

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجبالي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana
Faculté des Sciences et de la Technologie
Département des Sciences et de la Technologie



Mémoire de fin d'étude
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en chimie*
Spécialité: génie des procédés de l'environnement

Thème :

Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et minéralisation de l'Aténolol par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL de Médéa).

Devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------------------|---------------|
| - M ^r . O LARBI BOUAMRANE. | Président. |
| - M ^r . SAHMI ABDELAZIZ. | Encadreur. |
| - M ^r . OMEIRI SAID. | Co-Encadreur. |
| - M ^r . MOHAMED TRARI. | Examineur. |

Présenté par :

- M^{me} TERICHE SOUMIA.
- M^{elle} OUZANI MALIKA.

Année universitaire : 2018 / 2019

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

*A mon père, celui qui ne se lassait jamais pour
aménager tous ses efforts pour que je sois
quelqu'un dans la vie.*

*Pour lui, l'instruction est le socle fondamental
de ses enfants.*

*A ma mère, qui depuis ma naissance, n'a cessé de
me bercer de bons conseils et de me soutenir celle qui
me reconforte et m'encourage dans les moments les
plus difficiles de ma scolarité.*

Pour tous mes sœurs Chahinez, Fella, Tasnime Hibat Allah.

*Mes plus vifs remerciements à mon mari E.Nacer qui m'a
appuyée et encouragée tout au long de ce mémoire et
qui a toujours été présent à mes côtés.*

*A mon beau père et ma belle mère et mon beau
frère Madjid et mes belles sœurs Imen et Ikram*

A toute ma famille

A mes amis proches.

Soumia

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

A mes parents .Aucun hommage ne pourrait être à la hauteur de l'amour Dont ils ne cessent de me combler.

Que dieu leur procure bonne santé et longue vie.

A mon frère et mes sœurs ILYAS, DOUAA, SAFAA et la petite RYMA.

A toute ma famille, et mes amis.

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

malika

Remerciements

Tout d'abord, «nous remercions Dieu» qui nous a donné foi, volonté de continuer, et réaliser ce travail dans de bonnes conditions.

*À l'heure où nous apportons la touche finale à ce mémoire, nous tenons à remercier tout d'abord les personnes qui nous ont permis de réaliser ce mémoire : nos chaleureux remerciements à notre promoteurs : Monsieur **SAHMI Abdelaziz** et Monsieur **OMEIRI SAID** pour ses précieux conseils et orientations qu'il nous a prodigués tout au long de ce travail.*

*Nous tenons ainsi à remercier les membres de jury pour avoir accepté d'affecter un temps à ce modeste travail et d'attribuer des remarques et des corrections très intéressantes : Monsieur **O LARBI BOUAMRANE** pour avoir accepté honorer par sa présence comme président de notre jury. Monsieur **MOHAMED TRARI** pour avoir accepté d'examiner notre travail.*

Nos reconnaissances et gratitude envers tous les enseignants, les responsables et les agents de la Faculté des Sciences et de la Technologie le Département des Sciences et Technique à l'université de Khemis Miliana sans exceptions.

En fin nous tenons à exprimer, nos remerciements à toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Merci à tous et à toutes.

ملخص

تتطلب حماية البيئة ومشكلة تدهور المياه والتربة الملوثة استجابة سريعة من جميع انحاء العالم. غالبا ما يكون التلوث من اصل صناعي (رمي المخلفات الصناعية السائلة غير المعالجة في البيئة الطبيعية) وقد تحقق حديثا تقدم في معالجة المياه من خلال امكانية اكسة المركبات العضوية المعقدة. تعتمد هذه الطرق لى تكوين صيغ كيميائية شديدة التفاعل تعمل على تقسيم الجزيئات الاكثر تعقيدا الى جزيئات قابلة للتحلل بيولوجيا او مركبات معدنية مثل جزيئات ثنائي اكسيد الكربون و جزيئات الماء وتعرف بعمليات الاكسدة المتقدمة (ع أ م).

Résumé

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), Des progrès plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants. Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O. Il s'agit des Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

Les mots clé : composés organiques récalcitrants, Aténolol, Procédés d'Oxydation Avancée, Oxydation anodique, TiPt/Ti.

Abstract

The protection of the environment and the problem of the depollution of water and contaminated soil require a rapid response from all over the world. Pollution is often of industrial origin (discharge of untreated industrial effluents into the natural environment), More recent advances in water treatment have been made by the possibility of oxidation of recalcitrant organic compounds. These methods are based on the formation of highly reactive chemical entities that will break down the most recalcitrant molecules into biologically degradable molecules or mineral compounds such as CO₂ and H₂O. These are Advanced Oxidation Processes (AOP).

Key words: recalcitrant organic compounds, Advanced Oxidation Processes, Anodic oxidation, TiPt / Ti.

Table de Matière

INTRODUCTION GENERAL	01
CHAPITRE I : GENERALITE SUR LES REJETS PHARMACEUTIQUE	03
I.1. / Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement	04
I.1.2/ Surveillance des résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement	06
I.1.3/ Présence dans l'environnement à l'échelle mondiale	06
I.1.4/ Effets sur l'environnement	08
I.1.5/ État actuel des connaissances sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable	08
I.2/ Aténolol	09
I.2.1/ DÉFINITION	09
I.2.2/ CARACTÈRES	10
CHAPITRE II : Procédés d'oxydation avancée	11
II.1 .Définition	11
II.2 objectif	11
II.3.principe	11
a. les radicaux hydroxyles	13
b.les procédés régénèrent des radicaux OH[•]	15
b.1.Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)	15
b.2.Transfert d'électrons (oxydo-réduction)	16
c. Procédés photochimique homogène	16
c.1. Photolyse H₂O₂/UV	16
c.2.Procédé O₃/UV	18
c.3. Photo-peroxonation (O₃ / H₂O₂ / UV)	18
c.4. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂)	18
d.Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs	19
d.1. la photocatalyse	19
e.Oxydation anodique	21
: oxydation anodique directe	21
Oxydation anodique indirecte	22
CHAPITRE III : Matériels et Méthodes	23
III.1. Introduction	23
Dispositif expérimental	23
Prélèvement et analyse des échantillons	24
Le potentiel hydrogène (pH)	24
turbidité	24
III.6. Analyse par la spectrophotométrie UV-visible (marque thermo GENESYS 10uv)	24

Table de Matière

<i>II.7. Demande chimique en oxygène (DCO)</i>	<i>25</i>
<i>III.8. Mesure du COT</i>	<i>25</i>
<i>III.9. Demande biologique en oxygène DBO.....</i>	<i>26</i>
<i>III.10. Mesure des MES.....</i>	<i>26</i>
<i>CHAPITRE IV : Résultats et discussion.....</i>	<i>27</i>
<i>IV. introduction.....</i>	<i>27</i>
<i>Etude du choix du couple d'électrodes anode/cathode.....</i>	<i>27</i>
<i>Effet de la distance inter électrodes sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>29</i>
<i>Effet de l'intensité sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>31</i>
<i>IV.4.Effet de pH sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>33</i>
<i>IV.5.Effet de la concentration en polluants sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>34</i>
<i>IV.6Effet de la concentration de l'électrolyte sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>36</i>
<i>IV.7. l'effet de déférente concentration de Na₂SO₄.....</i>	<i>37</i>
<i>IV.8.l'effets de barbotage sur l'oxydation anodique.....</i>	<i>38</i>
<i>IV.9 : Application du procédé d'oxydation anodique sur un rejet réel.....</i>	<i>40</i>
<i>IV.10.Tests microbiologiques.....</i>	<i>41</i>
<i>CONCLUSION GENERAL.....</i>	<i>45</i>

Liste des Tableaux

Tableau I.1 Propriétés physique chimiques de l'Aténolol.....	10
Tableau II.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide.....	14
Tableau II.2 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituant lors de la substitution électrophile sur les aromatiques.....	16
Tableau IV.11 : Abattement de tous les paramètres de pollution du rejet réel après 90 mn d'électrolyse.....	40

Liste des figures

<i>Figure I.1 : voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement.....</i>	<i>05</i>
<i>Figure I.2 : Les produits pharmaceutiques sont trouvés dans les eaux de surface du monde entier.....</i>	<i>06</i>
<i>Figure II.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO.....</i>	<i>12</i>
<i>Figure II.2: Différents procédés d'oxydation avance.....</i>	<i>13</i>
<i>Figure III.1 : Installation expérimentale pour l'oxydation anodique de l'Aténolol. (A) Générateur de courant continu, (B) Agitateur magnétique, (C) réacteur agité.....</i>	<i>23</i>
<i>Figure IV.1 : Effet de la nature du matériau d'électrodes sur l'abattement de la DCO et l'EESC (d=1cm, i=0.3A, pH normal, [Na2SO4]= 3.5g/L, 150 rpm).....</i>	<i>28</i>
<i>Figure IV.2: Effet de la nature du matériau d'électrodes sur la dégradation de l'Aténolol (d=1cm, i=0.3A, pH normal, [Na2SO4]= 3.5g/L, 150 rpm).....</i>	<i>28</i>
<i>Figure IV.3 : Effet de la distance (1cm, 2cm et 3cm) sur l'abattement de la DCO et l'EESC (i=0.3A, pH normal, [Na2SO4]= 3.5g/L, 150 rpm).....</i>	<i>29</i>
<i>Figure IV.4: Effet de la distance inter électrodes sur la dégradation de l'Aténolol (i=0.3A, pH normal, [Na2SO4]= 3.5g/L, 150 rpm).....</i>	<i>30</i>
<i>IV.5: Effet de l'intensité de courant sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, pH normal, [Na2SO4]= 3.5g/L, 150 rpm).....</i>	<i>31</i>
<i>Figure IV.6: Effet de l'intensité de courant sur la dégradation de l'Aténolol (dis=1cm, pH normal).....</i>	<i>31</i>
<i>Figure IV.7: Effet pH sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i = 0.3 A).....</i>	<i>32</i>
<i>Figure IV.8: Effet pH sur la dégradation de l'Aténolol (dis=1cm, i=3A).....</i>	<i>33</i>
<i>Figure IV.9: Effet de la concentration initiale du polluants sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).....</i>	<i>34</i>

Liste des figures

<i>Figure IV.10: Effet de la concentration initiale du polluants sur la dégradation de l'Aténolol (dis =1cm, i=3A, pH=9).....</i>	35
<i>Figure IV.11: Effet de l'électrolyte sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).....</i>	36
<i>Figure IV.12: Effet de l'électrolyte sur la dégradation de l'Aténolol (dis =1cm, i=3A, pH=9).....</i>	36
<i>Figure IV.13: Effet de la concentration en électrolyte Na2SO4 sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).....</i>	37
<i>Figure IV.14: Effet de la concentration en électrolyte Na2SO4 sur la dégradation de l'Aténolol (dis =1cm, i=3A, pH=9).....</i>	38
<i>Figure IV.15: Effet de l'oxygène dissout sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).....</i>	39
<i>Figure IV.16: Effet de l'oxygène dissout la dégradation de l'Aténolol (dis =1cm, i=3A, pH=9).....</i>	39
<i>Figure IV.17: Effet de rejet réel sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).....</i>	40
<i>Figure IV.18: Effet de rejet réel sur la dégradation de l'Aténolol (dis =1cm, i=3A, pH=9)...</i>	41
<i>Figure IV.19 : cinétique de la minéralisation du rejet réel.....</i>	41
<i>Figure IV.20 : Evolution des différents paramètres de pollution du rejet réel après 90min du traitement (pH 9, 150 rpm, [Na2SO4]= 3.5 g/l, i= 0.3A).....</i>	42
<i>Figure IV.21 : mesure des matières en suspension (filtre avant et après).....</i>	42
<i>Figure IV.22 : La zone d'inhibition de (1) Escherichia coli et (2) Klesiella pneumoniae et (3) bacillus subtilis.....</i>	43

Liste des abréviations

<i>Abs</i>	<i>Absorption</i>
<i>CG-MS :</i>	<i>Chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse</i>
<i>CI :</i>	<i>Chromatographe ionique</i>
<i>COT :</i>	<i>Carbone organique totale</i>
<i>CT :</i>	<i>Carbone totale</i>
<i>DBO₅ :</i>	<i>Demande biologique en oxygène</i>
<i>DCO :</i>	<i>Demande chimique en oxygène</i>
<i>DSA :</i>	<i>Anode à dimensions stables</i>
<i>EESC :</i>	<i>Energie Electrique consommé</i>
<i>ESH:</i>	<i>Electrode standard à hydrogène</i>
<i>EPA:</i>	<i>Environnement protection agency «Agence américaine de protection de l'environnement»</i>
<i>Eq :</i>	<i>Equation</i>
<i>HPLC :</i>	<i>Chromatographe liquide à haute performance</i>
<i>I:</i>	<i>Courant appliqué (A)</i>
<i>Kabs :</i>	<i>Constante absolue</i>
<i>kapp :</i>	<i>Constante apparente</i>
<i>m :</i>	<i>Masse</i>
<i>MES:</i>	<i>Mesure des matières en suspension</i>
<i>n</i>	<i>Nombre d'atomes de carbone</i>
<i>OA :</i>	<i>Oxydation anodique</i>
<i>OMS :</i>	<i>Organisation mondiale de la santé</i>

POA :	<i>Procédé d'oxydation avancée</i>
PEOA:	<i>Procédés électrochimiques d'oxydation avancée</i>
pH :	<i>potentiel hydrogène</i>
POPs:	<i>polluants organiques persistants</i>
S :	<i>Substrat</i>
STEP:	<i>stations d'épuration des eaux usées</i>
t:	<i>Temps d'électrolyse (h)</i>
TiPt :	<i>Titane Platinée</i>
UV :	<i>Ultra-violet</i>
VUV:	<i>Vaccum Ultraviolet</i>
Vs:	<i>Volume de la solution</i>
W:	<i>Energie électrique (kW h)</i>
•:	<i>Radicaux hydroxyles adsorbés</i>

Introduction Général :

Le problème de la pollution de l'environnement et plus spécialement, celui de l'eau est devenu un sujet d'une cruciale importance à cause de sa raréfaction fortement ressentie, surtout dans les pays en voie de développement. L'homme est le principal responsable de la pollution du fait de l'extension croissante de l'agriculture, l'urbanisation et l'industrialisation [1].

Parmi les polluants organiques persistants (POPs), souvent peu ou non biodégradables, les produits pharmaceutiques constituent une des principales préoccupations environnementale de la communauté scientifique. Ces dernières décennies, plus de 80 molécules pharmaceutiques, ou leurs métabolites, ont été détectés dans les milieux aquatiques [2].

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 nanogrammes par litre à quelques centaines de microgrammes par litre ont parfois été observées.

Les risques potentiels dus à la présence de telles substances dans les eaux sont mal connus et l'effet cumulatif 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.

Concernant l'homme, la production d'eau potable à partir d'eaux polluées, pourrait constituer une voie d'exposition à de tels polluants. En matière de Santé Publique, une évaluation du devenir des composés pharmaceutiques au cours de la filière de traitement des Eaux est donc essentielle, notamment pour les professionnels de l'eau [3].

Le présent manuscrit est présenté de la façon suivante :

- ✓ Le premier chapitre est consacré à la synthèse bibliographique relative à la présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement ainsi que leurs risques potentiels associés à ces composés réfractaires.
- ✓ Le chapitre II représente quelques techniques d'élimination de composés organique présents dans les eaux ; les procédés d'oxydation avancée en général et l'oxydation anodique en particulier.
- ✓ Le chapitre III décrit l'ensemble des méthodes expérimentales adoptées, ainsi que le dispositif expérimental de dépollution et les techniques d'analyse effectuées.
- ✓ Le chapitre IV présente l'ensemble des résultats obtenus expérimentalement. Un intérêt particulier a été consacré à l'influence des paramètres opératoires sur l'efficacité du procédé d'oxydation anodique. Aussi, des tests de bio toxicité ont été réalisés afin de déterminer l'élimination de la toxicité.
- ✓ Nous terminons par une conclusion englobant les principaux résultats et les perspectives préconisées.

CHAPITRE I :

GENERALITE SUR LES REJETS PHARMACEUTIQUE.

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes. La contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques fait pour cela l'objet d'études de plus en plus nombreuses depuis une dizaine d'années [4].

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants [5].

Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent.

Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson [6].

Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures. . etc.), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations [7]. Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...) [8]. Les conséquences sanitaires de la

pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées [9].

La complexité du problème est par ailleurs aggravée par la très grande diversité de molécules utilisées, rejetés essentiellement par voie fécale ou urinaire. Les sources de dissémination sont nombreuses, à la fois diffuses (population générale traitée à domicile) et ponctuelles (industrie pharmaceutique, établissements de soins) [10].

Dans la majorité des cas, les résidus médicamenteux sont éliminés dans les réseaux d'eaux usées urbaines pour aboutir aux stations d'épuration des eaux usées (STEP) qui, par définition, ne sont pas conçues pour éliminer les médicaments, et dont l'efficacité est extrêmement variable, entre 0% pour certains composés et plus de 90% pour d'autres molécules.

Le Comité d'Organisation de Giens a pris conscience de ces enjeux et a inscrit ce thème méconnu au sein des Ateliers de Giens 2010, thème que nous avons eu le privilège de développer avec des représentants des Autorités, des industriels et des experts [11].

I.1/ Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement :

Après le passage dans le corps, les substances actives contenues dans les produits pharmaceutiques sont excrétées soit sous une forme active inchangée soit sous la forme d'une substance métabolisée. Les eaux d'égouts municipaux collectent toutes sortes de produits pharmaceutiques humains (et leurs métabolites) administrés dans les ménages, les hôpitaux et dans les soins aux personnes âgées.

Les médicaments non utilisés qui sont éliminés de façon inappropriée dans les éviers et les toilettes terminent eux aussi dans les eaux d'égouts municipaux.

Les installations conventionnelles de traitement des eaux d'égout, y compris les procédés par boues activées, n'éliminent pas complètement les produits pharmaceutiques des eaux usées: les taux d'élimination oscillent entre moins de 20 % et plus de 80 % pour certains produits pharmaceutiques. Ainsi, les résidus sont déversés dans les rivières, les lacs et les nappes souterraines aquifères [12].

De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants.

Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'élevage animal sont rejetés dans les sols dans lesquels le fumier est utilisé comme engrais. Avec le temps, les résidus de ces médicaments s'accumulent dans le sol ou s'écoulent dans les eaux souterraines ou dans les eaux de surface, ils peuvent également être assimilés par les plantes.

Les produits pharmaceutiques vétérinaires utilisés dans l'aquaculture pénètrent directement dans les eaux de surface. Au niveau de l'environnement, les réactions de transformation et de dégradation modifient la mobilité, la persistance et le devenir des résidus des produits pharmaceutiques [12].



Figure I.1 : voies d'émission principales des produits pharmaceutiques pour usage humain et vétérinaire pénétrant dans l'environnement. [12]

I.1.1./ Surveillance des résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement :

Des méthodes avancées sont nécessaires pour surveiller les produits pharmaceutiques dans différentes matrices environnementales (par ex. les eaux de surface, les eaux souterraines, les sols) à des concentrations pertinentes, dans certains cas de quelques nanogrammes par litre. L'équipement requis – telle qu'une chromatographie gazeuse ou une chromatographie liquide couplée à une spectrométrie de masse en tandem (GC-MS/MS or LC-MS/MS) – est relativement onéreux à la fois à acquérir et à maintenir. Tandis que des méthodes fiables ont été établies dans des laboratoires à travers le monde, il n'existe pour le moment aucun protocole analytique standardisé au niveau international pour les produits pharmaceutiques. Un tel protocole pourrait contribuer à garantir la qualité et la comparabilité des données [12].



Figure I.2 : Les produits pharmaceutiques sont trouvés dans les eaux de surface du monde entier [12].

I.1.2./ Présence dans l'environnement à l'échelle mondiale

Un nombre croissant d'études démontrent que les résidus de produits pharmaceutiques se retrouvent dans l'environnement à l'échelle mondiale. S'appuyant sur une analyse de plus de 1000 publications internationales, des résidus de produits pharmaceutiques ont été détectés dans 71 pays à travers le monde appartenant à tous les cinq groupes régionaux des Nations Unies (Nombre de produits pharmaceutiques détectés dans les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau du robinet et/ou l'eau potable.). Les produits pharmaceutiques ont principalement été détectés dans les eaux

de surface et les effluents d'eaux usées, mais ils ont également été décelés dans les eaux souterraines, le fumier et d'autres matrices environnementales. Plus de 600 substances pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) ont été décelées dans l'environnement. Ces substances appartiennent à une variété de groupes thérapeutiques :

- les antibiotiques,
- les analgésiques,
- les hypolipémiants,
- les bêtabloquants,
- les produits de contraste à usage radiologique, et
- les œstrogènes synthétiques.

Alors que la plupart des observations ont été publiées dans les pays industrialisés, les campagnes de surveillance sont de plus en plus menées dans les pays émergents et en voie de développement. Ces campagnes ont révélé l'envergure mondiale de la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Par exemple, le diclofénac, un anti-inflammatoire non stéroïdien, a été détecté dans l'environnement aquatique de plus de 50 pays à travers le monde, Un certain nombre de produits pharmaceutiques commercialisés dans le monde entier ont été détectés à la fois dans les pays industrialisés et les pays en voie de développement.

Les différences régionales au niveau des modèles de consommation médicale, de l'accès aux soins de santé et du traitement des eaux usées contribuent à expliquer les variations d'un pays à l'autre [12].

1.1.3./ Effets sur l'environnement :

Les produits pharmaceutiques sont des substances biologiquement actives qui affectent les mécanismes de contrôle des organismes vivants, par exemple en régulant le métabolisme, en influant sur l'équilibre hormonal ou en atténuant la transmission de signaux entre les cellules. Une fois rejetée dans l'environnement, cette activité biologique peut avoir un impact négatif sur la faune et la Flor (les « organismes non-ciblés ») et altérer la santé des écosystèmes. Cet effet peut se produire par l'intermédiaire de divers mécanismes, parmi lesquels certains ont été démontrés en laboratoire et dans le cadre d'observations de terrain [12].

1.1.4./ État actuel des connaissances sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable :

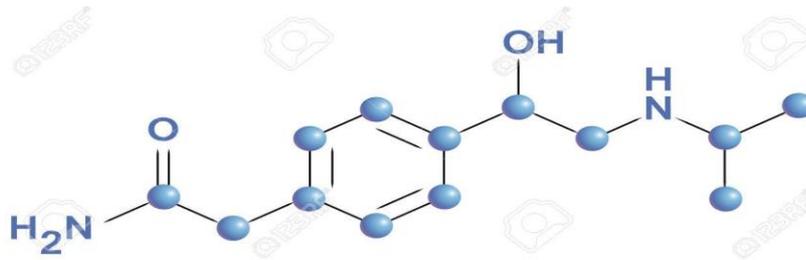
Les produits pharmaceutiques ont aussi été détectés dans l'eau potable à des concentrations de plusieurs ordres de grandeur en dessous des doses thérapeutiques minimales. Les marges de sécurité considérables pour les substances individuelles montrent que des effets défavorables sensibles sur la santé humaine sont très peu probables aux niveaux actuels d'exposition dans l'eau potable.

Cependant, au niveau local, la production de produits pharmaceutiques a conduit à des concentrations relativement élevées dans l'eau des puits qui est utilisée comme eau potable.

Les programmes de surveillance systématique sont rares et il existe peu d'études systématiques détaillées sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable. Ce manque de données représente un défi capital pour l'évaluation des risques potentiels sur la santé d'une faible exposition à long terme à des produits pharmaceutiques dans l'eau potable, en particulier pour les sous-populations vulnérables telles que les nourrissons et les malades chroniques.

En outre, la fréquence de détection des produits pharmaceutiques dans l'eau potable – même à des concentrations inférieures à ce qui est considéré comme nuisible – peut entraîner une perte de confiance dans la qualité générale de l'eau potable par le public. Le principe de précaution requiert des mesures destinées à minimiser la présence des produits pharmaceutiques dans l'eau potable [12].

1.2/ Aténolol :



Atenolol

1.2.1/ DÉFINITION :

L'Aténolol est une molécule de la classe des bêta-bloquants, utilisée pour traiter l'hypertension artérielle, l'angine de poitrine ou l'infarctus du myocarde. Introduit en 1976, il a été développé pour remplacer le propranolol dans le traitement de l'hypertension.

L'Aténolol contient au minimum 99,0 pour cent et au maximum l'équivalent de 101,0 pour cent de 2-[4-[(2*RS*)-2-hydroxy-3-[(1-méthyléthyl) amino]propoxy] phényl] acétamide, calculé par rapport à la substance desséchée [13].

I.2.2/ CARACTÈRES :

Poudre blanche ou sensiblement blanche, assez soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, peu soluble dans le chlorure de méthylène [13]. avec une limite de toxicité est de l'ordre n g/l , car meme a l'état de trace le cumul la molécule représente un danger pour la santé ainsi que pour l'environnement causé par la forte réactivité de cette dernière.

Tableau I.2.2 Propriétés physico-chimiques de l'Aténolol [13].

Formule brute	C₁₄H₂₂N₂O₂
Masse Molaire	266,3361 ± 0,014 g/mol C 63.13%, H 8.33%, N 10.52%, O 18.02%
T° fusion	147 °C
Classe thérapeutique	Béta-bloquant
La limite de solubilité	26,5 g/l à 37 °C
Absorption maximum: uv max (methanol):	225, 275, 283 nm
pKa	9.6

CHAPITRE II:

Procédés d'oxydation avancée.

II.1.Définition :

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été réalisés par la possibilité de l'oxydation des composés organiques récalcitrants. Ces méthodes basées sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO₂ et H₂O [14].

II.2.objectif :

Le but est de traiter des eaux usées, pour diverses applications, en grande échelle, dans le traitement des eaux souterraines et de surface, l'assainissement des sols, le conditionnement des boues des stations d'épuration [15], la production d'eau ultra-pure, le traitement des composés organiques volatiles et le contrôle des odeurs. Ces procédés permettent la désinfection ou la stérilisation des bactéries, virus et autres microorganismes [16].

II.3.principe :

Les POA peuvent être utilisés seuls ou couplés avec d'autres procédés physico-chimiques ou biologiques. Ainsi, ils peuvent être utilisés en étape de prétraitement pour décomposer des molécules initialement persistantes en des produits plus facilement biodégradables suivis par un traitement biologique. (Cas du Betteraz-Pruntrut, station d'eau potable en Suisse, utilise le procédé ADOX[®] : (ozone et peroxyde d'Hydrogène) [16].

Un autre aspect concernant les opportunités d'applications des POA: seuls des rejets avec des valeurs de la DCO inférieures à 5,0 g/l peuvent être traités par ces techniques, car des grandes valeurs de DCO nécessitent la consommation d'importantes quantités de réactifs. C'est pourquoi les eaux usées avec de grandes masses polluantes peuvent être plus efficacement traitées par oxydation humide ou incinération comme le montre [16] (**Figure II.1**).

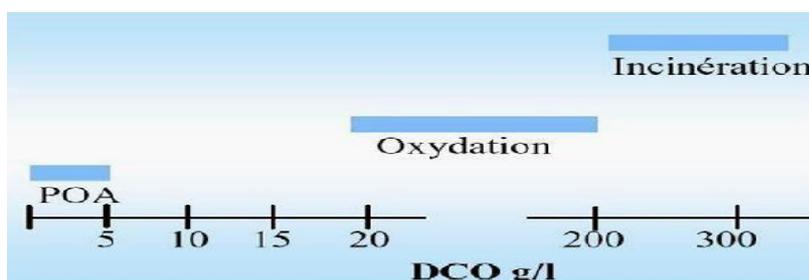


Figure II.1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [13].

Les POA sont généralement utilisés pour des raisons suivantes:

- ✓ Décolorer les eaux résiduaires (cas des eaux d'origine industrielle),
- ✓ Oxyder des composés minéraux toxiques (cas des eaux d'origine industrielle),
- ✓ Oxyder avant le traitement biologique, les composés toxiques ou inhibiteurs pour les micro-organismes,
- ✓ Augmenter la biodégradabilité de la pollution organique (augmentation du rapport DBO_5/DCO),
- ✓ Oxyder totalement la pollution organique en CO_2 dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (de l'ordre de plusieurs grammes/l). Dans ce cas, cependant le coût est souvent rédhibitoire. [17]

Les POA comprennent une grande variété de méthodes (**Figure II.2**): (1) POA basés sur l'ozonation (i.e., O_3 , O_3/UV , O_3/H_2O_2 , $O_3/H_2O_2/UV$), (2) POA basés sur la photolyse de H_2O_2 (i.e. photochimie assistée, UV/H_2O_2), (3) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO_2/UV), (4) POA basés sur irradiation sous vide et sonochimie (ultrasons), (5) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e., F^{2+}/H_2O_2 , $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$, $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$), et (6) POA basés sur l'électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton) [18].

Comme les radicaux hydroxyles sont des espèces très réactives et instables, ils doivent être produits de façon continue au moyen de plusieurs réactions: chimiques, photochimiques, biologiques ou électrochimiques [19]. Une classification des principaux procédés de production de ces radicaux est donnée sur la **Figure II.2** [20].

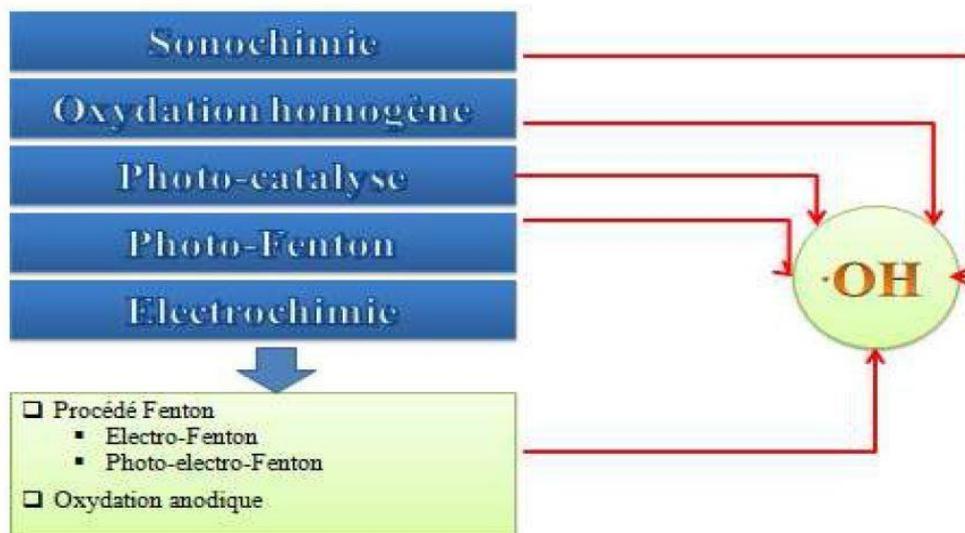


Figure II.2: Différents procédés d'oxydation avancée [18]

Ces procédés sont appelés à des espèces radicalaires très réactives, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) à température ambiante [21].

a. les radicaux hydroxyles :

Le radical $\cdot\text{OH}$ est une espèce très réactive, et dont le pouvoir oxydant est le plus élevé (**Tableau II.1**) [20]. ($E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$) après celui du fluor. C'est pourquoi l'oxydation par ce radical a été l'objet essentiel de cette technologie et d'oxydation avancée [20]. En milieu alcalin fort, les radicaux $\cdot\text{OH}$ existent sous leur forme conjuguée: le radical anion oxygène $\text{O}^{\cdot-}$ ($\text{pK}_a = 11,9$) [22]. Réagissant plus lentement par attaque nucléophile [23]. Pour les pH acides (proche de 3) qui sont utilisés dans cette étude, c'est la forme acide qui prédomine et qui réagit sur la matière organique par attaque électrophile [20].

Le **Tableau II.1** résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux. Selon ces valeurs, le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor $E^\circ = 3.05 \text{ V/ESH}$ à 25°C [24]. Il possède le pouvoir oxydant le plus élevé parmi ceux basés sur l'oxygène ($E^\circ = 2,7 \text{ V/ESH}$).

Tableau II.1 : Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau en milieu acide [25,26]

Oxydant	Réaction	Potentiel d'oxydation (V/ESH)*	Equation
$\cdot\text{OH}$ (Radical hydroxyle)	$\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	2,8	(1.1)
O_3 (Ozone)	$\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	2,07	(1.2)
H_2O_2 (Peroxyde d'hydrogène)	$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,77	(1.3)
$\cdot\text{HO}_2$ (Hydroperoxyde)	$\text{HO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1,70	(1.4)
MnO_4^- (Ion permanganate)	$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1,67	(1.5)
ClO_2 (Dioxyde de chlore)	$\text{ClO}_2 + \text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{O}_2$	1,50	(1.6)
Cl_2 (Chlore)	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1,36	(1.7)
O_2 (Oxygène)	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1,23	(1.8)

* ESH : Électrode Standard à Hydrogène

Principalement, les POA sont basés sur des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, les plus importants réactifs non sélectifs et responsables de l'oxydation de n'importe quel composé organique ou organométallique selon l'un des 3 mécanismes suivants:

b.les procédés régénèrent des radicaux ·OH:

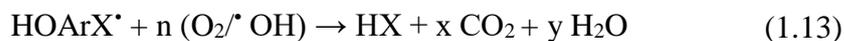
Il s'agit de l'arrachement d'un atome d'hydrogène sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène, par conséquent, il mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H,



Le radical libre R· continue à réagir avec l'oxygène moléculaire en produisant le radical peroxyde ROO·, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante et ainsi conduisant à la minéralisation complète du polluant organique [20].

***b.1.Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation) :***

Les régions de forte densité électronique sont attaquées par les radicaux hydroxyles, comme les liaisons insaturées des composés aromatiques [27] :



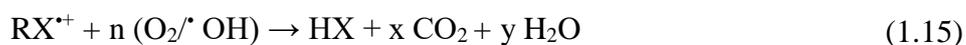
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (**Tableau II.2**) nous permet de prédire le site et/ou les sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

Tableau II.2 : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituant lors de la substitution électrophile sur les aromatiques [28].

Orienteurs en ortho et para	Orienteurs en méta
<u>Activant modérés et forts:</u> -NH ₂ , -NHR, -NR ₂ , -NHCOR, -OH, -OR	<u>Désactivant forts:</u> -NO ₂ , -CF ₃ , -NR ₃ ⁺ , -COOH, -COOR, -COR, -SO ₃ H, -CN
<u>Activant faibles:</u> Alkyles, phényles	<u>Désactivant faibles:</u> F ⁻ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻

b.2. Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Ces réactions d'oxydation conduisent à l'ionisation de la molécule, et génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux pyroxylés, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ [29]:



c. Procédés photochimique homogène :

c.1. Photolyse H₂O₂/UV :

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H₂O₂ (E° = 1.76 V/ESH à pH = 0) par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vacuum Ultraviolet (VUV), Cela provoque la rupture homolytique de H₂O₂ [30].



Le H_2O_2 est lui-même attaqué par les radicaux $\cdot\text{OH}$.



La réaction globale est la suivante :



Les radicaux hydroperoxydes ($\text{HO}_2\cdot$) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle [31].



Les radicaux formés selon l'équation 17, peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :



Le rendement quantique de la réaction initiale est égal à la moitié du rendement quantique global de photolyse du peroxyde d'hydrogène. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle est très rapide. Le peroxyde d'hydrogène est très instable lorsqu'il est concentré ainsi, sa photo-décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. Le $\text{HO}_2\cdot$ est formé pour donner de l'eau oxygénée et de l'oxygène [32].

L'inconvénient majeur du procédé est dû au faible coefficient d'extinction molaire de H_2O_2 , qui est seulement de $18,6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 254 nm, seule une faible fraction par rapport à la lumière incidente est donc exploitée, en particulier dans les cas où les substrats organiques agissent comme des filtres internes. La vitesse de photolyse de H_2O_2 aqueuse est fonction du pH, elle augmente lorsque des conditions plus alcalines sont utilisées, Cela peut être dû principalement au plus fort coefficient d'absorption molaire de l'anion peroxyde HO_2^- , qui, à 254 nm est de $240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Comme il n'existe que peu de sources lumineuses suffisamment puissantes pour une application industrielle, la recherche dans le domaine UV est moins développée. Grâce au développement de lampes à excimère dans l'UV telles que les lampes au Xénon qui émettent principalement à 172 nm, ainsi que d'autres types de lampes UV, des radicaux hydroxyles peuvent être produits lorsqu'ils sont appliqués en photolyse (UV/ H_2O_2) [33].

c.2. Procédé O₃/UV :

L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants, Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H₂O₂, O₃/ H₂O₂ avec H₂O₂/UV, O₃/H₂O₂/UV, O₃/ Fe^{III}/UV ou O₃/Cu^I/UV [34].

Le traitement avec le couplage O₃ / UV peut produire plus des radicaux [•]OH. L'ozone présente un maximum d'absorption à 254 nm conduisant aux réactions suivantes [35]:

**c.3. Photo-peroxonation (O₃/ H₂O₂/UV):**

Le système O₃/H₂O₂/UV, s'apparente au procédé O₃/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H₂O₂. La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H₂O₂, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux HO. Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H₂O₂ est grande [31].

c.4. Procédé Fenton (Fe²⁺/H₂O₂) :

La réaction de Fenton a été découverte à la fin du 19e siècle, 1894, par Fenton, il a montré que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide.

Ont postulé que Fe₂O₅ a été formé, et qui a été réduit en Fe^{III}, soit par excès de Fe^{II}, ou par excès de peroxyde d'hydrogène, ont identifié le radical hydroxyle comme étant l'espèce oxydante de la réaction. Ont montré que la combinaison de H₂O₂ et de Fe²⁺ nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique [31].

Pour le Fe^{II} et en milieu acide, la valeur de la constante cinétique de la réaction d'ordre 2, $k = 53 \text{ l.mol}^{-1}\text{s}^{-1}$. En l'absence de lumière et de ligands complexant autres que l'eau, le mécanisme le plus accepté de décomposition de H_2O_2 en solution acide aqueuse homogène, entraîne la formation ($\text{HO}_2^\bullet / \text{O}_2^-$) et OH .

La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le Fe^{II} augmente lorsque le pH augmente ($\text{pH} \leq 5$) car dans cette gamme de pH, la forme prédominante $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+} .

Enfin le Fe^{3+} peut réagir avec H_2O_2 pour donner Fe^{2+} . Le principal avantage de la méthode de Fenton est l'usage du fer, élément plus au moins non-toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est facile à manipuler. Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques, seulement moins de 50% du carbone organique peut être converti en CO_2 . En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues due au fer et des sous-produits [31].

d. Procédés basés sur l'utilisation de semi-conducteurs :

d.1. la photocatalyse :

La photocatalyse hétérogène qui fait partie des Procédés d'oxydations avancées (POAs) apparaît comme une technique viable, qui ouvre des perspectives en matière de traitement de polluants dans des effluents gazeux et liquide. En effet, l'activation du semi-conducteur, sous une irradiation UV ($\lambda < 400 \text{ nm}$) permet la génération de radicaux libres $\cdot\text{OH}$ à partir de l'eau. Ces radicaux libres pourront alors réagir avec les polluants à dégrader. La photocatalyse est un procédé qui ne dégage pas d'énergie et qui ne nécessite pas d'additifs : ce procédé sans résidu est entièrement écologique (il respecte notre environnement).

La photocatalyse se réalise dans les conditions normales de température et d'humidité, aucune condition particulière n'est requise. Le dioxyde de titane TiO_2 , dans sa forme cristallographique anatase, est le matériau le plus employé en photocatalyse, du fait de sa stabilité chimique, sa non toxicité et son faible coût [36].

La photocatalyse solaire s'impose progressivement comme une technologie alternative pour la dépollution de l'eau. Ses atouts : utiliser une ressource illimitée et non coûteuse : la lumière solaire. Néanmoins, l'activation du catalyseur n'est possible

que pour des photons de fortes énergies supérieures au gap du semi-conducteur c'est-à-dire pour une longueur d'onde correspondant à l'ultra-violet pour le dioxyde de titane.

Le photocatalyseur ne présente donc pas une grande activité sous irradiation solaire (pour l'oxyde de titane le rayonnement solaire utile n'est que de 4%). C'est pourquoi de nombreuses recherches sont effectuées pour élargir la réponse spectrale du catalyseur qui pourrait alors devenir complètement autonome sans aucun apport d'énergie pour son fonctionnement [36].

Les principaux efforts de recherche sont axés sur le dopage du semi-conducteur par des métaux de transition, la sensibilisation de la surface ou encore des empilements de semi-conducteurs. De ce fait, la minéralisation de nombreux composés organiques en phase fluide ou liquide est alors possible ce qui laisse entrevoir un grand champ d'applications [37].

La photocatalyse peut être utilisée dans le domaine du traitement de l'eau, de l'air et de la désodorisation, mais aussi comme agent antibactérien.

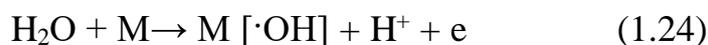
La photocatalyse peut trouver une autre application dans le domaine médical pour lutter contre les cellules infectées. Dans l'industrie, le principe de la photocatalyse est déjà employé pour l'utilisation de verre autonettoyant ; toutefois cette application est associée à une seconde propriété du semi-conducteur irradié : la superhydrophilie. Le revêtement d'objet ou d'édifices en plein air (verres, glaces, vitrage, éclairage, bétons, etc.) par une couche submicronique (donc invisible) de TiO_2 permet l'oxydation des composés organiques déposés à sa surface, ce qui rend ces objets "autonettoyants", une simple aspersion d'eau suffit ensuite à détacher les matières minérales. Malgré l'efficacité de ce procédé, il ne permet pas toujours d'assurer une minéralisation dans des temps raisonnables. Ainsi, par exemple, l'acide cyanurique a été identifié comme produit ultime de l'oxydation photocatalytique de triazines. De plus, il est peu indiqué pour le traitement des eaux usées industrielles hautement contaminées ou pour le traitement de sols contaminés à grande échelle, en raison d'une perte d'efficacité due à la présence de substrats compétitifs, d'anions et de cations dissous, et du manque de pénétration de la lumière pour les sols ou les eaux usées industrielles. N.B : La complexité chimique des effluents textiles diminue l'efficacité de leur traitement, par les procédés classiques [36].

e. Oxydation anodique :**e.1. oxydation anodique directe :**

Les effluents industriels et les eaux usées municipales peuvent être ainsi traités par action directe du courant électrique au cours de l'électrolyse. Il y a effet direct sur une espèce en solution lorsque l'échange d'électrons s'effectue POA sur l'électrode [37]. Des électrodes insolubles dites à forte surtension d'oxygène (Pt, Ti/IrO₂ ; Ti/RuO₂ ; Ti/SnO₂, PbO₂, Gr, etc.) sont couramment utilisées [38]. Employées à l'anode, ces électrodes permettent l'oxydation complète d'un grand nombre de molécules organiques contenues dans les eaux usées. Les sous-produits résultant de l'oxydation anodique sont l'acide carbonique, l'eau et l'ammoniaque et d'autres produits. Dans bien des cas, l'oxydation anodique de polluants organiques ou inorganiques conduit à la formation de composés plus simples, non toxiques ou moins toxiques et biodégradables. Par exemple, à l'anode les phénols sont oxydés en acide maléique, les cyanures en cyanates, les sulfures en sulfates, etc. [39]. Il est important de souligner que ces électrodes dites à forte surtension d'oxygène permettent d'oxyder des composés non oxydables chimiquement ou difficilement oxydables. Des molécules réputées non oxydables ou difficilement oxydables chimiquement comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) ou le chrome (III) peuvent être oxydées par voie électrochimique directe. Plusieurs auteurs ont étudié les mécanismes d'oxydation électrochimique des molécules organiques. Par exemple, l'oxydation du phénol s'effectue généralement en deux étapes : [37]

1 ère étape : Décharge anodique de l'eau

Production de radicaux sur l'électrode :



2 ème étape : Oxydation de produits organiques R par les radicaux ·OH

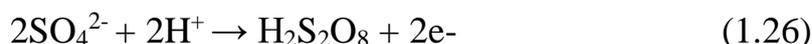


Où (M) représente un site actif de l'électrode sur lequel les radicaux peuvent s'adsorber et (RO) le produit organique oxydé. Par ailleurs, l'électrolyse directe peut également avoir un effet sur les bactéries. Une étude réalisée par GARNERONE indiquait qu'une électrolyse de suspensions concentrées d'*Escherichia coli*, sur des électrodes poreuses en charbon actif aggloméré, entraînait une désactivation des bactéries. Le champ électrique peut aussi avoir une action bactéricide. En effet, de part et d'autre des

membranes bactériennes, il existe un champ électrique qui, vu la faible épaisseur de ces membranes, est de l'ordre de quelques centaines de volts par centimètre. Lorsqu'une solution contaminée est soumise à un champ électrique supérieur au champ existant au niveau de la membrane bactérienne, un effet bactéricide est observé [37].

e.2.Oxydation anodique indirecte

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électro-chimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl⁻, Br⁻ ou I⁻) ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles réactions permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO, HBrO, IOH, I₃⁻ ou H₂O₂ [23].



L'oxydation des halogénures, notamment les chlorures et les bromures, est souvent utilisée en désinfection des eaux. L'efficacité bactéricide de ces oxydants dépend de leur capacité à traverser la membrane bactérienne. Les membranes bactériennes seraient plus perméables aux formes moléculaires qu'aux formes ioniques. Ainsi, les molécules HClO et HBrO seraient plus bactéricides que les composés ioniques ClO⁻ et BrO⁻. Des études réalisées sur l'effet combiné du courant électrique et d'oxydants chimiques montrent que les bactéries, initialement soumises à un courant électrique, deviennent plus sensibles aux oxydants chimiques et sont plus rapidement éliminées.

Ces oxydants bactéricides (notamment HClO), permettent également d'oxyder un grand nombre de molécules organiques (phénol, acides humiques, etc.) et inorganiques (H₂S, CN⁻, Cr(VI), etc.) contenues dans les eaux usées [37].

CHAPITRE III:**Matériels et Méthodes****III.1.Introduction :**

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes, le réacteur et le protocole expérimental utilisé. Pour effectuer l'étude expérimentale entreprise, nous avons dans premier temps considéré un rejet synthétique de l'Aténolol, et dans un deuxième temps un rejet pharmaceutique de SAIDAL du Médéa (rejet réel) [40].

III.2.Dispositif expérimental :

L'installation expérimentale est constituée d'un pilote à fonctionnement en batch, dont le réacteur électrochimique est muni de deux électrodes planes et parallèles. Celle-ci est constituée d'un certain nombre d'éléments assemblés selon la figure III.1 [40].

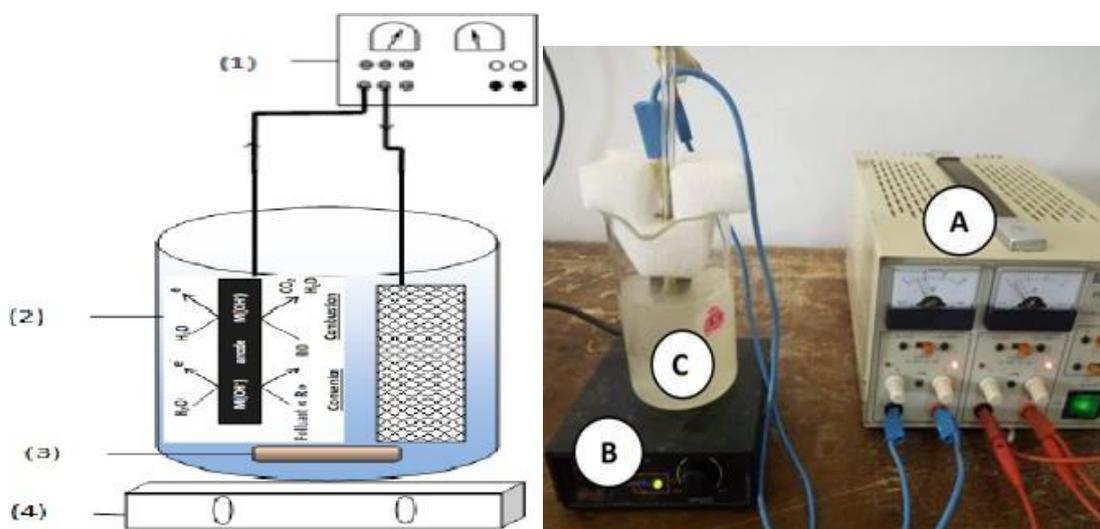


Figure III.1 : Installation expérimentale pour l'oxydation anodique de l'Aténolol. (A) Générateur de courant continu, (B) Agitateur magnétique, (C) réacteur agité [40].

L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique à un seul compartiment de capacité maximale 250 ml relié à un générateur de courant et mené d'une agitation. Le courant appliqué entre les deux électrodes est imposé par un générateur de courant modèle DC SRABILIZED power supply ((Model HQ POWER PS-23003A).

III.3. Prélèvement et analyse des échantillons :

La cinétique de dégradation et de la minéralisation de l'Aténolol a été suivie par les analyses UV visible, DCO et COT en prenant des échantillons à chaque fois.

Afin de réaliser des analyses reproductibles, il est nécessaire de ne pas bloquer l'agitation au moment du prélèvement des échantillons, pour éviter la condensation des radicaux dans le réacteur [40].

III.4. Le potentiel hydrogène (pH) :

Le pH sert à quantifier la concentration en ions H^+ de l'eau qui lui confère son caractère acide ou basique. La valeur du pH est à prendre en considération lors de la majorité des opérations de traitement de l'eau, surtout lorsque celles-ci font appel à une réaction chimique [40].

La mesure du pH a été effectuée au moyen d'un pH mètre à affichage numérique de marque HANNA instruments.

III.5. La turbidité :

La turbidité est l'effet optique qui traduit le caractère trouble de l'eau. Elle est due à la présence de diverses matières (minérales ou organiques) en suspension finement divisées. Elle se mesure en faisant passer un faisceau lumineux à travers l'échantillon à tester [35]. L'appareil utilisé pour la mesure de ce paramètre est de type WTW 355.

III.6. Analyse par la spectrophotométrie UV-visible (marque thermo GENESYS 10uv) :

La spectrophotométrie UV-visible est une technique d'analyse et de caractérisation très simple et indispensable pour visualiser les zones d'absorption des molécules. Elle est basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde. La lumière monochromatique incidente

d'intensité I_0 traverse alors l'échantillon, et sort avec une intensité I de lumière transmis ($I < I_0$).

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre « Thermo GENESYS 10uv » SN 2HIG344001. Les mesures d'absorbance ont été appliquées aux solutions prélevées dans des conditions opératoires bien définies. [35].

III.7. Demande chimique en oxygène (DCO) :

La valeur de DCO caractérise la quantité de substances chimiquement oxydables présentes en solution. C'est un paramètre indicateur de la pollution. Il s'agit de la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder les composés organiques et minéraux (chimiquement oxydables) présents dans la solution [35].

La détermination est effectuée selon la norme Française NF T 90 101. Le principe est basé sur un dosage en retour du dichromate de potassium, par une méthode spectrophotométrique (λ) [40]. L'oxydation est menée en milieu acide en présence Ag_2SO_4 et de $HgSO_4$ qui permet de précipiter les ions chlorures qui sont susceptibles de fausser la mesure.

L'oxydation de la matière est effectuée pendant 2 h dans un four à $150 \text{ }^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$. Le dichromate en excès n'ayant pas réagi est dosé par spectrophotométrie [28]. Au moyen d'un DCO-mètre de marque « Lovibond MultiDirect » modèle SN 08 /3046 [35].

III.8. Mesure du COT :

Le carbone organique total représente la matière organique carbonée totale existante dans une solution et constitue un paramètre important pour définir la qualité d'une eau, ou son degré de pollution [24]. A la différence des techniques de spectroscopie, l'analyse du COT est non spécifique et indique la teneur en composé organique sans aucune indication sur la nature des ces derniers et sans différenciation. Ce critère est de ce fait très utilisé pour la surveillance de 44 réseau d'eau purifié ou ultra pure (eau préparation pour injectable) dans le milieu pharmaceutique ou pour l'analyse d'eaux potables, d'eaux de rivière, ou même d'eaux de rejet. Sa détermination se fait par un COT mètre [35]. Celui que nous avons utilisé est un TOCVCSH (Shimadzu) avec une fourchette de mesure comprise entre $4 \text{ } \mu\text{g/L}$ et 25 g/L de carbone avec les limites de 0 à 300 mg/L [41].

III.9. Demande biologique en oxygène DBO :

La demande biologique en oxygène DBO est un paramètre qui exprime la quantité d'oxygène que les bactéries vont consommer pour décomposer la matière organique contenue dans l'effluent. Elle est généralement mesurée en 5 jours (DBO₅). Nous avons utilisé la méthode manométrique à l'aide d'un appareil de marque B.O.D Sonser Type VELP SCIENTIFICA. Les résultats sont exprimés (g O₂/L) [35].

III.10. Mesure des MES :

Pour la mesure des matières en suspension (MES), on filtre 20 ml des échantillons avec un filtre à 0,45 µm, on place le filtre dans une coupelle que l'on laisse sécher pendant 2 heures dans une étuve à 105 °C puis refroidie dans un dessiccateur pendant 2 heures. La concentration des matières en suspension (MES) s'exprime par [35]:

$$\text{MES (g/l)} = (M2 - M1) / 0.02$$

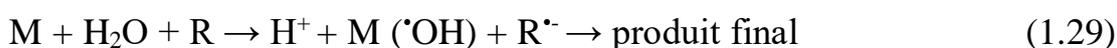
Avec M1 la masse de l'ensemble de la coupelle et du filtre propre (en g) et M2 correspond à la masse de la coupelle du filtre et des matières en suspension après séchage. Les filtres et les coupelles sont placés à l'étuve 2 h puis refroidie dans un dessiccateur pendant 2 heures avant leur utilisation de sorte que le poids M1 corresponde bien au poids sec [35].

CHAPITRE IV :**Résultats et discussion****IV. Introduction :**

Nous nous intéressons dans ce chapitre, à travers des essais en batch, d'évaluer l'influence de certaines paramètres sur le procédé d'oxydation anodique appliqué à la dégradation de l'Aténolol. Les paramètres considérés sont le matériau des électrodes, la distance inter-électrodes, la nature et la dose de l'électrolyte, l'intensité de courant le temps avec et sans barbotage d'oxygène. L'efficacité du traitement mis en œuvre a été suivie par la mesure de la DCO, d'EESC, spectrophotométrie UV-visible, de la DBO₅, du COT et des MES ainsi que la turbidité.

IV.1. Etude du choix du couple d'électrodes anode/cathode :

L'oxydation anodique d'une molécule organique (R) sur un matériau d'anode (M) produit les réactions radicalaires suivantes :



Bien que pour l'oxydation anodique c'est le matériau d'anode qui soit plus significatif, le matériau de la cathode peut toutefois influencer sur le rendement du procédé.



La production continue de H₂O₂ en milieu aqueux est assurée par la réduction de l'oxygène moléculaire au niveau de la cathode. L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement

D'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée d'évolution d'O₂ pour l'anode.

Afin de déterminer le couple d'électrodes conduisant à la meilleure performance du procédé mis en œuvre, quatre matériaux (graphite, TiPt, Ti et fibre de carbone) agencés en différents couples anode/cathode, ont été expérimentés. Pour ce faire, la solution à traiter est constituée de 40 mg/L d'Aténolol et 3.5 mg de Na₂SO₄ ; l'intensité de courant a été fixée à 0.3A, le pH initial à 9 (pH naturel de la solution) et la durée de traitement à 3 h.

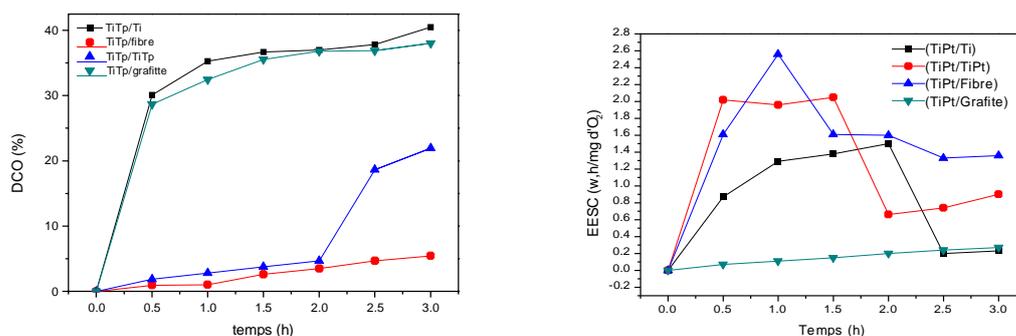


Figure IV.1 : Effet de la nature du matériau d'électrodes sur l'abattement de la DCO et l'EESC ($d=1\text{ cm}$, $i=0.3\text{ A}$, pH normal , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 3.5\text{ g/L}$, 150 rpm).

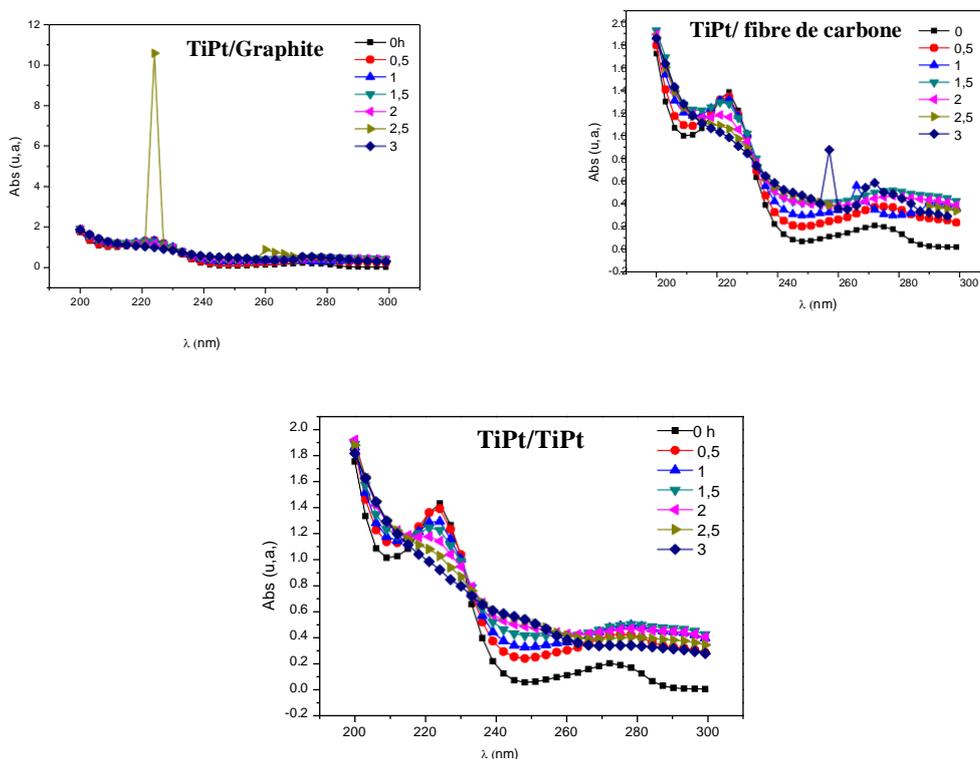


Figure IV.2: Effet de la nature du matériau d'électrodes sur la dégradation de l'Aténolol ($d=1\text{ cm}$, $i=0.3\text{ A}$, pH normal , $[\text{Na}_2\text{SO}_4]= 3.5\text{ g/L}$, 150 rpm).

D'après les résultats de la figure IV.1, nous constatons que le meilleur compromis est obtenu avec l'utilisation du couple d'électrode TiPt /Ti avec un rendement de minéralisation de 40.5 % et un cout énergétique de 0.25 kW.h/g d'O₂. Ceci est en accord avec le pouvoir d'oxydation élevé de ce matériau. Par ailleurs, nous avons constaté que l'énergie consommée est plus faible lorsque la cathode est en Ti, ceci pourrait s'expliquer par le fait que pour ce métal les bandes de conduction et de valence se chevauchent et par conséquent le gap est pratiquement nul et donc une meilleure conduction. En conséquence, Titane platiné et Titane ont été choisi comme couple optimal pour le reste de l'étude expérimentale.

IV.2. Effet de la distance inter-électrodes sur l'oxydation anodique :

Pour étudier l'influence de la distance sur élimination de l'Aténolol par oxydation anodique, une série d'expériences a été menée dans une solution synthétique de 40 mg/L d'Aténolol et 3.5 g/l en Na₂SO₄, pH normal de la solution, 0.3A à différents distances inter électrodes (1cm ,2cm et 3cm).

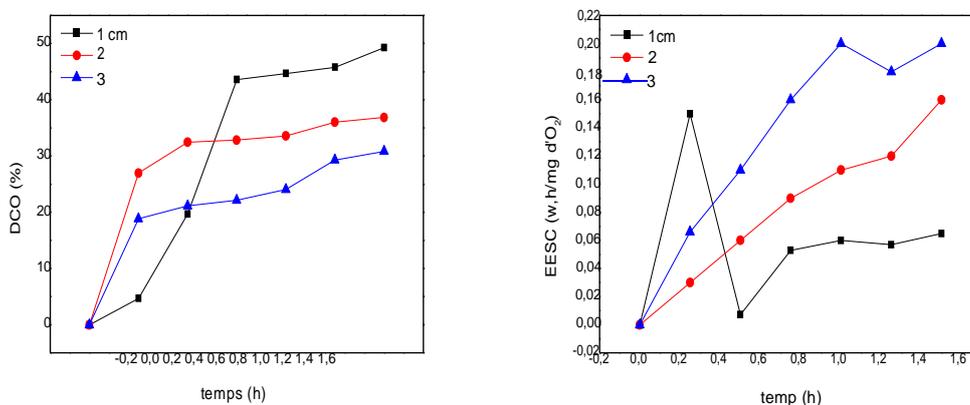
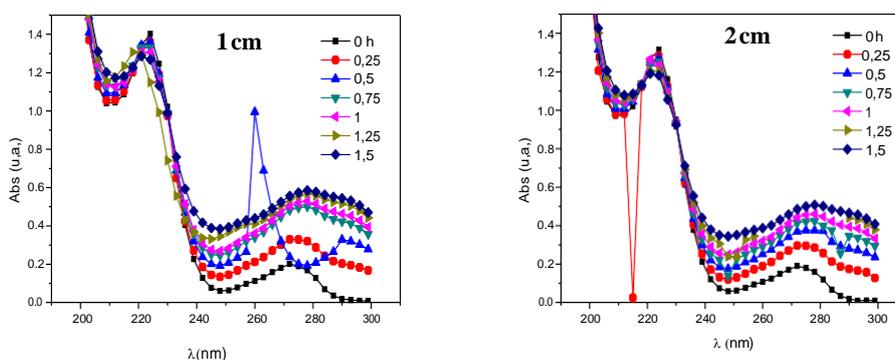


Figure IV.3 : Effet de la distance (1cm, 2cm et 3cm) sur l'abattement de la DCO et l'EESC (*i*=0.3A, pH normal, [Na₂SO₄]= 3.5g/L, 150 rpm).



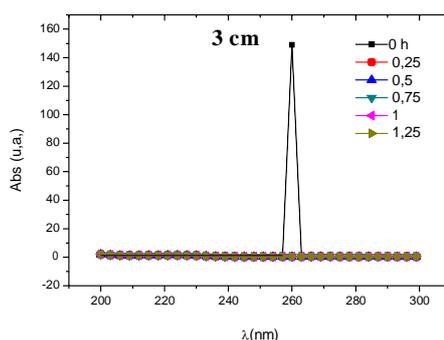


Figure IV.4: Effet de la distance inter électrodes sur la dégradation de l'Aténolol ($i=0.3A$, pH normal, $[Na_2SO_4]=3.5g/L$, 150 rpm).

L'espacement entre les électrodes influe sur le voltage nécessaire au passage du courant dans le milieu à traiter. Une étude entreprise par Feng, démontre que plus l'espacement entre les électrodes est grand plus la consommation énergétique est importante. Kamaraj a déterminé, que plus l'espacement entre les électrodes est faible, meilleur est l'élimination du polluant. Toutefois, une faible distance inter électrode peut accroître fortement la densité de courant et induire un court-circuit.

D'après les résultats de la figure IV.3 Nous observons que le meilleur compromis est obtenu pour une distance inter électrode de 1cm avec un rendement de minéralisation de 49.33 % et un coût énergétique de 0.065 W.h/mg d'O₂.

Quand la distance inter électrode est faible, les particules ont plus de chance d'entrer en collision, donc une meilleure efficacité d'élimination. Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Kamaraj.

IV.3. Effet de l'intensité de courant sur le procédé d'oxydation anodique

L'intensité de courant est un paramètre critique en oxydation anodique, étant donné qu'il est le seul pouvant être contrôlé directement. Lorsque l'intensité de courant augmente, le temps de traitement diminue. Il en résulte donc davantage une déstabilisation des particules du polluant. Par ailleurs, le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque l'intensité de courant électrique appliquée est élevée, tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation.

Dans la présente étude, nous avons examiné l'effet de ce paramètre sur l'oxydation anodique. Pour cela, quatre intensités de courant ont été examinées, en l'occurrence

0.1A ,0.3A ,0.5A et 0.7A pour 90 minutes d'électrolyse, les résultats sont représentés sur les figures suivantes.

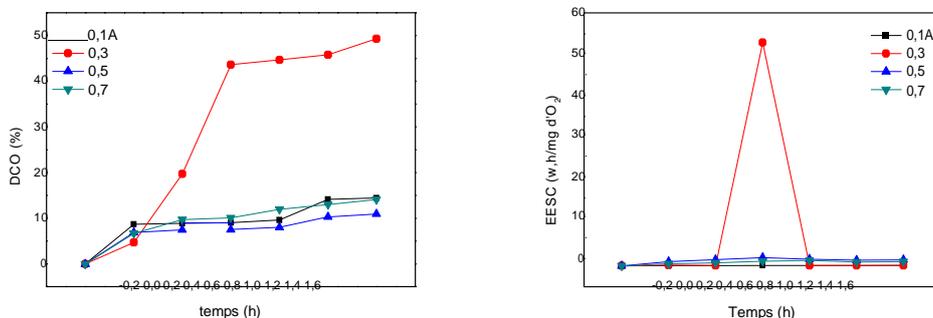


Figure IV.5: Effet de l'intensité de courant sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1 cm, pH normal, [Na₂SO₄]= 3.5g/L, 150 rpm).

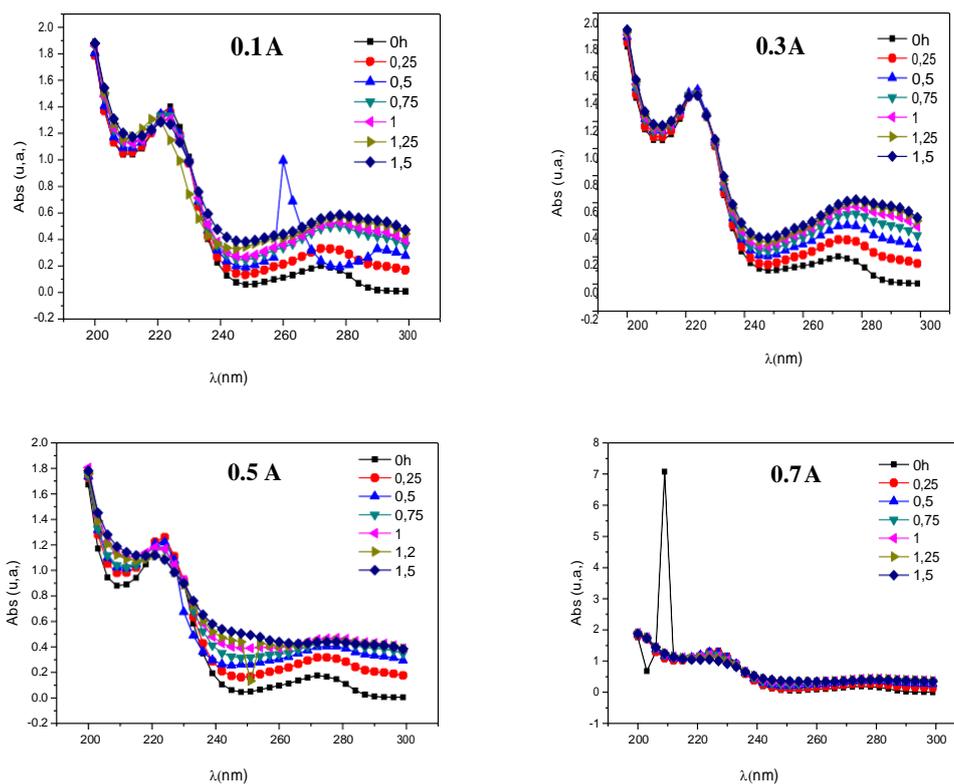


Figure IV.6: Effet de l'intensité de courant sur la dégradation de l'Aténolol (dis=1 cm, pH normal)

Les résultats de la figure IV.5, montre que pour une intensité de courant égale 0.3 A et un temps t = 90 min, le taux de minéralisation est au maximum 50 % avec une EESC

relativement faible (0.065 kW.h/g). Ce résultat suggère que l'augmentation de l'intensité de courant entraîne une augmentation de l'efficacité du procédé. Au de la de cette intensité, nous constatons une décroissance du rendement d'élimination influencée par la quantité importante de bulles de gaz produites au détriment du radical $\cdot\text{OH}$ généré. Ceci implique que lors de la phase active, le processus d'élimination de la matière organique (MO) est exclusivement contrôlé par le phénomène d'oxydation anodique, ce dernier étant proportionnel à la quantité du radical ($\cdot\text{OH}$) dans le milieu. De ce fait, 0.3 A pourrait être prise comme l'intensité de courant optimale.

IV.5. Influence du pH initial de la solution sur l'oxydation anodique de l'Aténolol

Le pH initial de la solution est un facteur important puisqu'il peut influencer la structure chimique du polluant et l'efficacité du traitement de procédé électrochimique [42]. Beaucoup de chercheurs ont étudié l'influence du pH de la solution sur le procédé d'oxydation anodique et les résultats obtenus sont divers et même controversés. Quelques études ont indiqué que le procédé d'oxydation anodique est plus favorable dans les milieux acides [43, 44] alors que d'autres chercheurs [45,46] trouvent que l'efficacité de procédé est plus favorable dans les milieux alcalins. Selon Muruganathan et al. [47], L'effet du pH dépend des propriétés du polluant organique considéré et le matériau d'électrode employé. Pour évaluer l'effet de ce paramètre sur la dégradation de l'Aténolol par le procédé d'oxydation anodique, une série d'expériences a été effectuée pour différentes pH (3, 5, 7, 9 et 11) avec des solutions de 40 mg/L D'Aténolol, 3.5 mg de Na_2SO_4 , une intensité de courant de 0.3 A pour 90 min de traitement. Le pH désiré a été ajusté par l'utilisation de HCl ou NaOH.

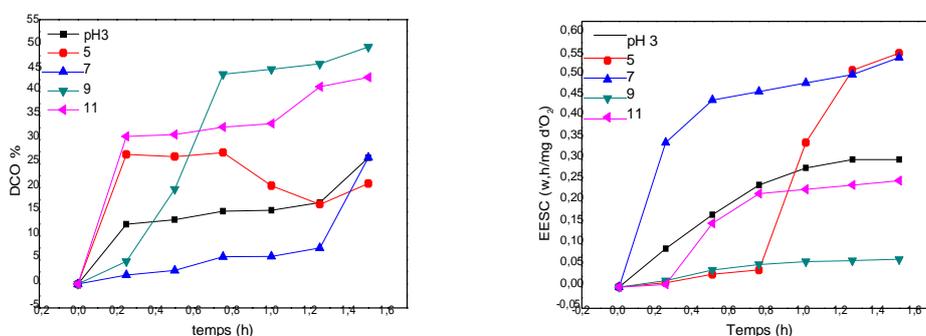


Figure IV.7: Effet pH sur l'abattement de la DCO et l'EESC ($dis=1cm$, $i = 0.3 A$).

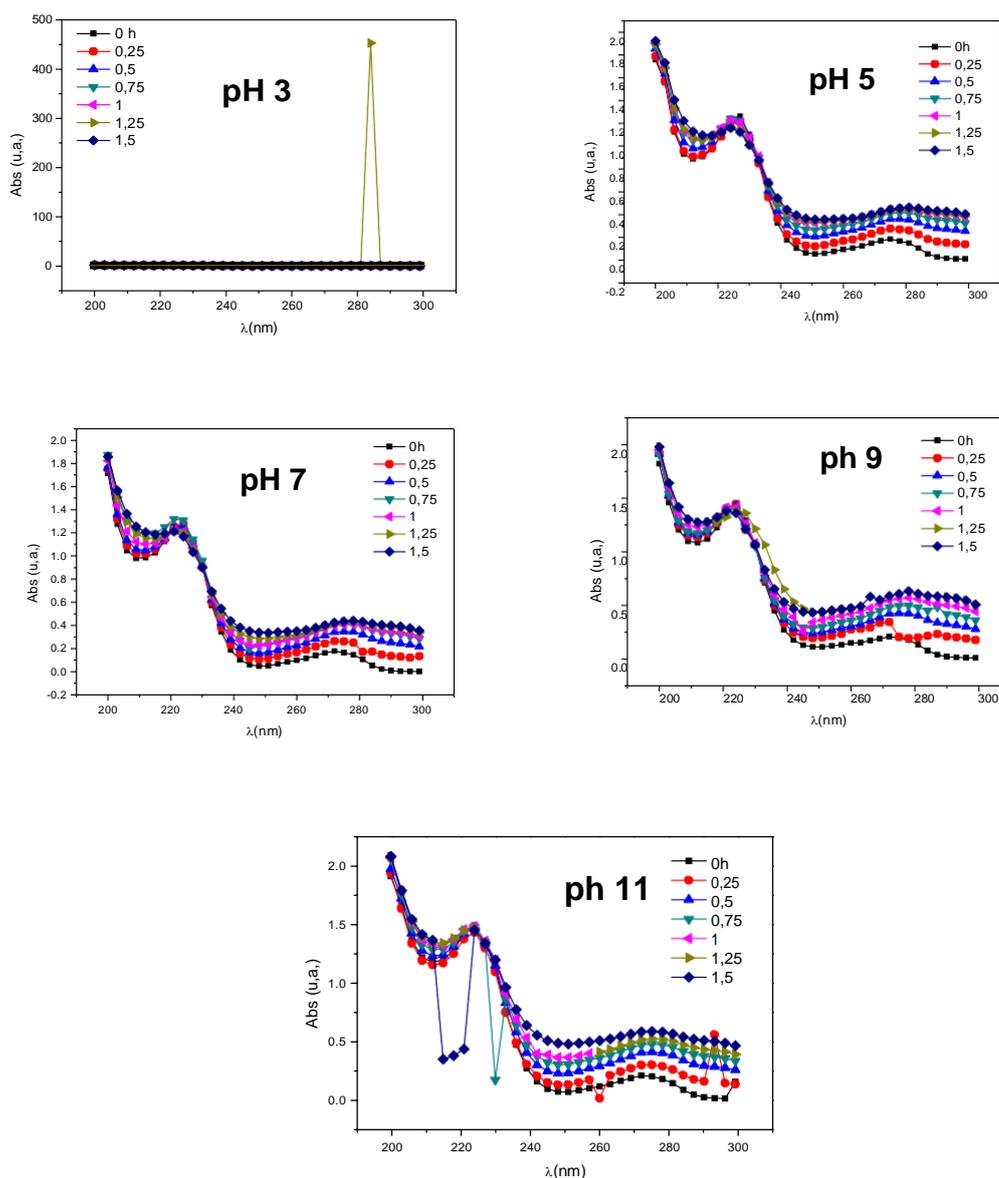


Figure IV.8: Effet pH sur la dégradation de l'Aténolol ($dis=1cm$, $i=.03A$)

La figure IV.7 montre une meilleure efficacité au pH alcalin (9) ou fortement alcalin (11), avec un rendement de minéralisation d'environ 50%, et 45% respectivement. Aux pH acide et relativement neutre (3, 5 et 7), les taux de minéralisations sont plus faibles avec des baisses respectives de 20 à 27%. De plus, il a été observé que l'énergie électrique consommée croît avec diminution du pH. Le milieu acide et/ou neutre défavorise l'oxydation anodique de l'Aténolol, entraînant des pertes énergétiques importantes (0.065 à 0.55 kWh/g).

IV.5. Influence de la concentration initiale de l'Aténolol sur l'oxydation anodique

Chaque année, de grandes quantités de composés pharmaceutiques sont produites et consommées dans le monde, Les eaux usées issues des usines pharmaceutiques, de la décharge d'hôpitaux, des résidus humains et animaux (à travers les réseaux d'égout), même après traitement, contiennent d'importantes et variables quantités de médicaments et de leurs métabolites actifs.

Pour étudier l'influence de la concentration initiale de l'Aténolol sur son élimination par le procédé d'oxydation anodique, une série d'expériences a été menée avec des concentrations de 10, 20, 30 et 40 et 60 mg/L ; 3.5 mg de Na₂SO₄ ; une intensité de courant de 0.3A ; pH naturel de la solution (9) pour 90 min de traitement.

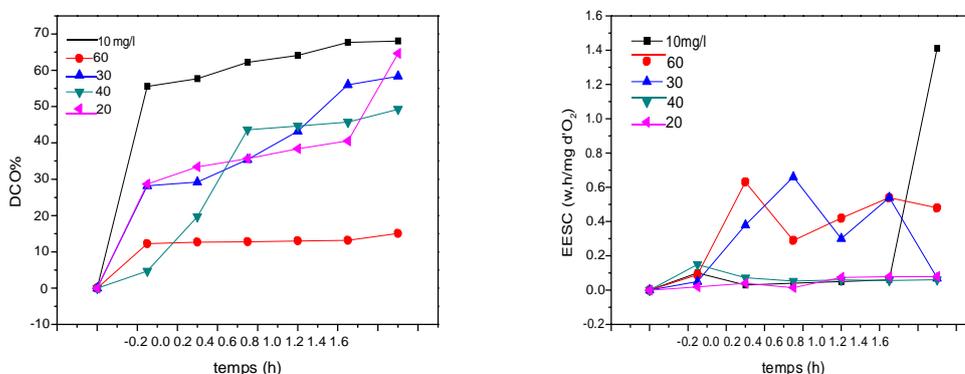
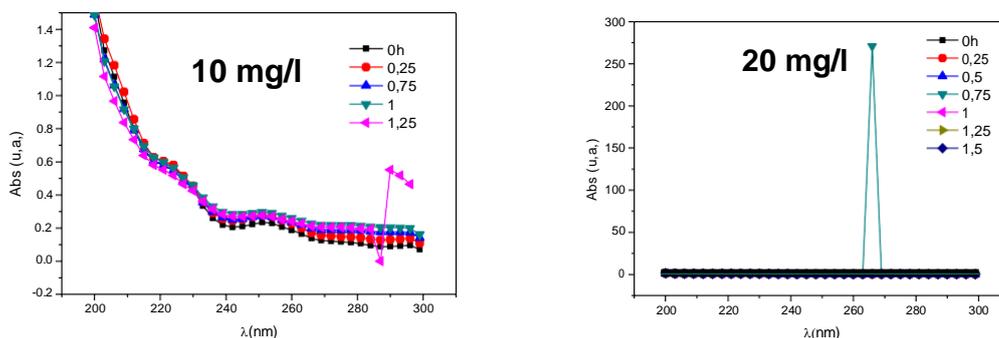


Figure IV.9: Effet de la concentration initiale du polluants sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =3A, pH=9).



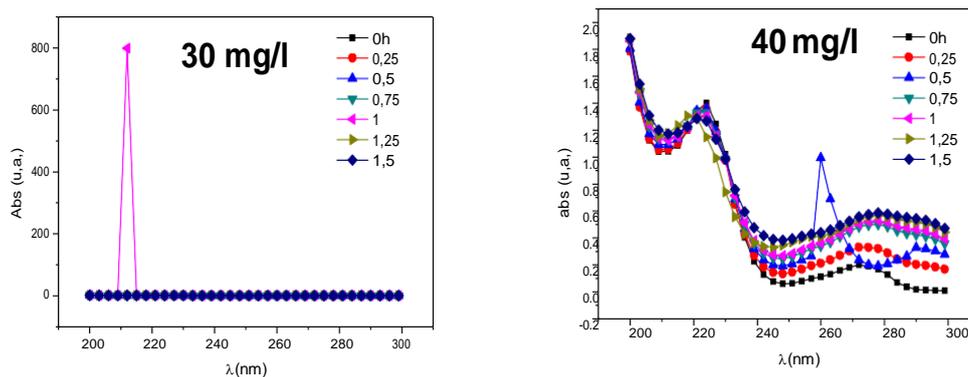


Figure IV.10: Effet de la concentration initiale du polluants sur la dégradation de l'Aténolol ($dis = 1\text{cm}$, $i=0.3\text{A}$, $pH=9$)

Les résultats reportés sur la figure IV.9 montrent que les rendements de dégradation et de minéralisation diminuent avec l'augmentation de la concentration du polluant. Ceci s'explique par le fait que pour des conditions opératoires données, la quantité d'entités oxydantes, notamment les radicaux hydroxyles, peut être considérée « inchangée ». En revanche, plus la concentration en polluant est élevée, plus elle nécessitera de plus grandes quantités d'oxydants pour sa dégradation. L'oxydation anodique de fortes concentrations de composés organiques, l'anode peut être saturée et diminuer l'adsorption des espèces, et ainsi inhiber la libération des électrons. De ce fait, l'oxydation directe sur la surface de l'anode et la production des radicaux hydroxyles sont inhibés. Par ailleurs, d'après Krysa et al. [48], les molécules organiques qui peuvent adhérer à la surface sont plus susceptibles d'être oxydées. Ce résultat est en accord avec ceux que nous obtenons, puisque l'énergie consommée croît avec l'augmentation de la concentration en Aténolol. Ces résultats sont conformes à d'autres travaux s'intéressant à la dégradation de composés organiques persistants par le procédé d'oxydation anodique [49, 50] où ils déduisent que la dégradation des polluants organiques est d'autant plus efficace et rapide que la concentration est faible et l'intensité du courant est élevée.

De ce fait, 40mg/l sera considérée comme la valeur optimale pour la concentration avec un rendement de minéralisation de 49.33% et un cout énergétique de 0.065 W.h/mg d'O₂.

IV.6. Influence de la nature d'électrolyte sur l'oxydation anodique :

Dans la présente étude, nous avons examiné 3 types d'électrolytes ayant le même cation Na^+ , en l'occurrence, NaCl , Na_2SO_4 , NaNO_3 ainsi que H_2SO_4 et NaOH . Les expériences ont été effectuées dans les conditions optimales d'intensité de courant et de pH, préalablement établies ci-dessus (0.3 A et pH 9) et pour les mêmes concentrations molaires en anion Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- .

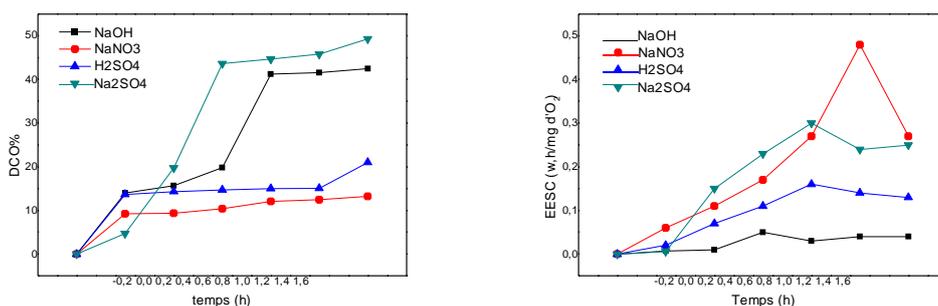


Figure IV.11: Effet de l'électrolyte sur l'abattement de la DCO et l'EESC ($dis=1cm$, $i=.03A$, $pH=9$).

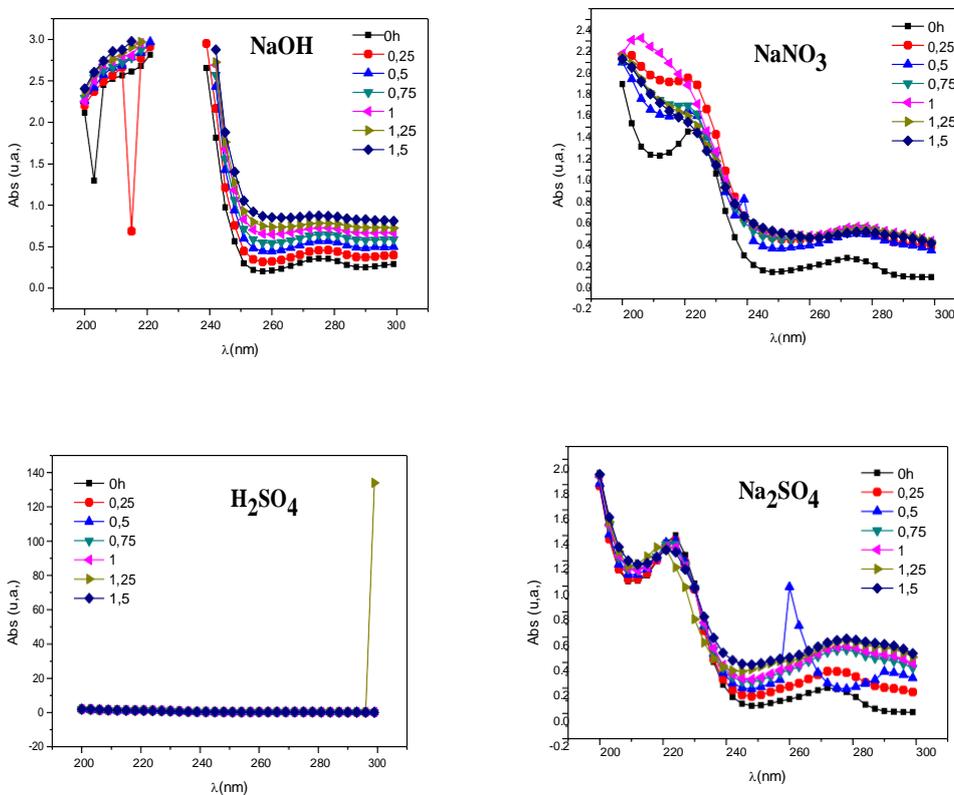


Figure IV.12: Effet de l'électrolyte sur la dégradation de l'Aténolol ($dis=1cm$, $i=.03A$, $pH=9$)

Dans les procédés de traitement électrochimique des eaux, les électrolytes sont généralement utilisés pour améliorer la conductivité de la solution et de là, réduire la consommation d'énergie. La nature de l'électrolyte joue un rôle important dans les traitements électrochimiques, en raison de la possibilité de formation des produits intermédiaires qui peuvent augmenter ou diminuer l'efficacité de processus [51].

La Figure IV.11 met en évidence une plus grande efficacité de Na_2SO_4 par rapport à NaCl et NaNO_3 . L'augmentation de l'efficacité du procédé pourrait être expliquée par une dégradation supplémentaire de l'Aténolol, l'efficacité de Na_2SO_4 est due à la grande conductivité de l'ion sulfate (SO_4^{2-}) qui permet un meilleur transfert des charges. En conséquence, Na_2SO_4 a été choisi comme l'électrolyte optimal pour le reste de l'étude expérimentale.

IV.7.Effet de la concentration de l'électrolyte sur l'oxydation anodique

Dans cette étude, le sulfate de sodium, a été utilisé comme électrolyte pour augmenter la conductivité de la solution aqueuse. L'influence du sel a été étudiée en faisant varier sa concentration (g/L) dans un litre de solution; les autres paramètres ont été maintenus constants. On a utilisé une intensité de courant de 0.3A à pH 9. L'effet des diverses concentrations d'électrolyte sur la dégradation et minéralisation du polluant est présenté sur les figures ci-dessous.

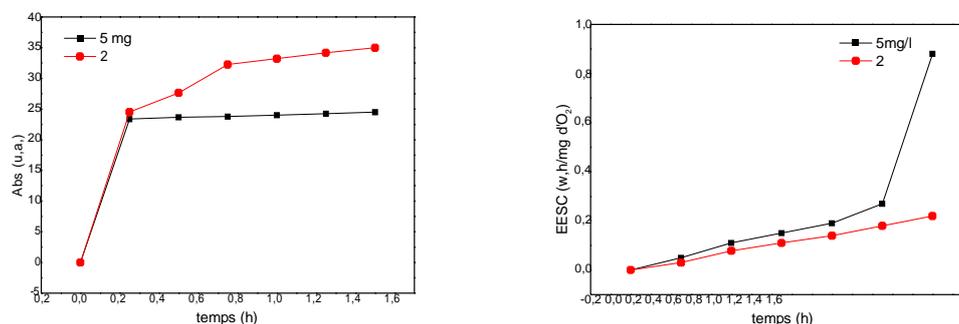


Figure IV.13: Effet de la concentration en électrolyte Na_2SO_4 sur l'abattement de la DCO et l'EESC ($dis=1\text{ cm}$, $i=0.3\text{ A}$, $pH=9$).

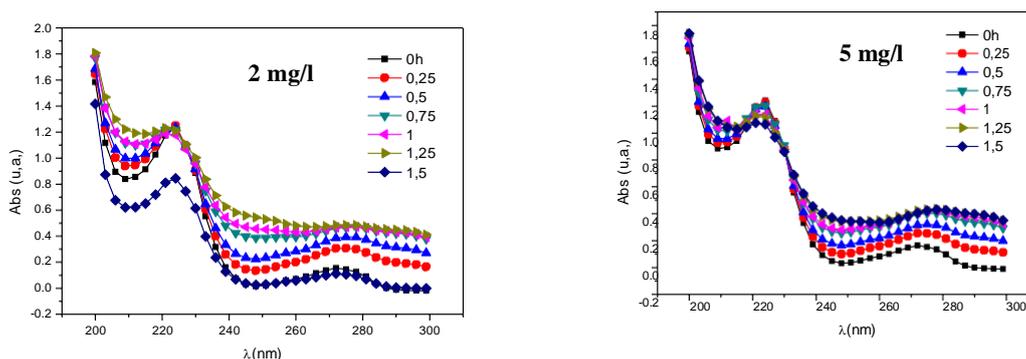


Figure IV.14: Effet de la concentration en électrolyte Na_2SO_4 sur la dégradation de l'Aténolol ($\text{dis} = 1\text{cm}$, $i = 0.3\text{A}$, $\text{pH} = 9$).

Nous observons d'après les résultats obtenus, qu'entre 2 et 3,5 g/L, l'EESC décroît de manière significative de 0.88 à 0.065 kWh/kg, avec une importante augmentation de l'élimination de la DCO de 35% à 50%. En revanche, pour des concentrations en sel comprises entre 3,5 et 5 g/L, la diminution de l'EESC est peu significative de 0.065 à 0.022 kWh/kg, mais l'efficacité d'élimination décroît. Ce résultat, en plus de l'augmentation du transfert de charge. Ceci s'explique par la diminution de la résistance électrique du milieu qui diminue la tension de cellule et donc la diminution de la consommation d'énergie. Cependant, quand la concentration de l'électrolyte varie de 3.5 à 5 g/L; ce qui ne justifie pas le coût supplémentaire du sel ni son impact sur l'environnement en tant que pollution supplémentaire. Ce résultat est en accord avec ceux obtenus par d'autres chercheurs [52, 53]. De ce fait, pour les conditions considérées, en l'occurrence, 0.3 A, pH 9 et 90 minutes d'électrolyse, nous pouvons considérer 3,5 g/L, comme la concentration optimale en Na_2SO_4 .

IV.8. Effet de l'oxygène dissout sur l'efficacité du procédé

Pour étudier l'influence de l'oxygène dissout sur les cinétiques de dégradation et de minéralisation de l'Aténolol par oxydation anodique, nous avons mené une expérience avec les mêmes conditions expérimentales que précédemment avec en plus un barbotage d' O_2 à l'aide d'une pompe utilisée dans les aquariums et qui permet le

pompage de l'air à différents débits. Un faible débit est utilisé pour ne pas trop perturber la solution et favoriser le contact radical/polluant.

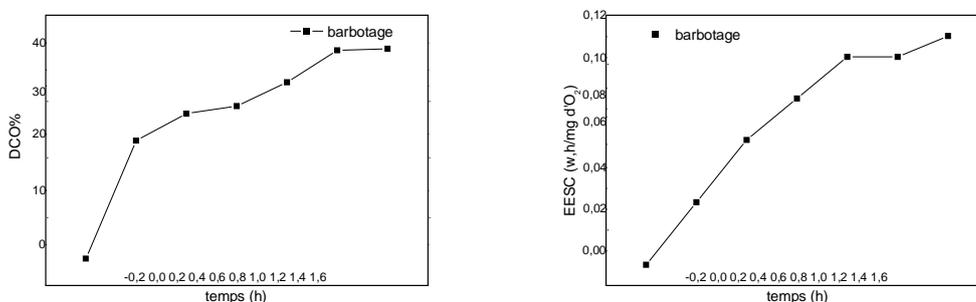


Figure IV.15: Effet de l'oxygène dissout sur l'abattement de la DCO et l'EESC ($dis=1cm$, $i=0.3A$, $pH=9$).

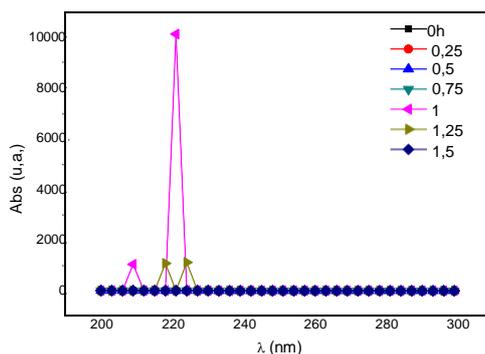


Figure IV.16: Effet de l'oxygène dissout la dégradation de l'Aténolol ($dis=1cm$, $i=0.3A$, $pH=9$).

La figure IV.15 montre que le barbotage de l'air comprimé n'a pas vraiment affecté la cinétique de la réaction, et le rendement obtenu après le barbotage d'oxygène est relativement faible (39%) comparant ces chiffres avec le rendement obtenu en absence d'oxygène (50%).

IV.9 : Application du procédé d'oxydation anodique sur un rejet réel

La dernière partie de cette étude a consisté à appliquer les conditions optimisées déterminées précédemment sur un rejet réel (pharmaceutique).

On dissout 3.5g de sulfate de sodium dans un litre de la solution à traiter (la solution contient un rejet pharmaceutique de composition inconnue).

Tableau IV.11 : Caractéristiques du rejet réel avant et après traitement

	<i>Initial</i>	<i>Finale</i>	<i>Rendement</i>	Norme Algérienne (J.O.A ,1993)
<i>DCO (mg d'O₂/l)</i>	80	20.8	75 %	120
<i>Turbidité (NTU)</i>	24.48	10.60	56.69 %	5
<i>pH</i>	9	7.99	-	5.5-8.5
<i>COT (g/l)</i>	58.7	5.1	91.31 %	40
<i>DBO₅ (mg d'O₂/l)</i>	45.5	0	100 %	20
<i>MES(g /l)</i>	128	40	68.7 %	30

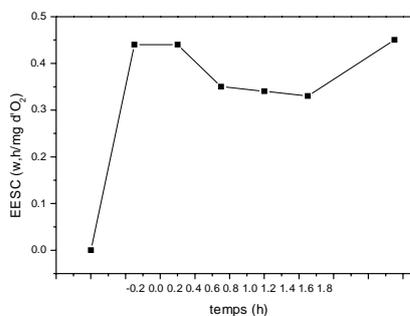
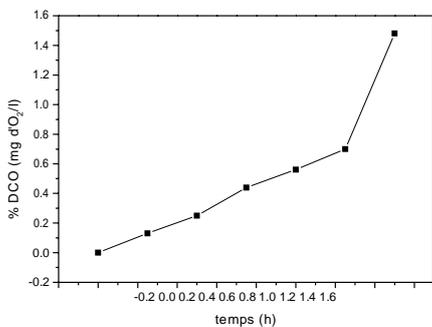


Figure IV.17: Effet de rejet réel sur l'abattement de la DCO et l'EESC (dis=1cm, i =0.3A, pH=9).

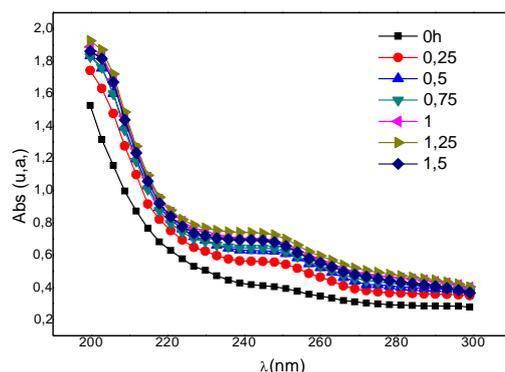


Figure IV.18: Effet de rejet réel sur la dégradation de l'Aténolol ($dis = 1cm$, $i=0.3A$, $pH=9$).

Les valeurs de l'EESC et de la DCO obtenus montrent que le procédé électrochimique de traitement était efficace et les conditions prise (0.3 A, pH 9 et 3.5 g/l en Na_2SO_4) ont dégradé efficacement le rejet traité.

Par rapport à l'aténolol, nous constatons une augmentation significative dans le rendement avec une valeur de 75% versus 50% pour l'aténolol.

Nous constatons aussi que les consommations d'énergie par masse de DCO éliminée, croient considérablement avec le temps. De ce fait, $EESC = 0.11 kWh/g DCO$ éliminée peut être considérée comme énergie optimale au traitement, avec des taux d'abattement de DCO élevé.

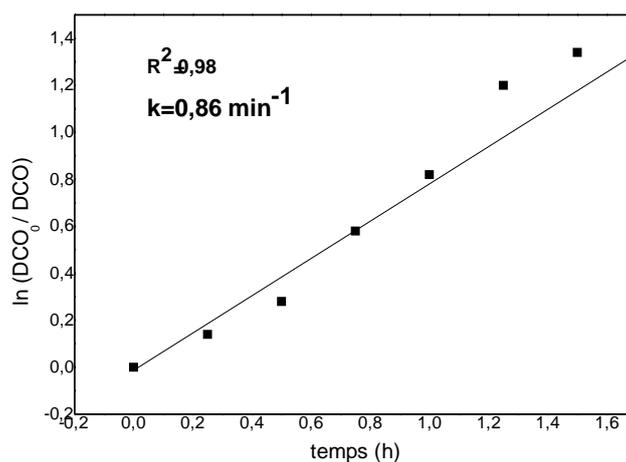


Figure IV.19 : cinétique de la minéralisation du rejet réel

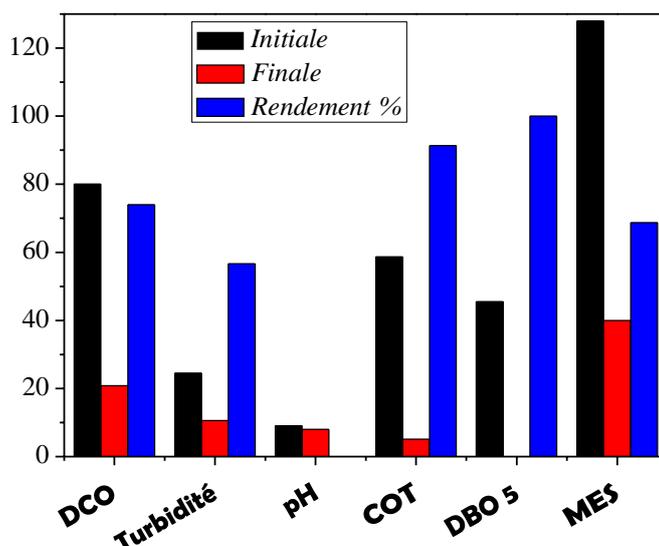


Figure IV.20 : Evolution des différents paramètres de pollution du rejet réel après 90min du traitement (pH 9, 150 rpm, $[Na_2SO_4]= 3.5$ g/l, $i= 0.3A$).

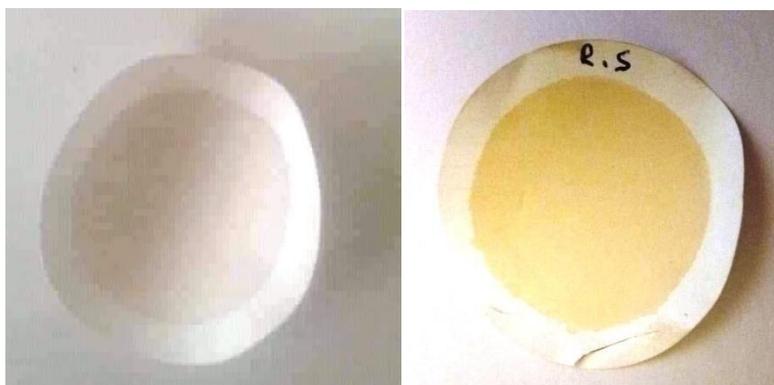


Figure IV.21 : mesure des matières en suspension (filtre avant et après)

Les résultats d'analyses effectuées sur le rejet avant et après électrolyse montrent que pratiquement tous les paramètres mesurés sont largement en dessous des normes algériennes. En outre, le procédé de l'oxydation anodique est très performant pour l'élimination des matières en suspensions ainsi que pour toutes sortes de pollution. La cinétique de minéralisation est pseudo-premier ordre avec une constante cinétique de l'ordre de 0.86 min^{-1} et un coefficient de corrélation de 0.98.

IV.10. Tests microbiologiques :

Ces biotests sont réalisés sur trois types de bactéries : *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*. Ils sont utilisés pour l'antibiogramme des souches bactériennes et pour l'évaluation de l'activité antibactérienne.

Ces bactéries sont mises en culture séparément dans des boîtes de Pétri contenant un milieu solide (gélose Mueller-Hinton 'G.M.H'). Dans chacune de ces boîtes sont disposés des disques de papier imprégnés soit d'eau distillée, soit de rejet traité, soit de rejet non traité. S'il y a inhibition de la croissance des bactéries, un halo blanc (zone d'inhibition) sera observé autour du disque de papier. Le diamètre de cette zone sera d'autant plus grand que l'inhibition sera plus importante.

Après 24 heures d'incubation dans une étuve thermostatée à 37° C, les boîtes sont examinées. La croissance est montrée sur la figure IV. 22 :

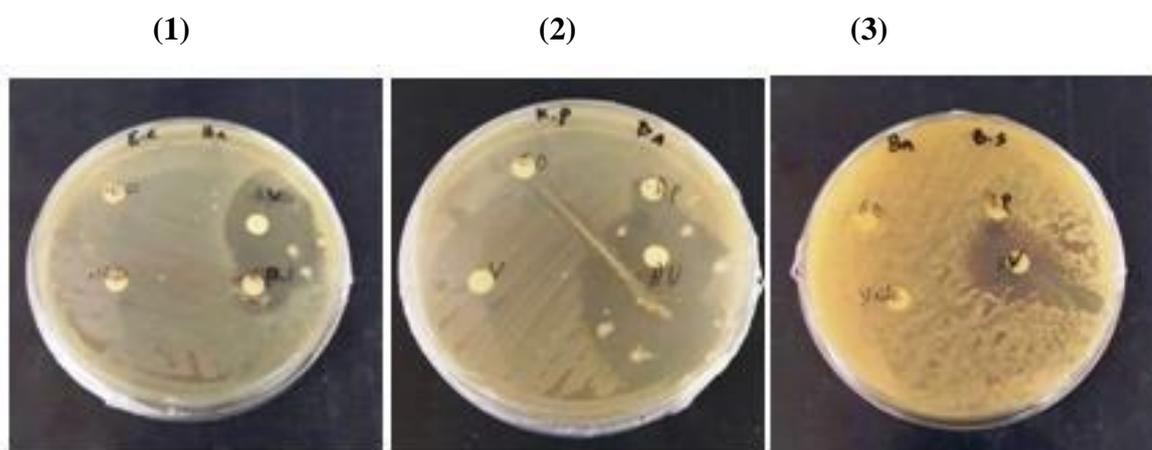


Figure IV.22 : La zone d'inhibition de (1) *Escherichia coli* et (2) *Klebsiella pneumoniae* et (3) *Bacillus subtilis*.

Nous observons d'après la figure IV.22, que le rejet avant traitement a fortement inhibé la croissance des trois bactéries *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et *Klebsiella pneumoniae*.

La zone d'inhibition de *E. coli* est plus importante que celle de *Bacillus subtilis*, ce qui signifie que la bactérie *Bacillus subtilis* résiste mieux à la toxicité du rejet que les bactéries *E. coli* et *Klebsiella pneumoniae*. Cependant, comme pour le témoin, pour le rejet traité nous n'observons aucune zone d'inhibition. Cela signifie que le rejet traité ne contient aucune substance toxique pouvant inhiber la croissance. Ce résultat traduit encore une fois l'efficacité du procédé d'oxydation anodique pour le traitement des rejets pharmaceutiques « SAIDAL de Médéa ».

Conclusion générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la pollution de l'environnement est devenue de plus en plus dangereuse en raison des déchets industriels, en particulier de l'industrie pharmaceutique, qui nuisent à l'environnement et à la santé humaine.

A la lumière des résultats obtenus, nous pouvons conclure que les effluents de Saidal constituent une contrainte environnementale qui se manifeste par un rejet en polluants récalcitrants. De par leur simplicité d'installation, leur coût moins élevé, la possibilité d'un contrôle automatique et l'élimination des problèmes de manutention des réactifs, l'application des procédés électrochimiques dans le traitement des rejets pharmaceutiques sont devenus plus avantageux. Ces derniers accordent une place de choix aux composés aromatiques et hydrophobes.

Au cours de ce travail, nous avons démontré que l'élimination de substance pharmaceutique (Aténolol) par oxydation anodique est possible. Quels que soient les paramètres étudiés (intensité de courant, nature du matériau constituant l'électrode, le pH initial, la concentration et la nature de l'électrolyte, la distance inter-électrodes), l'abattement de la DCO, MES, DBO₅, du COT et de la turbidité, au cours du temps, ont des allures similaires et augmentent régulièrement avec le temps.

L'oxydation anodique de l'effluent réel (rejet Saidal de Médéa) a permis d'obtenir une élimination de l'ordre de 57, 92, 100, 69 et 75 % respectivement de la turbidité, du COT, du DBO₅, MES et de la DCO, et qui correspondent à des valeurs finales inférieures aux normes de rejet. Quant au test microbiologique, celui-ci traduit la performance du procédé.

Enfin, cette étude a montré l'intérêt et l'avantage de l'oxydation anodique pour le traitement des rejets industriels concentrés en substances pharmaceutiques avec des taux d'abattement significatifs des paramètres de pollution. Néanmoins, ce travail est loin d'être achevé et il serait intéressant d'approfondir la recherche dans ce domaine. L'oxydation anodique qui semble être une technique très séduisante par sa facilité d'emploi nécessite d'être exploitée pour d'autres applications en considérant d'autres types d'électrodes. Le courant électrique continu est généralement utilisé pour les procédés électrochimiques mais l'utilisation du courant alternatif peut être très

avantageux économiquement. Des modèles mathématiques de ces processus doivent être trouvés afin d'automatiser ces systèmes si l'on souhaite leur application en milieu industriel.

Références bibliographique

- [1] Pépin JM, « Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement », Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke., Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2006.
- [2] Gielen D, Bennaceur K, Tam C, « IEA Petrochemical Scenarios for 2030-2050 : Energy Technology perspectives », International Technology Agency, Paris, France, 2008 .
- [3] Soufan M, « Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques », Université de Poitiers, France, 13.12.2011.
- [4] BOCALY M. Impacts des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques, thèse de doctorat, Université de Bejaia, Algérie, Mars 2010.
- [5] Fatta-Kassinos D, Meric S, Nikolaou A, « Pharmaceuticals residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research », Article, Springerlink, New York (États-Unis), 2011, 399: 251-75.
- [6] Leibig M, Moltmann JF, Knacker T, « Evaluation of measured and predicted environmental concentrations of selected pharmaceuticals and personal care products », Article, Environ Sci & Pollut Res, New York (États-Unis), 2006, 13(2): 110-9.
- [7]. Kent K, Weston AA, Caminada D, « Ecotoxicology of human pharmaceuticals », Article, Aquat Tox, New York (États-Unis), 2006; 76: 122-59
- [8] Pal A, Yew-Hoong Gin K, Yu-Chen Li A, et al, « Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects », article, Sci Tot Environ, New York (États-Unis), 2010, 408: 6062-9.
- [9] Garric J, Ferrari B, « Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique », article, Rev Sci Eau, New York, États-Unis 2005, 18(3): 307-30.
- [10]. Camus A, « La pollution des eaux par le médicament », article, perscrire, France, 2007, 27(284): 460-4 .
- [11] Daughton CG, Ternes TA, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change », article, Environ Health Perspect, New York, États-Unis 1999, 107(6): 907-42.
- [12]. Castiglioni S, Bagnati R, Fanelli R, et al, « Removal of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Italy », article, Environ Sci Technol, New York, États-Unis, 2006, 40: 357-63.
- [13] PHARMACOPÉE EUROPÉENNE 6e EDITION publiée le 16 juillet 2007 remplace la 5e Edition à dater du 1er janvier 2008, P1325.

- [14] R. Goslich, R. Dillert, et D. Bahnemann, « Solar water treatment: Principles and reactors », *Water Sci. Technol.*, vol. 35, no 4, p. 137-148, 1997.
- [15] S. Chergui–Bouafia et R. Alloune, « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications », *Rev. Energ. Renouvelables ICRESD-07 Tlemcen*, p. 163–170, 2007.
- [16] L. Wojnárovits et E. Takács, « Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review », article, *Angletter , Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, p. 120-134, mars 2014.
- [17] George V., « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution. », article, *journal of physical and chemical, Angletter*, 2009, 17.10-106.
- [18] Haddou M, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », thèse de doctorat, Université de Toulouse, France, 2010.
- [19] Bousnoubra, « étude comparative de la photo-dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux », Thèse de doctorat, Université Mentouri, Constantine, 2010.
- [20] Kesraoui A, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », thèse de doctorat, Université Paris-Est, France, 2008.
- [21] L. Wojnárovits et E. Takács, « Rate coefficients of hydroxyl radical reactions with pesticide molecules and related compounds: A review », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 96, p.120-134, mars 2014.
- [22] George V. Buxton, « Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (HO•/O•-) in aqueous solution. », 1988.
- [23] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [24] I. Bousnoubra, « étude comparative de la photo-dégradation du vert de méthyle par divers procédés photochimiques en milieu aqueux », Thèse, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [25] A. Kesraoui-Abdessalem, « Dégradation des pesticides chlortoluron, carbofurane et bentazone en milieux aqueux par les procédés d'oxydation avancée », Université Paris-Est, 2008.
- [26] David R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics - CRC Press - 2004 – CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 85.pdf. 2004.

- [27] Glaze H., Kang J, Chapin H, « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation » , Ozone Sci. Eng Now York, États-Unis, 2006. vol. 9, no 4, p. 335-352.
- [28] Jean-Louis Brisset, « Decharge électriques glissantes à la pression atmosphérique et leurs applications à l'environnement », 2009.
- [29] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The Chemistry of Water Treatment Processes Involving Ozone, Hydrogen Peroxide and Ultraviolet Radiation », Ozone Sci. Eng., vol. 9,no 4, p. 335-352, sept. 1987.57
- [30] M. B. Rubin, « The history of ozone: the Schönbein period, 1839–1868 », Bull Hist Chem, vol. 26, no 1, p. 40–56, 1839.
- [31] Derradji CH, « traitement des eaux usées industrielles / dégradation des colorants azoïques par un procédés intégré couplant un procédés d'oxydation avancée et un traitement biologique », thèse de doctorat, Université Ferhat Abbas, Stif, 2012.
- [32] M. Peleg, « The chemistry of ozone in the treatment of water », Water Res., vol. 10, no 5, p. 361-365, 1976.
- [33] B. R. Muhyedeen, « DFT and Ab Initio Study of the Mechanism of Ozone Reaction with Light Hydrocarbons in the Troposphere », J Euro Scien Rese, vol. 16, p. 490–505, 2007.
- [34] W. H. Glaze, « Drinking-water treatment with ozone », Environ. Sci. Technol., vol. 21, n3, p. 224-230, mars 1987.
- [35] SAHMI A, « Application du procédé d'électrocoagulation pour le traitement des Rejets liquides des raffineries de pétrole. Cas de la Raffinerie d'Alger de Sidi R'Cine», Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, mémoire de magister, Algérie ,2014.
- [36] Chaaouch k, «étude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'untention», thèse de doctorat, Université Mentouri Constantine, Constantine, 2010/2011.
- [37] drogui P, zaviska F, «procédes d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des influents industriels ; application à la dégradation des polluants réfractaires », revue des sciences de l'eau, 2009, 22, 4.
- [38] (GANDINI et al, 1998; RAJESHWAR et IBANEZ, 1997) p54.55
- [39] CALVIN et POON, 1997; COMNINELLIS, 1992) p45.46
- [40] Physique générale: Électricité et magnétisme - Page 216, 1993.

- [41] M. Murillo Murillo, « Caractérisation de l'effet d'un traitement au peroxyde d'hydrogène sur une boue. Application à la réduction de la production de boue », Thèse de doctorat à l'institut national des sciences appliquées de Toulouse, 2004.
- [42] Radha KV, Sridevi V, Kalaivani K ,*Bioresource Technology*, 100:987-990,2009.
- [43] Ammar HB, Ben Brahim M, Abdelhédi R, Samet Y ,*Separation and Purification Technology*, 157:9-16, 2016.
- [44] Samet Y, Agengui L, Abdelhedi R, *Chemical Engineering Journal* ,161:167-172 ,2010.
- [45] Brillas E, Sires I, Arias C, Pere Luis Cabot PL, Centellas F, Rodriguez RM, Jose Garrido JA ,*Chemosphere*, 58:399-406,2005.
- [46] Chiang LC, Chang JE, Wen TC ,*Journal of Environmental Science and Health*, 30:753-771,1995.
- [47] Muruganathan M, Yoshihara S, Rakuma T, Uehara N, Shirakashi T ,(2007).
- [48] Krysa J, Keppert M, Jirkovsky J, Stengl V, Subrt J ,*Materials Chemistry and Physics*,86:333-339,2004.
- [49] Guivarch E,Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée , paris est , france, 2014 .
- [50] Diagne M, Oturan N, Oturan MA ,*Chemosphere* 66 :841-848, 2007.
- [51] Palma-Goyes RE, Guzman-Duque FL, Penuela G, Gonzalez I, Nava JL, Torres-Palma RA ,*Chemosphere* 81:26-32, 2010.
- [52] Chachou L, Gueraini Y, Bouhalouane Y, Poncin S, LiK HZ, Bensadok K ,*Environmental Technology*, 36:1924-1932,2010.
- [53] Dai Q, Zhou J, Weng M, Luo X, Feng D, Chen J ,*Separation and Purification Technology*, 166:109-116,2016.