.
- [91] Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., Electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115 (1998), 285-294.
- [92] C. Flox, S. Ammar, C. Arias, E. Brillas, A.V. Vargas-Zavala, R. Abdelhedi, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo carmine in acidic aqueous medium, *Appl. Catal. B Environ.* 67 (2006) 93–104. doi:10.1016/j.apcatb.2006.04.020.

Résumé

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à la dégradation de la sulfaméthazine (SMT) par le procédé électrochimie/ Fe^{3+} /Peroxydisulfate (EC/ Fe^{3+} //PDS) en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier 304 L placées dans une cellule électrochimique à un seul compartiment. L'étude de l'influence des paramètres opératoires (intensité du courant, concentration initiale en ions Fe^{3+} , en PDS et en SMT) sur la cinétique de dégradation de la SMT par EC/ Fe^{3+} /PDS et de la faisabilité du couplage de ce procédé à un traitement biologique a permis de montrer que :

- Le taux de dégradation de la SMT augmente avec l'augmentation de l'intensité de courant et il est inversement proportionnelle à la concentration initiale en SMT;
- Le meilleur rendement de dégradation de la SMT est obtenu avec une concentration initiale en ions Fe^{3+} de 1 mM et une concentration en PDS de 5 mM;
- Le prétraitement de la SMT par le procédé EC/ Fe^{3+} / PDS permet d'augmenter le rapport DBO_5/DCO : i) de 0.010 initialement à 0.36 après 4h d'électrolyse de la solution à 0.11 mM en SMT; ii) de 0.018 initialement à 0.23 après 6h d'électrolyse de la solution à 0.18 mM en SMT; iii) de 0.0 initialement à 0.34 après 6h d'électrolyse de la solution à 0.36 mM en SMT.

Mots Clés: Antibiotiques, Sulfaméthazine, Peroxydisulfate, Electrochimie/ Fe^{3+} /PDS, Traitement biologique.

Abstract

The removal of sulfamethazine (SMT) by electro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate process combined to the biological treatment is reported in this study. Effect of current intensity, Fe^{3+} ions concentration, peroxydisulfate (PDS) concentration and initial sulfamethazine concentration were investigated. The results indicated that the removal efficiency of SMT increased with increasing current intensity and decreases with sulfamethazine initial concentration. This effect is attributed to the competition of SMT and electrogenerated intermediate compounds for the consumption of oxidizing $\text{SO}_4^{\bullet-}$ radicals. The SMT degradation efficiency was not improved significantly when the Fe^{3+} and PDS concentrations increased from 1 to 2 mM and from 5 to 10 mM, respectively. Above 2 mM Fe^{3+} and 10 mM PDS concentrations, a decrease of SMT degradation efficiency was observed. The optimal operating conditions were: 1 mM Fe^{3+} , 0.11 mM SMT, 5 mM PDS concentrations and 3 A current intensity.

The biodegradability of the solution after electro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate pre-treatment showed that BOD_5/COD ratio increased:

- from 0.010 initially to 0.36 after 4h of electrolysis of 0.11 mM of SMT solution;
- from 0.018 initially to 0.23 after 6h of electrolysis of 0.18 mM of SMT solution;
- from 0.0 initially to 0.34 after 6h of electrolysis of 0.36 mM of SMT solution.

Keywords: Antibiotics, Sulfamethazine, Electrochemical oxidation, Sulfate radicals, Ferric irons, Peroxydisulfate, Biological treatment.