

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة الجيلالي بونعامة - خميس مليانة

Université Djilali Bounaama - Khemis Miliana

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences et de la Technologie



Mémoire du Projet de Fin d'Etude

Pour l'obtention de diplôme Master

En : Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Procédés de l'environnement

Thème :

Etude paramétrique de procédé d'oxydation anodique pour l'élimination des polluants émergents. Dégradation et minéralisation de l'ibuprofène, aténolol et oxytétracycline.

Devant le jury composé de :

M ^r A. SAHMI	Encadreur.
M ^{me} L. SLIMANE	Examinatrice.
M ^{me} T. HAMAD	Examinatrice.

Présenté par :

- SOUMATIA AMINA
- SEGHIR MOKHTAR NESRINE

Année Universitaire : 2019/2020

Remerciements



Nous tenons à remercier le bon dieu pour le courage et la patience qu'il nous a offert pour aboutir à la réalisation de ce mémoire.

Nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos sincères remerciements à notre encadreur Sahmi Abdelaziz, pour avoir dirigé ce travail et pour son aide, son soutien, sa compréhension et ses encouragements constants. Nous le remercions également pour ses innombrables conseils.

Nos remerciements vont également aux membres du jury pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Un grand merci à nos familles pour leurs soutiens aussi bien pour leurs sacrifices.

Dédicace Amina

Je tiens à dédier ce modeste travail :

*Avant tout, à la lumière de ma vie, la source de mon bonheur
mes parents.*

*A mes sœurs : NASSIMA, NESRINE et son mari ainsi
leurs fils YUCEF*

*A mon frères : SID ALI et leurs fils MOHAMED
DHIAA*

A tous la famille SOUMATIA et BITTAM

A ma binôme NESRINE et toute sa famille

A toute la promotion de génie des procédés de

L'environnement et génie pharmaceutique

Dédicace Nesrine

Je dédie ce modeste travail à :

*A mes très chers parents qui m'ont toujours
Soutenu et pour leurs encouragement.*

*A mes très chères frère et sœur : WIAM son mari et leurs fils
en particulier IYAD, MOHAMED*

*A tous les familles SEGHIR MOKHTAR et
BENMOUMEN*

A ma binôme AMINA et toute sa famille

*A toute la promotion de génie des procédés de
L'environnement et génie pharmaceutique*

المخلص

المركبات الصيدلانية هي مواد كيميائية نشطة بيولوجيًا محتملة في البيئة ، وكان إزالتها من الماء مصدر قلق متزايد. أظهرت التقنيات الكهروكيميائية الجديدة تطبيقها المحتمل في معالجة مياه الصرف الصحي المحتوية على المستحضرات الصيدلانية. في هذه الدراسة ، تم إجراء تحلل الأيبوبروفين والأوكسي تتراسيكلين والأتينولول في محلول مائي بواسطة طريقة الأكسدة الكهربائية باستخدام الأنودات الماس المشبع بالبورون (BDD) و Ti / Pt و Pt . تأثير عوامل التشغيل المختلفة ، مثل كثافة التيار المطبق ، ودرجة الحرارة ، والتركيز الأولي لإيبوبروفين ، وأوكسي تتراسيكلين وأتينولول وقيمة الأس الهيدروجيني ، على كفاءة تحلل الأخير مع أنود BDD تم التحقيق فيه. بالمقارنة مع الأنود Ti/Pt ، فإن أنود BDD لديه معدل أكسدة أعلى وكفاءة تيار أكبر.

الكلمات المفتاحية: عمليات الأكسدة المتقدمة ، الأكسدة الانودية ، التحلل ، التمعدين ، المركبات الصيدلانية

Résumé

Les composés pharmaceutiques sont des substances chimiques bioactives potentielles dans l'environnement, et leur élimination de l'eau a suscité des préoccupations croissantes. De nouvelles techniques électrochimiques ont montré leur application potentielle dans le traitement des eaux usées contenant des produits pharmaceutiques. Dans cette étude, la dégradation de l'ibuprofène, l'oxytétracycline et l'aténolol en solution aqueuse a été réalisée par une méthode d'électro-oxydation avec des anodes de diamant dopé au bore (BDD), Ti / Pt et le Pt . l'influence de divers paramètres de fonctionnement, tels que la densité de courant appliqué, la température, la concentration initiale d'ibuprofène, l'oxytétracycline et l'aténolol et la valeur du pH, sur l'efficacité de la dégradation de ces derniers avec l'anode BDD a été pris étudiée. En comparaison avec l'anode Ti/Pt , l'anode BDD possède un taux d'oxydation et une efficacité de courant plus élevé.

Mots clés : Procédés d'Oxydation Avancée, Oxydation anodique, dégradation, minéralisation, composés pharmaceutiques.

Abstract

Pharmaceutical compounds are potential bioactive chemicals in the environment, and their removal from water has been of growing concern. New electrochemical techniques have shown their potential application in the treatment of wastewater containing pharmaceuticals. In this study, the degradation of ibuprofen, oxytetracycline and atenolol in aqueous solution was carried out by an electro-oxidation method with boron-doped diamond (BDD), Ti / Pt and Pt anodes.

The influence of various operating parameters, such as applied current density, temperature, initial concentration of ibuprofen, oxytetracycline and atenolol and pH value, on the degradation efficiency of the latter with the BDD anode was taken studied. . In comparison with Ti/Pt anode, BDD anode has higher oxidation rate and current efficiency.

Keywords: Advanced Oxidation Processes, Anodic oxidation, degradation, mineralization, pharmaceutical compounds.

Sommaire

Résumé.....	I
Liste Des Tableaux	VI
Liste Des Figures	VII
Liste des abréviations.....	XI
Introduction générale	- 1 -
I Les Résidus Pharmaceutiques	- 4 -
I.1. Introduction	- 4 -
I.2. Pollution Des Eaux.....	- 4 -
I.3. D'où vient toute cette pollution	- 4 -
I.4. Les substances pharmaceutiques	- 4 -
I.5. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement	- 5 -
I.6. Voies d'émission des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	- 7 -
I.7. Effets des produits pharmaceutiques sur l'environnement.....	- 8 -
I.8. Les anti-inflammatoires.....	- 9 -
I.8.1. Les anti-inflammatoires stéroïdiens.....	- 9 -
I.8.2. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens	- 9 -
I.8.2.1. L'Ibuprofène	- 10 -
I.8.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'Ibuprofène	- 10 -

I.8.2.1.2. Toxicité de l'Ibuprofène pour les organismes vivants	- 12 -
I.9. Les antibiotiques	- 12 -
I.9.1. L'oxytétracycline	- 12 -
I.9.2. Impact des antibiotiques sur la santé et l'environnement	- 13 -
I.10. Aténolol	- 14 -
I.11. Conclusion	- 15 -
II. Traitement des eaux contaminées	- 17 -
II.1. Introduction	- 17 -
II.2. Procédés de traitement des eaux chargées en contaminants pharmaceutiques	- 17 -
II.2.1. Procédés Classiques	- 18 -
II.2.1.1. Procédés biologiques	- 18 -
II.2.2. Procédés Physico-chimiques	- 18 -
II.2.2.1. Adsorption	- 18 -
II.2.2.2. Coagulation	- 19 -
II.2.2.3. Filtration membranaire	- 19 -
II.2.3. Procèdes chimiques	- 19 -
II.2.4. Les procédés d'oxydation avancée	- 20 -
II.2.4.1. Radicaux hydroxyles	- 23 -
II.2.4.2. Réactivité des radicaux hydroxyles	- 25 -
II.2.4.3. Procédés électrochimiques	- 26 -
II.2.4.3.1. Oxydations indirectes	- 27 -

II.2.4.3.2. Oxydations directe	- 28 -
II.2.4.3.3. Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type (MOx)	- 28 -
II.3. Conclusion.....	- 30 -
III Synthèse bibliographique	- 33 -
III.1. Introduction	- 33 -
III.2. Dégradation de l'oxytétracycline par le procédé d'oxydation anodique	- 33 -
III.2.1. Dispositif expérimental	- 33 -
III.2.1.1. Les électrodes utilisées	- 34 -
III.2.1.2. Techniques analytiques.....	- 34 -
III.2.2. Résultats et discussions	- 35 -
III.2.2.1. Effet de la nature du matériau constituant de l'anode	- 35 -
III.2.2.2. Effet de l'apport supplémentaire du dioxygène	- 36 -
III.2.2.3. Effet de la nature de l'électrolyte support.....	- 37 -
III.2.2.4. Effet du pH de la solution	- 40 -
III.2.2.5. Effet de l'intensité du courant	- 41 -
III.2.2.6. Etude de la cinétique de dégradation de l'OTC.....	- 43 -
III.3. Dégradation de l'Aténolol par le procédé d'oxydation anodique	- 44 -
III.3.1. Protocole expérimental.....	- 44 -
III. 3.1.1. Matériels de mesure et d'analyse	- 45 -
III. 3.1.2. Les électrodes utilisées	- 45 -
III.3.2. Résultats et discussion.....	- 45 -

III. 3.2.1. Voltamétrie cyclique.....	- 45 -
III. 3.2.2. Comportement électrochimique de l'aténolol sur une électrode en BDD	- 46 -
III. 3.2.3. Choix du matériau constituant l'anode	- 47 -
III. 3.2.4. Effet de l'intensité du courant	- 49 -
III.3.2.5. Calcul de l'énergie spécifique consommée.....	- 51 -
III.3.2.6. Effet de la nature et la concentration de l'électrolyte	- 51 -
III.3.2.7. Effet de la concentration de l'électrolyte	- 53 -
III.3.2.8. Effet de la concentration de l'aténolol.....	- 53 -
III.3.2.9. Effet du pH.....	- 55 -
III.4. Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique.....	- 56 -
III.4.1. Cellule Electrochimique	- 56 -
III.4.2. Résultats et discussion.....	- 57 -
III.4.2.1. Influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation	- 57 -
III.4.2.2. Influence du matériau de l'anode sur la dégradation de l'ibuprofène	- 58 -
III.4.2.3. Effet du courant appliqué et de l'électrolyte support sur la cinétique d'oxydation	- 60 -
III.4.2.4. Influence de la concentration initiale d'ibuprofène	- 61 -
III.4.2.5. Influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation.....	- 62 -
III.5. Tests microbiologiques.....	- 63 -
III.6. Conclusion	- 65 -
Conclusion générale.....	- 68 -
 Bibliographie	- 71 -

Liste des Tableaux

Tableau I-1: Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement -----	6 -
Tableau I-2: Solubilité du l'ibuprofène dans quelques solvants organique -----	10 -
Tableau I-3: Les propriétés physicochimiques de l'ibuprofène -----	11-
Tableau I-4: Propriétés physico-chimiques de l'OTC-----	13 -
Tableau I-5: Propriétés physico-chimiques de l'aténolol -----	15 -
Tableau II-1: Potentiels redox de certains oxydants -----	25 -
Tableau II-2: Les différents modes d'action du radical hydroxyle. -----	26 -
Tableau III-1: Les chiffres de croissance différent bactéries en présence des effluents traités et non traités. Eau distillée, disque vide, à l'entrée et après traitement -----	64 -

Liste des Figures

Figure I-1: Les substances pharmaceutiques -----	5 -
Figure I-2: Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement --	8 -
Figure I-3: Solubilité de l'ibuprofène en fonction du pH -----	11 -
Figure I-4: Structure de l'oxytétracycline -----	13 -
Figure I-5: Structure de l'aténolol -----	14 -
Figure II-1: Classification des procédés d'oxydation avancée -----	22 -
Figure II-2: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles -----	23 -
Figure II-3: Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$ -----	24 -
Figure II-4: Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type (MOx) -----	29 -
Figure III-1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences d'électrolyse--	34 -
Figure III-2: Effet de la nature du matériau anodique sur la dégradation de l'OTC. $[\text{OTC}]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 40$ mM; $I = 300$ mA-----	36 -
Figure III-3: Effet de l'apport supplémentaire du dioxygène sur la dégradation de l'OTC. $[\text{OTC}]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 40$ mM; $I = 100$ mA; BDD/ Feutre de carbone -----	37 -
Figure III-4: Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OTC. $[\text{OTC}]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $I = 100$ mA; BDD/ Feutre de carbone -----	38 -
Figure III-5: Effet de la concentration de l'électrolyte sur la dégradation de l'OTC. $[\text{OTC}]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $I = 100$ mA; BDD/ Feutre de carbone -----	39 -

Figure III-6: Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de l'OTC. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; $[Na_2SO_4] = 40$ mM; $I = 100$ mA; BDD/ Feutre de carbone	-----41 -
Figure III-7: Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'OTC. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $[Na_2SO_4] = 40$ mM; BDD/ Feutre de carbone	-----42 -
Figure III-8: Effet de l'intensité du courant appliqué sur le rendement de la dégradation de l'OTC et l'EESC après 180 min de traitement. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $[Na_2SO_4] = 40$ mM; BDD/ Feutre de carbone	----- 43 -
Figure III-9: Tracé du graphe $(\ln [C_0] / [C])$ en fonction de la nature de l'électrolyte. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; pH=3; $[Na_2SO_4] = 50$ mM; $I = 50$ mA; BDD/ Feutre de carbone	----- 44 -
Figure III-10: Dispositif expérimental du procédé électrochimique	----- 44 -
Figure III-11: Allure des voltammogrammes	----- 46 -
Figure III-12: Courbe potentiel-courant de l'aténolol sur une électrode en BDD (pH= 3, $[Na_2SO_4] = 0.5$ M)	----- 47 -
Figure III-13: Effet du matériau de l'anode sur l'efficacité du procédé anodique ($C_0 = 100$ mg O_2/L , $[Na_2SO_4] = 0.5$ M, $I = 0.5$ A, pH= 3, cathode en graphite)	----- 48 -
Figure III-14: Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation de l'aténolol. ($C_0 = 0.17$ mM, $[Na_2SO_4] = 0.5$ M, pH= 3)	----- 50 -
Figure III-15: Evolution de l'EESC et du taux de réduction de la DCO en fonction de l'intensité du courant. ($C_0 = 0.17$ mmol, pH= 3, $[Na_2SO_4] = 0.5$ M, $t = 240$ min)	----- 51 -

Figure III-16: Effet de la nature de l'électrolyte sur la minéralisation de l'Aténolol ($C_0 = 0.17$ mmol, $I = 0.3A$, $pH = 3$)	- 52 -
Figure III-17: Effet de la concentration de Na_2SO_4 sur la minéralisation de l'aténolol. ($C_0 = 0.17$ mmol, $I = 0.3A$, $pH = 3$)	- 53 -
Figure III-18: Effet de la concentration de l'aténolol sur l'efficacité du procédé OA. ($I = 0.3A$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0.5M$, cathode en graphite)	- 54 -
Figure III-19: Effet du pH sur la minéralisation de l'aténolol	- 55 -
Figure III-20: Schéma du dispositif utilisé pour effectuer les expériences d'électrolyse	- 56 -
Figure III-21: Effet du pH initial sur la dégradation de l'ibuprofène : $[IBU]_0 = 0,2$ mM, $[NaCl] = 100$ mM, $I = 100mA$, anode BDD	- 57 -
Figure III-22: Influence du matériau de l'anode de dégradation de l'ibuprofène ($[IBU]_0 = 0,2$ mM, $[NaCl] = 100$ mM, $pH = 3$, courant appliqué = 500 mA)	- 58 -
Figure III-23: Influence du matériau de l'anode sur la minéralisation (0,2 mM d'ibuprofène, $[NaCl] = 100$ mM, $pH = 3$, $I = 500$ mA)	- 59 -
Figure III-24: Effet du courant sur la dégradation de l'ibuprofène ($[IBU]_0 = 0,2$ mM) des (a) 0,05 M de Na_2SO_4 et (b) 0,1 M de $NaCl$, $pH = 3$ avec l'anode BDD)	- 60 -
Figure III-25: Effet du courant sur la minéralisation de l'ibuprofène ($[IBU]_0 = 0,2$ mM, $I = 50 - 500$ mA, (a) 0,05 M de Na_2SO_4 et (b) 0,1 M de $NaCl$, $pH = 3$)	- 61 -
Figure III-26: Influence de la concentration initiale de l'ibuprofène sur la cinétique de dégradation à (500 mA. $[Na_2SO_4] = 0,05$ M, $pH = 3$)	- 62 -

Figure III-27: Effet de la densité du courant sur la dégradation de l'ibuprofène ($[IBU]_0 = 2 \text{ mM}$, $[NaCl] = 100 \text{ mM}$, $I = 500 \text{ mA}$, $pH = 3$)----- **63** -

Figure III-28: Croissance des bactéries A) *Escherichia coli*, B) *Bacillus subtilis* et C) *Klebsiella pneumoniae* en présence des effluents traités et non traités. (T(eau distillée), DV, AVT, APT) ----- **64** -

Liste des abréviations

AINS : Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

AIS : Les anti-inflammatoires stéroïdiens

BDD : Diamant dopé au Bore

DBO5 : Demande biologique en oxygène

DCO : Demande chimique en oxygène

CLHP : Chromatographie Liquide à Haute Performance

COT : Carbone Organique Total

E.Coli : Escherichia Coli

EESC : Energie Electrique Spécifique Consommée

ENH : Electrode normale à hydrogène

IBU : Ibuprofène

I : Courant appliqué

KPP : Constante apparente

MES : Matières en suspension

OA : Oxydation Anodique

OTC : Oxytétracycline

pH : Potentiel hydrogène

POAs : Procédés d'Oxydation Avancée

PT : Platine

Ti / Pt : Titane platiné

UV : Spectroscopie UV-Visible

• : Radicaux hydroxyles adsorbés

Introduction

Introduction générale

Depuis plusieurs années, on assiste à une pollution grandissante des eaux superficielles et souterraines. Les pollutions majeures, liées à l'activité humaine, sont constituées de rejets industriels (métaux, colorants, produits chimiques), de phytosanitaires (tensioactifs, produits de traitements agricoles) et produits pharmaceutiques (produits vétérinaires et molécules thérapeutiques comme les antibiotiques, anticancéreux et hormones de synthèse). Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure.

Parce que les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'un intérêt public. Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, est établie à l'échelle mondiale.

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques. Les niveaux de produits chimiques émergents, y compris les produits pharmaceutiques, ont augmenté de façon spectaculaire et ceux-ci constituent une menace pour la santé environnementale et humaine, puisque la plupart de ces substances sont vendues sans ordonnance médicale, leur production, leur disponibilité et leur utilisation sont une source de préoccupation pour gestion efficace des écosystèmes d'eau douce. Même si les concentrations dans l'eau sont très faibles, il est démontré que certains de ces résidus de médicaments ont des effets mesurables sur différentes espèces aquatiques (en particulier poissons et batraciens). Les résidus de médicaments sont donc considérés comme des polluants émergents susceptibles d'affecter la qualité des milieux aquatiques.

Généralement le traitement des eaux usées s'est fait de manière conventionnels (traitement biologique, physico-chimique procédés membranaires, adsorption...). Cependant, ces procédés ont l'inconvénient de transférer la pollution d'une phase aqueuse vers une nouvelle phase, et conduisent pour la plupart à la formation de boues concentrées, créant ainsi un problème de déchets secondaires, ou à une régénération des matériaux souvent très coûteuse.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont des puissants oxydants, très réactif et non sélectif, capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2 , N_2 et H_2O .

Dans ce travail, nous avons fait appel au procédé électrochimique d'oxydation avancée dit "Oxydation anodique" (OA) pour étudier et déterminer les conditions expérimentales optimales de dégradation et de minéralisation en solution aqueuse de trois substance pharmaceutique. Le choix de cette étude se justifie par le fait que ces produits médicamenteux sont non biodégradables (bio-réfractaires) et largement solubles en milieu aqueux et peuvent donc se trouver dans l'eau en tant que polluants organiques persistants.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres suivant une introduction générale ;

- Le premier chapitre on donne une généralité sur les substances pharmaceutiques dans l'environnement et leurs effets dans ce dernier,
- Le second chapitre nous aborderons quelques techniques conventionnelles et avancés d'élimination des composés organiques présents dans les eaux, l'oxydation anodique en particulier,
- le troisième chapitre est consacré à l'ensemble des méthodes expérimentales adoptées, ainsi que le dispositif expérimental de dépollution et les techniques d'analyse, discussion et les résultats expérimentaux obtenus, ainsi que des tests de bio toxicité ont été réalisés afin de déterminer l'élimination de la toxicité,
- On termine par une conclusion générale, résumant l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus au cours de ce travail.

Chapitre I

Les résidus pharmaceutiques

I Les Résidus pharmaceutiques

I.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons essayé de donner en premier lieu un aperçu général sur la pollution de l'eau et où vient-elle.

En second lieu sur la présence des substances pharmaceutiques dans l'environnement, ainsi que leur impact sur ce dernier.

I.2. Pollution des eaux

La pollution ou la contamination de l'eau peut être définie comme la dégradation de celle-ci en modifiant ses propriétés physiques, chimiques et biologiques; par des déversements, rejets, dépôts directs ou indirects de corps étrangers ou de matières indésirables telles que les microorganismes, les produits toxiques, les déchets industriels [1].

I.3. D'où vient toute cette pollution

Il y a deux sources principales qui engendrent la pollution une source naturelle représentée par les phénomènes naturels comme : le lessivage des sols, les volcans, les irradiations...etc. Par ailleurs la source anthropique est vaste selon les domaines d'utilisation des eaux, [2].

Les substances polluantes peuvent avoir différentes origines à savoir:

- ❖ Urbaine (activités domestiques; eaux d'égout, eaux de cuisine...etc.) ;
- ❖ Agricole (engrais, pesticides) ;
- ❖ Industrielle (chimie-pharmacie, pétrochimie, raffinage...etc.) ;
- ❖ Ancienne décharge [1].

I.4. Les substances pharmaceutiques

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

- L'effet pour lequel elles sont conçues (Antibiotiques, Analgésiques...)

- Leur structure chimique
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques. Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre [3].

Les produits pharmaceutiques, qui sont conçus pour être des substances biologiquement actives, peuvent aussi être source de préoccupation par leurs interactions possibles avec les organismes non ciblés dans l'environnement mais aussi pour les humains [4,5]. Ils sont généralement lipophiles et résistants à la biodégradation, ayant ainsi un grand potentiel d'accumulation et de persistance dans l'environnement. En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique [5].



Figure I-1: Les substances pharmaceutiques.

I.5. Les produits pharmaceutiques dans l'environnement

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique a été signalée à partir du début des années 1980. Par la suite, plusieurs travaux scientifiques ont confirmé la présence de produits pharmaceutiques dans le milieu aqueux [6].

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/L}$ dans diverses matrices environnementales, incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc [7].

Le tableau I-1 regroupe les composés les plus abondants dans la nature ainsi que leurs concentrations.

Tableau I-1: Composés pharmaceutiques abondants dans l'environnement [7].

Groupe	Produits pharmaceutiques	Concentration ($\mu\text{g/L}$)
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin	1.7
Antidépresseurs	Mianserin	0.004
Tranquillisants	Diazépam	
Antiépileptique	Carbamazépine	1.21
Anti inflammatoires/ Analgésiques	Acide asétylsalicylique(Aspirine), Diclofénac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol	10
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Ioméprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine	//
Beta- Bloquants	Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol, Bétaxolol	1.07

Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide	1.46
Diurétiques	Furosémide	0.067
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrrique, Fénofibrate, Gemfibrozil	2.53

I.6. Voies d'émission des produits pharmaceutiques 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 (Figure I-2). 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. De plus, il a été démontré que les installations de fabrication des produits pharmaceutiques déversent des substances actives dans les cours d'eau avoisinants [8].

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 [8].

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.



Figure I-2: Voies d'émission des produits pharmaceutiques qui pénètrent dans l'environnement [8].

I.7. Effets des produits pharmaceutiques 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 flore (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 [9].

I.8. Les anti-inflammatoires

Un anti-inflammatoire est un médicament destiné à combattre une inflammation. D'une façon générale, l'inflammation est une réaction de défense de l'organisme face à une lésion ou une agression, elle permet de neutraliser l'agent pathogène extérieur (Virus, parasite, bactérie, antigène) et de réparer les tissus lésés suite à un traumatisme, une brûlure ou une irradiation [10].

Les anti-inflammatoires peuvent se présenter sous plusieurs formes pharmaceutiques tels que le comprimé, le gel et la solution injectable. Il existe deux grandes classes d'anti-inflammatoires : les anti-inflammatoire stéroïdiens et les anti-inflammatoire non stéroïdiens [11]

I.8.1. Les anti-inflammatoires stéroïdiens

Les anti-inflammatoires stéroïdiens sont des produits pharmaceutiques contenant des corticoïdes qui permettent de réduire une inflammation. Ils aident à traiter les signes de la manifestation inflammatoire en éliminant l'eau et les sels contenus dans les tissus. Les corticoïdes sont des substances proches des hormones naturelles que l'on retrouve dans notre corps. Ils ont servi, durant les années 40, à traiter les pathologies rhumatismales graves. Les AIS présentent certains effets secondaires savoir ; la sécheresse de la peau, les difficultés de cicatrisation, la prise de poids, les troubles de la vision et l'apparition ou l'aggravation d'un état diabétique [11].

I.8.2. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont définis par opposition aux corticoïdes. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des médicaments destinés à prévenir ou à contenir les manifestations inflammatoires. Ils ont une action uniquement symptomatique en agissant sur la physiopathologie de l'inflammation, sans agir sur son étiologie qui devra être traitée à part. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens présentent aussi certains effets secondaires tels que les troubles digestifs et neuropsychiques ainsi que les phénomènes allergiques [11].

I.8.2.1. L'Ibuprofène

L'ibuprofène est un composé aromatique qui est fabriqué pour être utilisé en tant qu'un médicament dans l'industrie pharmaceutique. L'ibuprofène a été découvert en Nottingham, Angleterre par le Dr Stuart Adams, John Nicholson et Collin Burrows [12].

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propénoïque [13] spécifiquement utilisé pour traiter les douleurs qui surviennent à la menstruation, maux de tête, maladies inflammatoires comme la polyarthrite rhumatoïde et certaines maladies courantes comme le rhume [12].

I.8.2.1.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'Ibuprofène

L'ibuprofène (IBU) est disponible sous forme d'une poudre blanche cristallisée. C'est un solide faiblement cireux avec une faible odeur et un goût fort et caractéristique. Une fois avalé, l'IBU laisse une sensation brûlante dans la gorge. L'ibuprofène est faiblement soluble dans l'hexane, mais soluble dans l'éthanol, octanol, diméthylsulfoxyde et chloroforme. Le tableau I-2 suivant donne la solubilité approximative du l'IBU dans certains solvants organiques.

Tableau I-2: Solubilité du l'ibuprofène dans quelques solvants organiques [14].

Solvant	Solubilité approximative à température ambiante (%)
Acétone	>10
Ethanol	>10
Octanol	33.0
Hexane	3.3
Eau distillée	<0.1

La solubilité du l'ibuprofène est proportionnelle au pH du milieu (figure I-3). En effet, la solubilité du l'IBU augmente brusquement avec le pH, c-à-d le médicament étant en grande partie insoluble à de faibles pH, il devient facilement soluble à des pH alcalins.

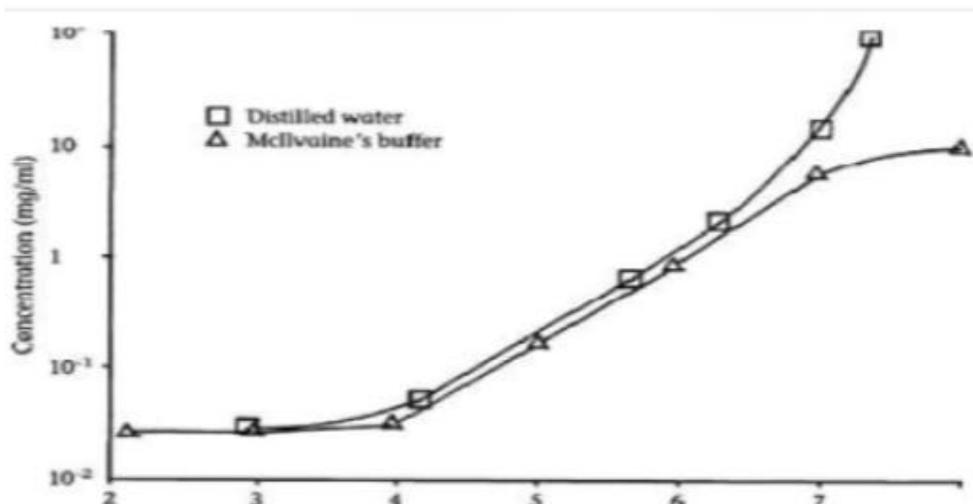


Figure I-3: Solubilité de l'ibuprofène en fonction du pH [14].

Tableau I-3: Les propriétés physicochimiques de l'ibuprofène [15].

Poids mol. (g/mole)	206,28
Formule chimique	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Structure chimique	
Solubilité (mg/l) (25°C)	21
Kd (l/kg)	453.79
log K _{ow}	3.94
Température de fusion (°C)	75 à 77,5
pKa (20°C)	4,91
Tension de vapeur (Pa)	2,48 X 10 ⁻²
Constante de la loi de Henry (atm/m ³ /mole)	1,5 X 10 ⁻⁷

I.8.2.1.2. Toxicité de l'Ibuprofène pour les organismes vivants

Les données concernant la létalité de l'ibuprofène chez les organismes aquatiques et terrestres demeurent incomplètes [15]. Une étude d'évaluation des risques a mesuré des valeurs d'écotoxicité de certains produits pharmaceutiques dont l'ibuprofène en utilisant trois tests biologiques différents, à savoir, les poissons, les daphnies et les algues. Cette étude a montré que certains composés, tels que l'ibuprofène, diclofénac et les fibrates, ont une influence dans les trois tests biologiques [16]. Chez l'homme, en tant que médicament hydrophobe, l'ibuprofène peut avoir une très faible biodisponibilité et une incidence dans la toxicité gastro-intestinale et l'ulcération.

D'autre part, les produits potentiellement toxiques peuvent être générés par la dégradation incomplète des polluants organiques lors de leur traitement par des procédés d'oxydation chimiques, photochimiques ou électrochimiques.

I.9. Les antibiotiques

L'antibiotique est l'une des découvertes les plus importantes et la dernière révolution en médecine pour le traitement des humains [17], c'est une substance chimique, qui a la capacité d'inhiber la croissance et même de détruire les bactéries et autres micro-organismes [18].

Le terme antibiotique se rapporte à des substances possédant une activité antibactérienne, antifongique ou antiparasitaire. La plupart de ces substances ont une origine microbienne, mais elles peuvent être également semi-synthétiques ou totalement synthétiques [19].

I.9.1. L'oxytétracycline

L'oxytétracycline (OTC) est un antibiotique appartenant à la classe des tétracyclines, il possède un large spectre, actif contre une grande variété de bactéries. Du fait de sa consommation élevée en médecine humaine, vétérinaire mais également en agriculture, l'oxytétracycline figure parmi les antibiotiques les plus détectés dans les eaux usées, les eaux de surface, les eaux souterraines et les boues avec des concentrations variant du ng/L au µg/L [20].

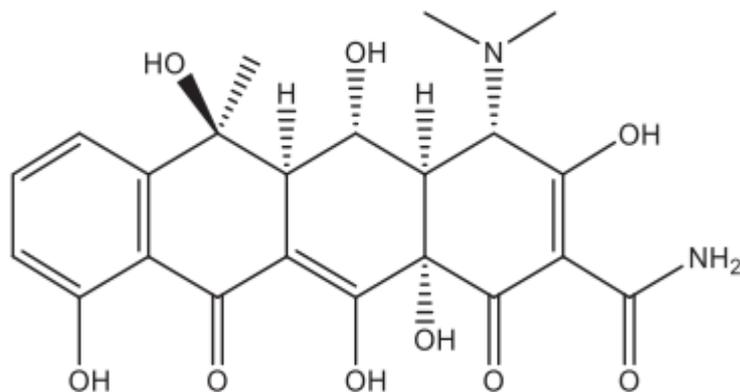


Figure I-4: Structure de l'oxytétracycline [21].

Tableau I-4: Propriétés physico-chimiques de l'OTC [20].

Formule	$C_{22}H_{24}N_2O_9$
Poids moléculaire	460 g
Solubilité	Facilement soluble dans l'eau (195 mg/L), assez soluble dans l'éthanol à 96 pour cent.
Température de Fusion	183 °C
pKa	3,57 ; 7,49 et 9,88
Absorbance	354-376 nm

I.9.2. Impact des antibiotiques sur la santé et l'environnement

Les antibiotiques occupent une place importante en raison des grandes quantités consommées en médecine humaine et vétérinaire. Bien que la quantité de ces produits rejetée dans l'environnement soit faible, leur accumulation constitue un risque potentiel pour les organismes aquatiques et terrestres à long terme [23].

La présence des antibiotiques à usage humain et vétérinaire dans l'écosystème aquatique est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances résistent aux traitements des stations d'épuration, ce qui engendre leur introduction et accumulation dans l'environnement. L'organisation mondiale de la santé considère la résistance antimicrobienne comme un sérieux

problème de santé public qui doit être géré en extrême urgence [24]. Les bactéries et les gènes résistants aux antibiotiques réduisent le potentiel curatif des composés antimicrobiens à l'égard des bactéries pathogènes humaines et animales [17]

I.10. Aténolol

Aténolol, [(R, S) -4- (2-hydroxy-3-isopropylaminopropoxy) phénylacétamide], un médicament appartenant au groupe des β -bloquants [25] (Les β -bloquants sont des médicaments antagonistes des récepteurs β -adrénergiques. Ils appartiennent au groupe des produits pharmaceutiques cardiovasculaires et sont généralement utilisés pour le traitement de l'hypertension et cardiaque dysfonctionnement) [26]. cardioselectifs des inhibiteurs β_1 , prescrit pour le traitement de l'hypertension, l'angine de poitrine, l'arythmie cardiaque, de la migraine et du glaucome.

Les β - bloquants sont relativement toxiques et la plupart ont une marge thérapeutique étroite. L'aténolol est un amino alcool et possède un centre chiral (Figure I-5). Il s'agit d'un composé polaire hydrophile [25].

Aténolol se présente sous la forme poudre blanche, assez soluble dans l'eau, soluble dans l'éthanol, peu soluble dans le chlorure de méthylène [27]

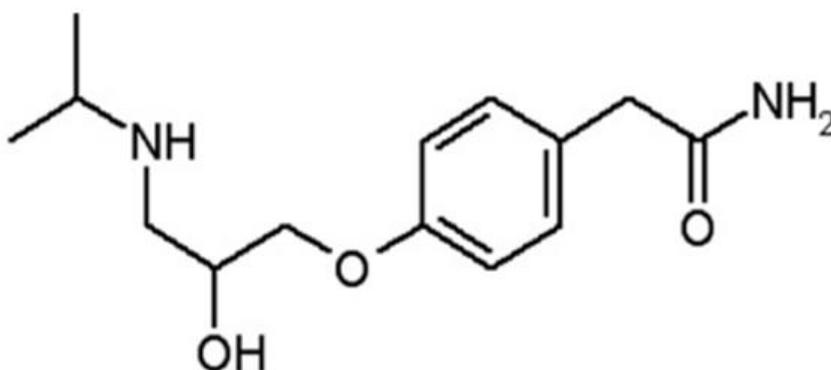


Figure I-5: Structure de l'aténolol [25].

Tableau I-5: Principales caractéristiques physico-chimiques de l'aténolol [25].

Nom	Famille	Formule brute	Masse molaire	Solubilité dans l'eau	pKa
Aténolol	Bêtabloquants	(C ₁₄ H ₂₂ N ₂ O ₃)	266.3 g/mol	26.5 mg/L à 37°C	9.6

L'aténolol est l'un des bêtabloquants les plus toxiques pour la santé humaine et le milieu aquatique. Cette molécule est très stable au rayonnement UV et sa demi-vie dans l'eau pure est avérée plus importante comparée à d'autres bêtabloquants. L'aténolol a des effets chroniques et toxiques au niveau environnemental. L'exposition prolongée peut causer des effets nuisibles sur certains organismes aquatiques tels que les poissons vertébrés qui possèdent des β -récepteurs dans le cœur, le foie et le système de reproduction [28].

I.11. Conclusion

Le problème de la pollution de l'environnement par les rejets pharmaceutiques et plus spécialement, celui de l'eau est devenu un sujet d'une cruciale importance. Pour plusieurs de ces médicaments le risque environnemental sur la flore et la faune aquatique est important, de par leurs effets cumulatifs et synergiques avec d'autres polluants. La problématique environnementale concernant les médicaments est liée à leurs rapides développements et à leurs effets sur l'être vivant même en faibles quantités. En effet, ces molécules sont nécessairement absorbables, hydrosolubles ou liposolubles et plus ou moins persistantes dans l'organisme.

Chapitre II
Traitement des eaux
contaminées

II. Traitement des eaux contaminées

II.1. Introduction

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. En matière de traitement des polluants organiques dans les eaux, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une minéralisation complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une assez large panoplie de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. En effet, si les procédés biologiques «classiques » utilisant des boues activées sont réputés pour être les plus intéressants économiquement, ils deviennent inefficaces en présence de composés bio-réfractaires et toxiques pour les microorganismes. Il existe donc de nombreuses autres alternatives dont les paramètres économiques et bien sûr les objectifs, les réactifs et les conditions opératoires vont varier. Dans cette partie, nous ferons un rapide tour d'horizon des principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs. Nous nous attarderons tout particulièrement sur les procédés électrochimiques pour le traitement des eaux. [29]

II.2. Procédés de traitement des eaux chargées en contaminants pharmaceutiques

Les procédés biologiques et les stations d'épuration ont toujours représentés les techniques les plus rentables pour le traitement des eaux usées [30]. Néanmoins, leur utilisation pour l'élimination des polluants réfractaires s'avère limitée à cause de leur faible biodégradabilité.

Divers procédés physiques et physicochimiques à savoir l'adsorption, la floculation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration et la coagulation ont été utilisés pour la dépollution des eaux contaminées et ont prouvé leur efficacité [19-31]. Cependant, ces techniques conventionnelles

ne sont pas destructives, elles ne font que transférer les polluants d'une phase à une autre phase. Quant aux procédés d'oxydation avancée (POAs), ces derniers représentent l'une des technologies les plus prometteuses pour l'élimination de polluants organiques. Cette seconde partie est consacrée à la présentation des différentes technologies utilisées pour le traitement des eaux polluées.

II.2.1. Procédés Classiques

II.2.1.1. Procédés biologiques

Les procédés biologiques sont des méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées les plus utilisées dans les stations d'épuration en raison de leurs faibles coûts d'exploitation et d'investissement et de leur élimination efficace de la matière organique [32]. Les systèmes biologiques basés sur l'activité bactérienne (technologie des boues activées) est la plus employée en particulier dans le traitement des effluents industriels. Elle consiste à dégrader les composés organiques dans des bioréacteurs soit en aérobies ou anaérobies (selon la nature du contaminant) [19]. Les microorganismes ne seront capables de dégrader les polluants organiques en composés moins toxiques ou de les minéraliser que lorsque ces molécules présentent un minimum de biodégradabilité et une faible toxicité [33].

Les procédés biologiques conventionnels nécessitent une durée de traitement longue et ils sont incapables de dégrader les polluants récalcitrants tels que certains produits pharmaceutiques. Par conséquent, ces procédés ne sont pas efficaces quand on a affaire à l'élimination de polluants non biodégradables [32].

II.2.2. Procédés Physico-chimiques

II.2.2.1. Adsorption

L'adsorption est le processus au cours duquel des atomes, des ions ou des molécules d'un fluide (gaz ou liquide ou une solution solide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [34]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [35]. Seuls les cationiques,

colorants à mordant, dispersés ou dits de cuve et réactifs sont éliminés par cette technique [35-36]. L'inconvénient principal du procédé d'adsorption réside dans le fait que la pollution est juste transférée sur un support et elle nécessite donc d'autres opérations postérieures trop onéreuses [37].

II.2.2.2. Coagulation

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leurs charges électriques. Le produit utilisé pour cette neutralisation est appelé : coagulant. Les coagulants les plus communément employés dans la pratique se limitent au : sulfate d'aluminium $Al_2(SO_4)_3$, nH_2O , polychlorure d'aluminium $Al_nOH_mCl_{3n-m}$, chlorure ferrique $FeCl_3$, sulfate de fer $FeSO_4$, nH_2O et sulfate ferrique $Fe_2(SO_4)_3$. Dans des cas particuliers, il est fait appel à : l'aluminate de soude $NaAlO_2$, la chaux CaO , $Ca(OH)_2$ pour attaquer la structure des matières à précipiter et favoriser ainsi la création d'un système moins stable susceptible d'être définitivement précipité par les réactifs précédents [38]. L'un des désavantages de cette méthode est la nécessité d'ajouter des produits chimiques qu'il faut transporter et entreposer, ce qui augmente les coûts d'opération. De plus, le produit chimique ajouté induit également l'ajout d'anions indésirables (ex : sulfates) et la production de boues métalliques n'est pas non plus désirable [39].

II.2.2.3. Filtration membranaire

La filtration sur membrane pilotée par pression hydraulique se décline microfiltration, ultrafiltration, nano-filtration et osmose inverse. L'effluent passe à travers une membrane semi-perméable qui retient en amont les contaminants de taille supérieure au diamètre des pores, pour former un perméat purifié et un concentrât qui reçoit les impuretés.

L'osmose inverse et la nano-filtration sont les plus adaptées à la réduction partielle de la couleur et des petites molécules organiques. Ces procédés restent très limités dans leurs applications car ils nécessitent des investissements importants à cause en grande partie du prix des matériaux utilisés [40].

II.2.3. Procèdes chimiques

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont inefficaces. Elles peuvent être ainsi utilisées en étape de prétraitement pour les procédés biologiques. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux

usées contenant des polluants non biodégradables et /ou toxiques et de fortes concentrations que les autres procédés ne peuvent pas traiter ou transformer en produits biodégradables et/ou non toxiques. Ainsi, l'oxydation chimique se révèle un procédé efficace de traitement des eaux usées. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter. Les principaux agents oxydants sont :

- Cl_2 : représente un oxydant moyennement fort et est utilisé pour le traitement des eaux usées ou plutôt pour la désinfection comme l'ozone. En revanche, ils présentent l'inconvénient de produire des sous produits halogénés cancérigènes pour l'homme;
- O_2 : il est considéré comme un oxydant modéré, le coût tolérable de ce procédé le rend fréquemment choisi;
- H_2O_2 : il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.
- O_3 : c'est un oxydant très fort qui a presque le même avantage que l'oxygène ou le peroxyde d'hydrogène. Le problème majeur lié à l'utilisation de cet oxydant est son instabilité, d'où la nécessité de production sur le site.

Il a été observé que l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée [41].

II.2.4. Les procédés d'oxydation avancée

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) sont des procédés de traitement ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en CO_2 , H_2O et composés inorganiques. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants toxiques et récalcitrants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de la pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à température et pression ambiante. Plusieurs études rapportent que

les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas, qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques.

Les POAs sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$, pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants. Les constantes de réaction des radicaux hydroxyles avec la plupart des composés organiques connus sont comprises entre 10^6 et $10^9 \text{ mol.L}^{-1}.\text{s}^{-1}$ [42]. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation. Leurs avantages sont les suivants :

- ❖ Ils sont effectifs pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [43,44];
- ❖ Ils sont moins sensibles en présence des toxiques [43] ;
- ❖ Ils produisent des sous produits peu dangereux [43];
- ❖ Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [45];
- ❖ Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement ou post traitement des eaux usées ou comme un traitement principal [46].

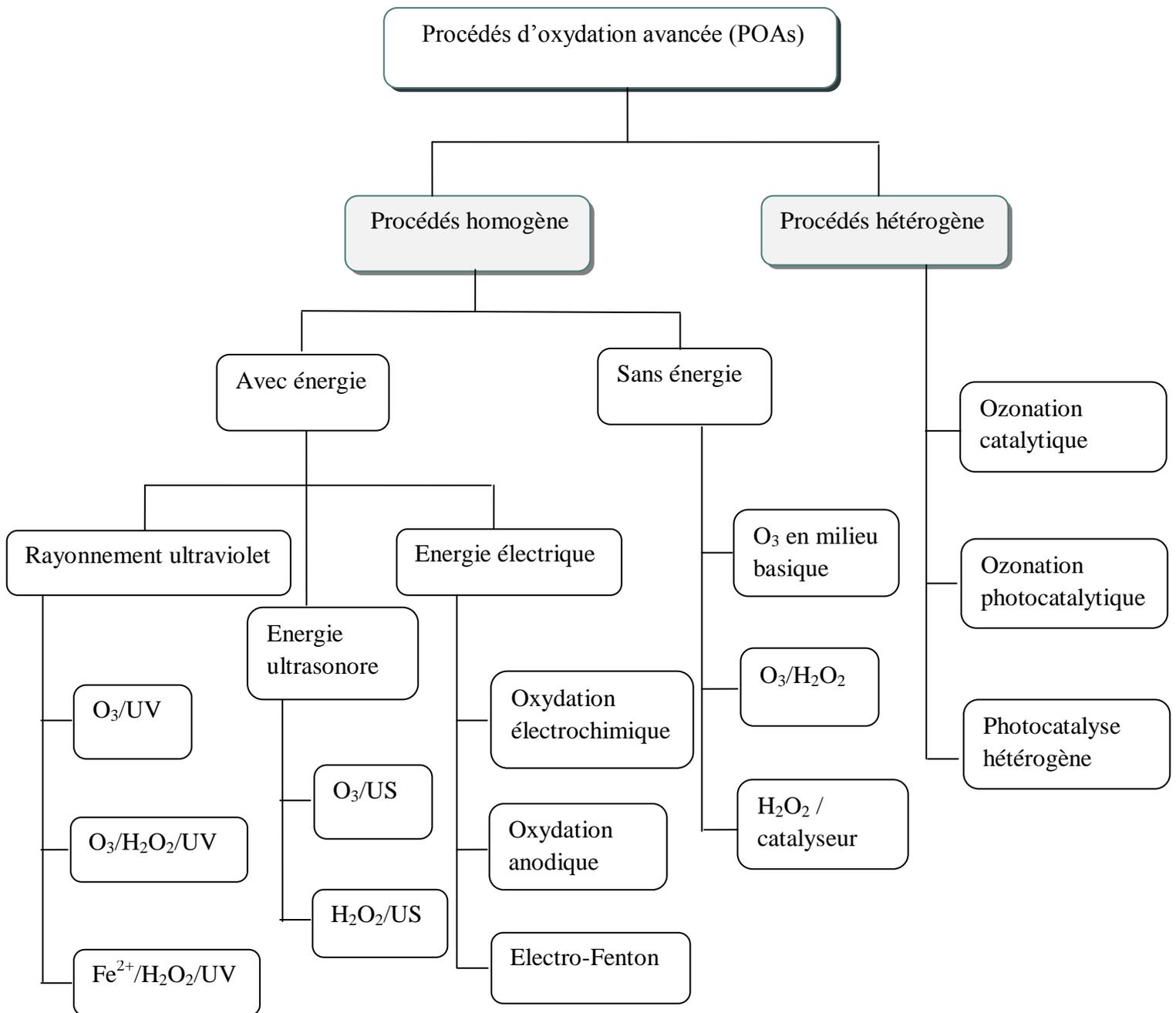


Figure II-1: Classification des procédés d'oxydation avancée [47].

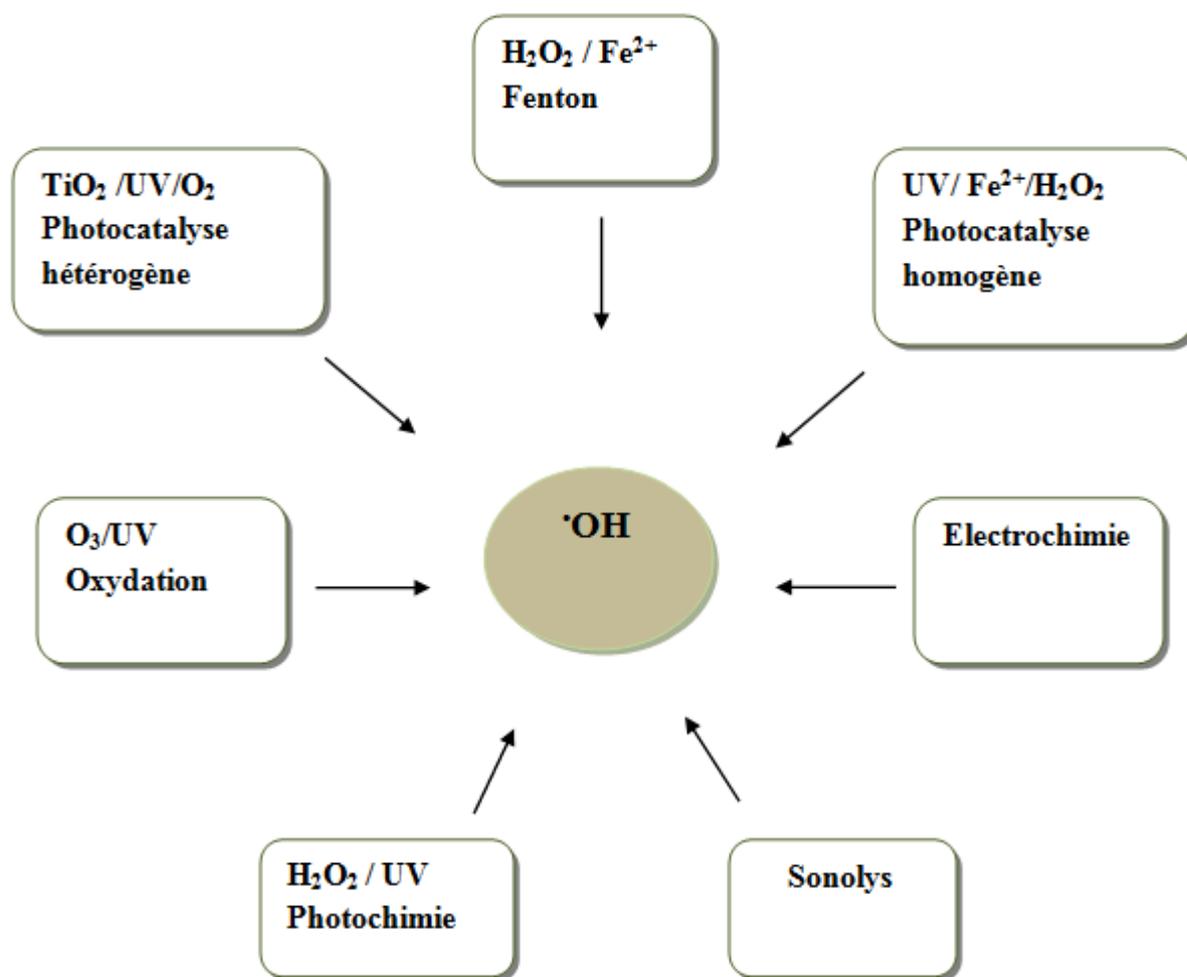


Figure II-2: Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles [48].

II.2.4.1. Radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec. Il est de loin l'un des oxydants les plus puissants qui puissent être utilisés en traitement des eaux [49].

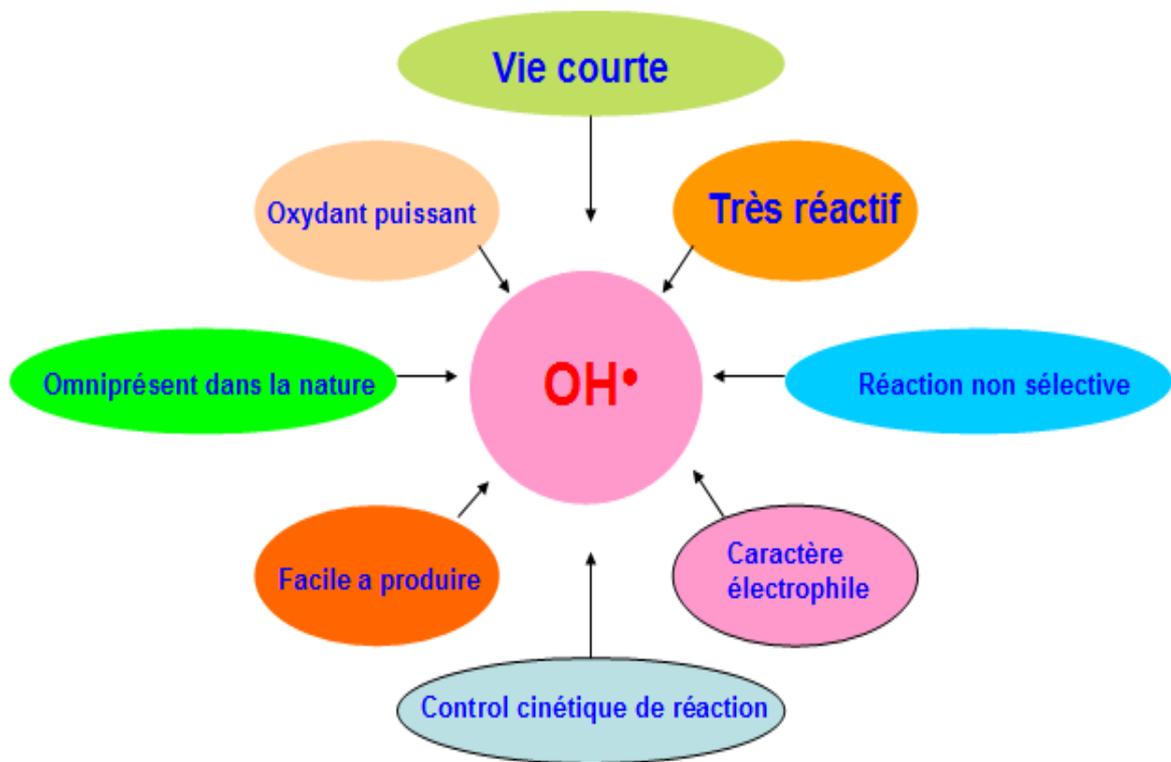


Figure II-3: Caractéristiques du radical $\text{OH}\cdot$ [50].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (tableau II-1), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence [51]:

- ✚ ne pas induire de pollution secondaire ;
- ✚ ne pas être toxique pour le milieu aquatique;
- ✚ ne pas être corrosif pour l'équipement ;
- ✚ être le plus rentable possible ;
- ✚ être relativement simple à manipuler.

Tableau II-1: Potentiels redox de certains oxydants [52].

Oxydants	E° (V, 25 °C)
Fluor	3,03
Radicale hydroxyle	2,80
Oxygène atomique	2,42
Ozone	2,07
Peroxyde d'hydrogène	1,78
Perhydroxyle	1,70
Ion permanganate	1,68
Dioxyde de chlore	1,57
Acide hypochloreux	1,49
Chlore	1.36
Brome	1.09
Iode	0.54

Potentiels redox mentionnés à l'électrode normale à hydrogène (ENH)

II.2.4.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les radicaux hydroxyles réagissent sur un très grand nombre de molécules. Leur attaque sur les composés organiques et minéraux (Tableau II-2) se fait selon les modes suivants :

- Arrachement (abstraction) d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation). Ce type de mécanisme est réalisé sur les chaînes hydrocarbonées saturées au niveau desquelles se créent des sites radicalaires attaqués par l'oxygène. Ce processus mène à la rupture homolytique de la liaison C-H.
- Addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique (hydroxylation). Cette addition donne naissance à des radicaux hydroxyalkyles par attaque sur une chaîne linéaire éthylénique ou cyclohexadiényle lorsqu'il s'agit d'un noyau aromatique.
- Transfert électronique. Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mode d'action ne s'observe pas souvent avec les composés organiques. C'est un mécanisme qui

vient après l'impossibilité de réaction par addition électrophile ou abstraction d'atomes d'hydrogène. Il a lieu essentiellement par réaction avec des ions [53].

Tableau II-2: Les différents modes d'action du radical hydroxyle [53].

Mode d'action des (\cdot OH)	Exemple
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$R-H + \cdot OH \rightarrow R\cdot + H_2O$
Addition sur une double liaison	$R=R + \cdot OH \rightarrow R\cdot OH-R$
Transfert électronique	$R-N + \cdot OH \rightarrow R-N^+ + OH^-$ $Mn+ + \cdot OH \rightarrow M^{(n+1)+} + OH^-$

M, métal = Fe^{2+} , Cu^{2+} , Sn^{2+} , Mn^{2+} , Ag^+ , Ca^{2+} ...etc.

II.2.4.3. Procédés électrochimiques

Jusqu'à présent, de nombreux procédés physiques comme l'adsorption, la floculation, l'électro-floculation, l'osmose inverse, l'ultrafiltration ou la coagulation ont été testés. Le principal inconvénient est lié au caractère non destructif de ces procédés. En effet, il y a seulement transfert du polluant d'une phase vers une autre phase. Une destruction des polluants peut être envisagée en utilisant les procédés d'oxydation avancée (POA), basés sur la formation de radicaux hydroxyles, faciles à produire, non sélectifs, et très réactifs, qui permettent une oxydation des polluants en CO_2 et H_2O . La grande réactivité et l'absence de sélectivité des radicaux hydroxyles produits, ainsi que le coût de ces procédés, constituent les principaux inconvénients des POA. La génération de radicaux hydroxyles peut également se faire par voie électrochimique, procédé largement utilisé pour la dépollution d'effluents industriels, mais qui ont été assez peu mis en œuvre dans le cadre de procédés intégrés. Les procédés d'oxydation

électrochimique sont cependant prometteurs, car pouvant être mis en œuvre pour tous types d'effluents. Ils sont compatibles avec des applications environnementales, car l'électron est le seul réactif utilisé. Par ailleurs, une dégradation électrochimique peut également être considérée dans le cas où le composé cible est électro actif. Bien que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peuvent être importants, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [54]:

- l'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et solides et ce dans une large gamme de capacité de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants [54];
- les processus électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celles des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique ;
- l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

Les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par voie électrochimique.

Les principaux procédés étudiés pour le traitement des composés organiques récalcitrants sont :

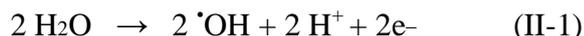
- ✓ Les oxydations indirectes.
- ✓ Les oxydations directes.

II.2.4.3.1. Oxydations indirectes

Dans certains cas, l'électrolyse peut être inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électro-chimiquement un oxydant en l'occurrence un radical qui peut réagir sur le polluant. L'action indirecte peut être obtenue par oxydation d'halogénures (Cl^- , Br^- ou I^-) ou par réduction de l'oxygène dissout, lesquelles permettent de générer des oxydants bactéricides tels que HClO , HBrO , IOH , I_3^- ou H_2O_2 [55].

II.2.4.3.2. Oxydations directe

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par oxydation de l'eau (Eq. II-1).



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimension [56] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique (MO_x). Elles peuvent être classées comme électrodes actives ou électrodes non-actives, suivant leur nature électrochimique. Les électrodes actives permettent l'oxydation sélective des composés organiques via la formation d'un oxyde métallique dont le degré d'oxydation du métal est plus élevé (MO_{x+1}). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique RuO_2 ou IrO_2 . Par contre, pour les électrodes non actives, la formation d'oxyde métallique dont le degré d'oxydation est le plus élevé pour le métal n'est pas possible (cas des électrodes de types SnO_2 et PbO_2). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés [56].

II.2.4.3.3. Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type (MO_x)

Le schéma réactionnel général, proposé par Comninellis, pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type (MO_x) est représenté sur (la figure II-4) avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes [57].

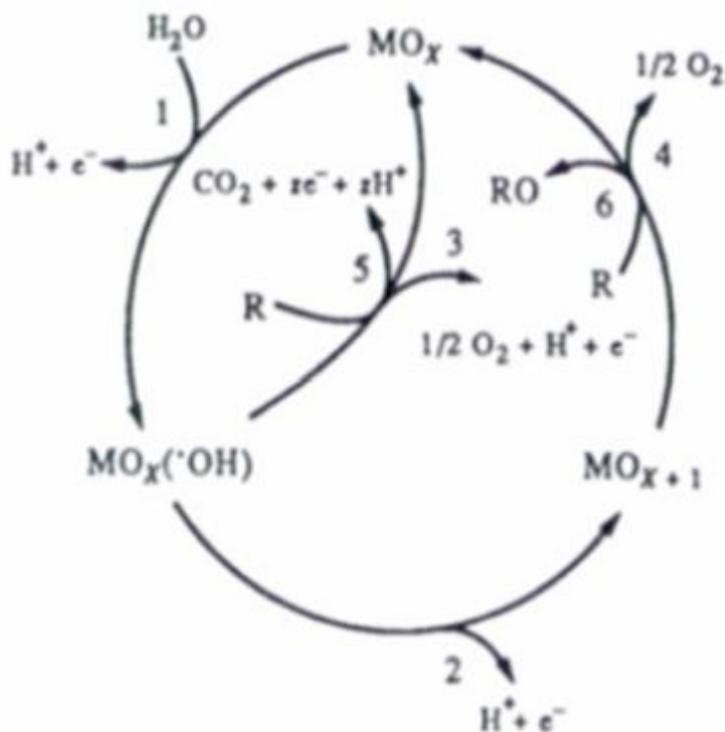


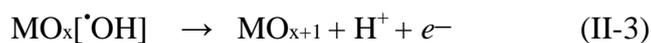
Figure II-4: Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type (MO_x) [57].

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



Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur

MO_{x+1} :



Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes : soit

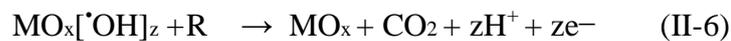
l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($\text{MO}_x[\cdot\text{OH}]$), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO).

En absence de composés organiques oxydables 'polluant organique', ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4) :



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

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



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



II.3. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux, la dégradation des polluants organiques et particulièrement les composés pharmaceutiques. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux usées.

Ce chapitre a démontré que les radicaux hydroxyles sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. L'attaque de ces radicaux sur les polluants organiques initie un mécanisme radicalaire conduisant à la minéralisation par trois modes d'action : addition électrophile, abstraction d'atome d'hydrogène et transfert électronique.

Ces radicaux peuvent être générés par les procédés d'oxydation avancée POA, l'une de ces procédés est l'oxydation anodique qu'on a choisie vis à la facilité et l'efficacité de ses résultats pendant un temps court sans générer aucun type de pollution qui pourrait être une perturbation de la faune aquatique ou constituer un risque pour la santé humaine.

Chapitre III

Synthèse bibliographique

III Synthèse bibliographique

III.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur l'étude de l'effet de certains paramètres opératoires, sur l'efficacité du procédé d'oxydation anodique pour le traitement d'un polluant pharmaceutique pour cela on a divisé notre travail en 3 parties.

III.2. Dégradation de l'oxytétracycline par le procédé d'oxydation anodique

III.2.1. Dispositif expérimental

Les solutions d'oxytétracycline (OTC) ont été préparées avec de l'eau ultra pure d'une résistivité de 18 M Ω .cm. Les expériences de dégradation par le procédé d'oxydation anodique ont été réalisées à température ambiante et en continu dans une cellule électrochimique non divisée d'une capacité de 300 ml. Cette dernière a été remplie avec une solution contenant 250 ml d'OTC à une concentration de 30 mg/L.

Afin d'obtenir un bon potentiel de distribution, l'anode en titane platinée (Pt/Ti), en platine (Pt) ou en diamant dopé au Bore (BDD) a été placée verticalement au centre du réacteur, tandis que la cathode en feutre de carbone a été placée sur la paroi. Le courant appliqué entre les deux électrodes est imposé par un générateur de courant (Dazheng 0-30 V; 0-5 A) équipé d'un ampèremètre et d'un voltmètre. Un électrolyte (Na₂SO₄, NaNO₃ ou NaCl) est ajouté afin d'améliorer la conductivité électrique de la solution [20].

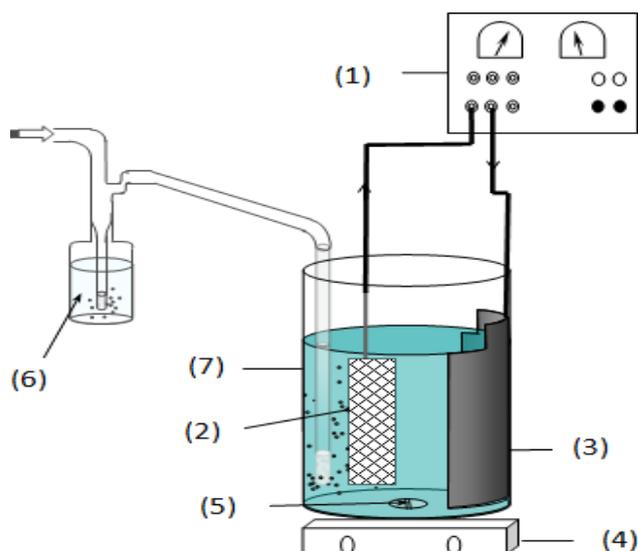


Figure III-1: Schéma du dispositif expérimental utilisé pour les expériences d'électrolyse [20].

(1) Générateur de courant; (2) anode; (3) cathode; (4) agitateur magnétique; (5) barreau magnétique; (6) air comprimé; (7) cellule électrochimique.

III.2.1.1. Les électrodes utilisées

- a) Electrode en platine (Pt)
- b) Electrode en titane platiné (Ti/Pt)
- c) Electrode en diamant dopé au Bore (BDD)
- d) Electrode en Feutre de carbone

III.2.1.2. Techniques analytiques

- Analyse par spectroscopie UV-Vis
- Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (HPLC)
- Mesure de Carbone Organique Total (COT)
- Dosage du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2)

III.2.2. Résultats et discussions

III.2.2.1. Effet de la nature du matériau constituant de l'anode

L'efficacité du procédé d'oxydation anodique dépend fortement de la nature du matériau de l'anode. L'électrode doit présenter une bonne conductivité électrique de manière à assurer le passage du courant et limiter la consommation énergétique. De plus, elle doit présenter une grande stabilité chimique, afin de limiter les coûts liés à sa détérioration. Par ailleurs, tous les matériaux anodiques ne produisent pas les radicaux hydroxyles avec une même efficacité. Les matériaux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène se sont montrés comme étant les plus performants [58].

Afin d'évaluer les performances de l'électrode en Ti/Pt utilisée, nous l'avons comparée à deux autres électrodes communément employées dans la littérature. A cet effet, une électrode en BDD et une autre en platine (Pt) ont été utilisées pour le traitement d'une solution contenant 30 mg/L d'OTC. Le Na_2SO_4 a été employé à une concentration de 40 mM et le courant a été fixé à une intensité de 300 mA.

Les résultats obtenus figure III-2 montrent que la dégradation de l'OTC est plus rapide lors de l'utilisation de l'anode en BDD. Les taux d'abattement après 180 min de traitement sont de 99, 96 et 81 % pour le BDD, le Ti/Pt et le Pt, respectivement. Ce phénomène est dû au pouvoir oxydant plus élevé du BDD qui favorise la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface de l'anode suite à l'oxydation de l'eau. Les HO^\bullet formés à la surface de l'électrode restent essentiellement libres (physisorption) et ils attaquent de manière directe et non sélective les composés organiques présents dans le milieu. Par contre, les HO^\bullet sont plus fortement adsorbés à la surface des matériaux en Platine et donc sont peu mobiles au sein de la solution (Chimisorption), l'oxydation des molécules organiques est donc peu étendue et peut présenter une sélectivité [59,60]. En outre, sur une électrode en Pt se pose le problème de l'empoisonnement de l'électrode suite à la formation d'un film polymérique à sa surface [58]. Ces résultats indiquent que l'anode en BDD a un pouvoir d'oxydation beaucoup plus élevé que celui des anodes en Pt pour la destruction de l'OTC.

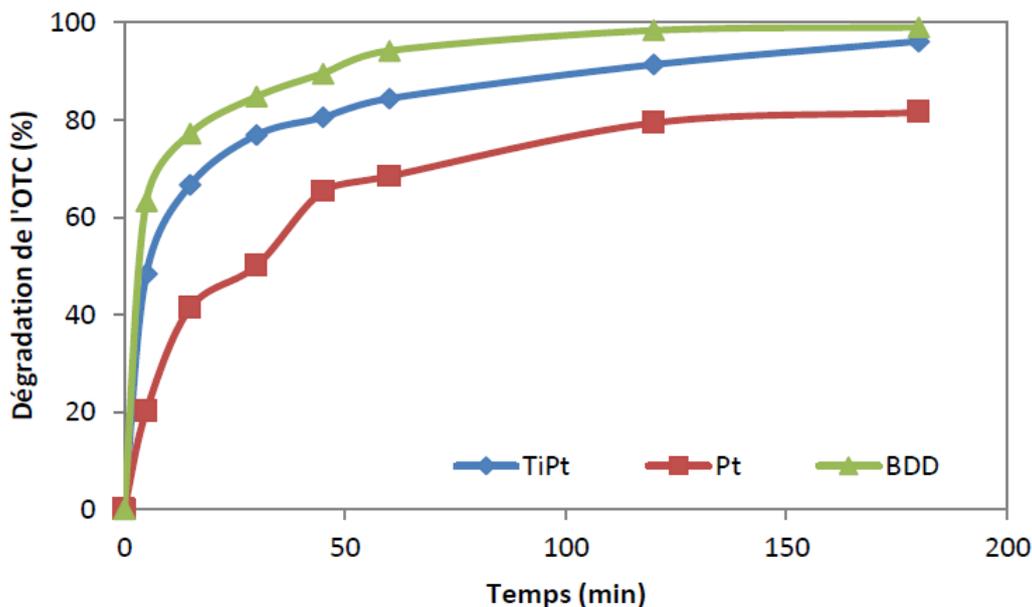
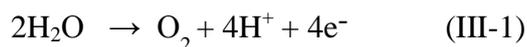


Figure III-2: Effet de la nature du matériau anodique sur la dégradation de l'OTC.

[OTC]₀ = 30 mg/L; pH libre= 4,3; [Na₂SO₄]= 40 mM; I=300 mA.

III.2.2.2. Effet de l'apport supplémentaire du dioxygène

L'électrolyse de l'eau est une réaction d'oxydo-réduction non spontanée. En effet, l'application d'un courant électrique entre deux électrodes permet la décomposition de l'eau à l'anode et la formation du dioxygène dans la solution réaction (III-1) [28].



Afin d'étudier l'effet d'un apport supplémentaire en dioxygène sur la dégradation de l'OTC par le procédé d'oxydation anodique, nous avons réalisé deux expériences avec et sans oxygénation. L'oxygénation se fait par barbotage d'air comprimé à travers un verre fritté à un débit de 1 L.min⁻¹, 5min avant et pendant toute la durée de l'électrolyse.

La figure III-3 montre qu'un apport supplémentaire en dioxygène permet d'améliorer l'efficacité de la dégradation de l'OTC. Après 90 min les rendements de dégradation sont de 81 et 68 % respectivement avec et sans barbotage (augmentation de 13 %). Par la suite, l'écart est réduit et les rendements sont de 86 et 82 % avec et sans barbotage. Cela peut être expliqué par le fait que le dioxygène peut être utilisé à la cathode pour augmenter la production du peroxyde d'hydrogène (électroperoxydation). Le H₂O₂ formé peut produire le radical hydroperoxyde (HO₂•), selon la réaction (III-2), [61,62] s'additionnant ainsi aux radicaux hydroxyles pour

améliorer l'efficacité du traitement. De plus, le bullage généré lors de la diffusion de l'air permet d'améliorer le transfert de masse au sein du milieu réactionnel [63].



Toutefois, afin d'optimiser les conditions opératoires à moindre coût et afin d'évaluer la dégradation de l'OTC par la production des radicaux hydroxyles principalement, la suite des expériences a été réalisée sans barbotage d'air comprimé.

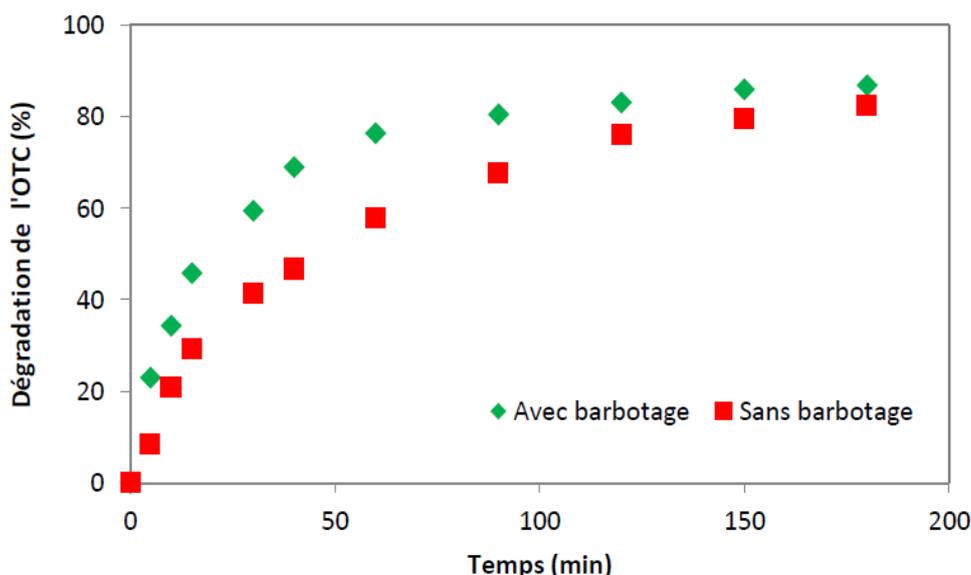


Figure III-3: Effet de l'apport supplémentaire du dioxygène sur la dégradation de l'OTC. $[\text{OTC}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $\text{pH libre} = 4,3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 40 \text{ mM}$; $I = 100 \text{ mA}$; BDD/ Feutre de carbone.

III.2.2.3. Effet de la nature de l'électrolyte support

Lors du traitement des effluents liquides par électrochimie, l'ajout d'un électrolyte permet d'améliorer la conductivité de la solution et de réduire l'énergie électrique consommée par le procédé [64]. De plus, selon sa nature et sa concentration, l'électrolyte utilisé peut intervenir dans le processus de dégradation en raison de la formation possible de produits secondaires qui pourraient améliorer ou réduire l'efficacité du système [65]. Ces électrolytes sont habituellement des acides, des bases ou des sels.

Afin d'examiner l'effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité du traitement de l'OTC par le procédé d'oxydation anodique, des expériences ont été réalisées en utilisant différents sels (Na_2SO_4 , NaNO_3 , NaCl et KNO_3), ceci à une concentration identique égale à 40 mM.

Les résultats présentés sur la figure III-4 montrent que les rendements de la dégradation de l'OTC sont de 96%, 86%, 79% et 64% pour le NaCl, le Na₂SO₄, le KNO₃ et le NaNO₃, respectivement.

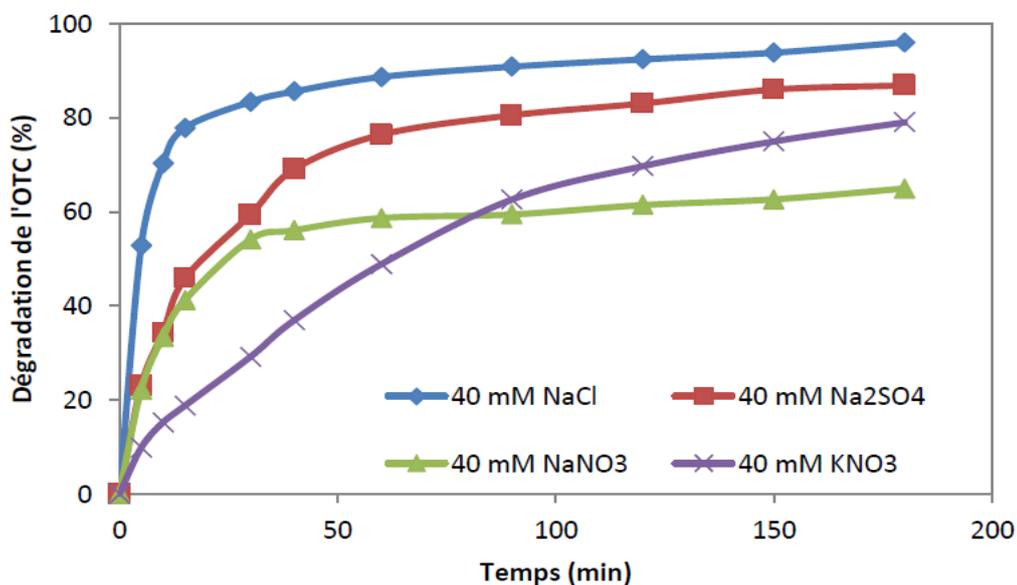
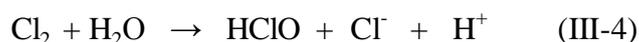


Figure III-4: Effet de la nature de l'électrolyte support sur la dégradation de l'OTC.

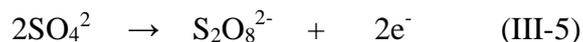
[OTC]₀ = 30 mg/L; pH libre= 4,3; I=100 mA; BDD/ Feutre de carbone.

L'élimination rapide de l'OTC lors de l'utilisation du NaCl comme électrolyte peut s'expliquer par une dégradation supplémentaire de la matière organique par les espèces de chlore actif formées dans la solution. En effet, lorsque le NaCl est utilisé, les ions chlorure peuvent être oxydés en chlore gazeux (Cl₂) à l'anode réaction (III-3), puis réagir avec l'eau pour former l'acide hypochlorique (HOCl) réaction (III-4) et s'additionnent ainsi aux radicaux hydroxyles pour la destruction de la pollution organique [62-66]. Toutefois, l'utilisation du NaCl est controversée, en raison de la possible formation de composés chlorés toxiques et cancérogènes et qui sont habituellement plus récalcitrants que les molécules de départ [62-67].



Par ailleurs, l'efficacité du Na₂SO₄ peut s'expliquer par la conductivité élevée des ions sulfates (SO₄²⁻). De plus, les ions SO₄²⁻ peuvent être oxydés à l'anode pour former les ions persulfates via la réaction (III-5). En raison de leur grande réactivité, les ions persulfates

peuvent réagir avec les composés organiques et ainsi augmenter la dégradation de l'OTC [62].



Par conséquent, le Na_2SO_4 a été sélectionné comme électrolyte support pour le reste de l'étude, d'autres expériences ont été réalisées avec des concentrations variant de 20 à 100 mM.

Les résultats présentés sur la figure III-5 montrent que l'efficacité de dégradation de l'OTC croît avec l'augmentation de la concentration en Na_2SO_4 . En effet, lorsque la concentration en sel augmente de 20 à 40 mM, la dégradation de la molécule croît de 45 à 86 %. Cela est dû à l'effet direct de la concentration de l'électrolyte sur la conductivité de la solution. Il en résulte une augmentation du passage du courant et donc une augmentation de la production des radicaux hydroxyles et d'ions persulfates (III-5), améliorant par conséquent l'efficacité du procédé. Cependant, l'accroissement de la concentration en électrolyte au-delà de 40 mM n'améliore pas de façon significative la dégradation.

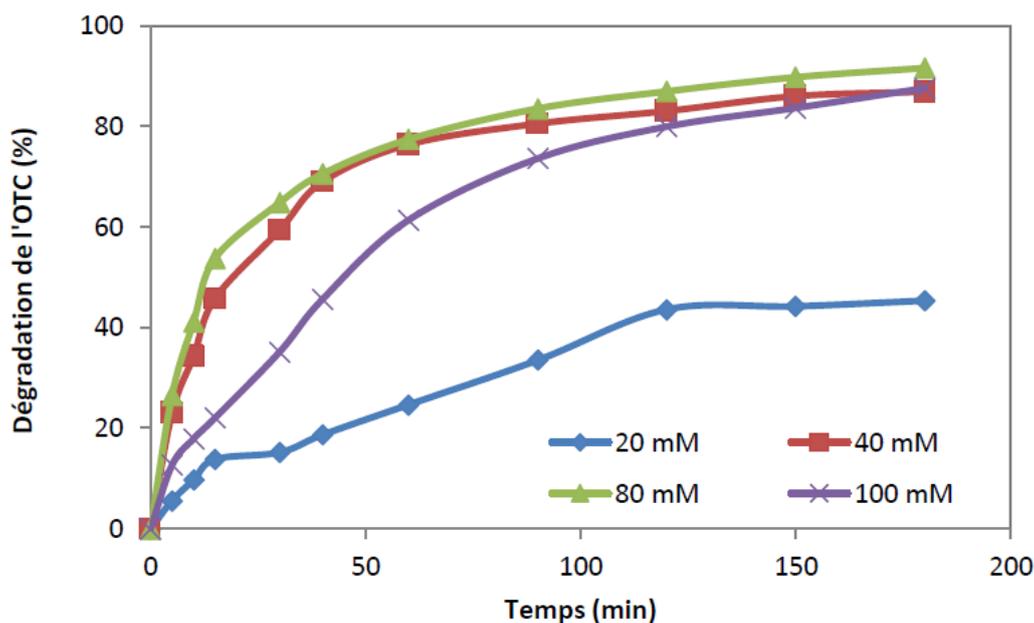


Figure III-5: Effet de la concentration de l'électrolyte sur la dégradation de l'OTC.

$[\text{OTC}]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $\text{pH libre} = 4,3$; $I = 100 \text{ mA}$; BDD/ Feutre de carbone.

De plus, il n'est pas recommandé d'utiliser de fortes concentrations en électrolyte (supérieures à 100 mM) en raison de la possible formation d'une couche de sel à la surface de l'électrode, ce qui réduit la quantité de radicaux hydroxyles formés et entrave la migration de la matière organique à la surface de l'électrode [68]. De ce fait, nous préconisons, dans notre

cas, l'utilisation du Na₂SO₄ à une concentration de 40 mM.

III.2.2.4. Effet du pH de la solution

Le pH des solutions à traiter est un facteur important qui affecte l'efficacité du traitement électrochimique. Plusieurs recherches se sont intéressées à l'étude de l'effet de ce paramètre sur l'efficacité du procédé d'oxydation anodique et les résultats obtenus sont divers. Certaines études ont rapporté que l'oxydation anodique était plus favorable dans les milieux acides [69,70]. En revanche, d'autres études contradictoires, ont observé que le procédé était plus favorable dans les milieux alcalins [59-71]. Par ailleurs, une autre étude a montré que l'effet du pH était insignifiant [72]. Selon cette littérature, nous pouvons conclure que l'effet du pH dépend des propriétés de la matière organique considérée et des matériaux d'électrodes utilisés.

Afin d'évaluer l'effet de ce paramètre sur la dégradation de l'OTC, des expériences ont été réalisées à différentes gammes de pH: pH acide (3), pH naturel de l'OTC en solution aqueuse (4,3), pH neutre (7) et pH alcalin (9 et 11). Les résultats illustrés par la Figure III-6 montrent que l'oxydation de l'OTC est sensible à la valeur du pH et que la dégradation est meilleure en milieu acide. En effet, l'efficacité du procédé a diminué lorsque le pH de la solution a augmenté de 3 à 11. Après 180 minutes de traitement, le rendement de dégradation de l'OTC a atteint 96%, 86%, 86%, 85% et 82% pour les pH 3 ; 4,3 ; 7 ; 9 et 11, respectivement. Cela peut être expliqué par le fait qu'en milieu basique, il peut se produire le piégeage des radicaux hydroxyles par les ions hydroxydes réaction (III-6) [73].



Cependant, même si les meilleurs résultats ont été obtenus pour un pH égal à 3, le pH naturel de l'OTC en solution aqueuse (pH 4,3) a été sélectionné pour le reste de l'étude, afin d'éviter des coûts et des étapes supplémentaires liés à l'ajustement du pH.

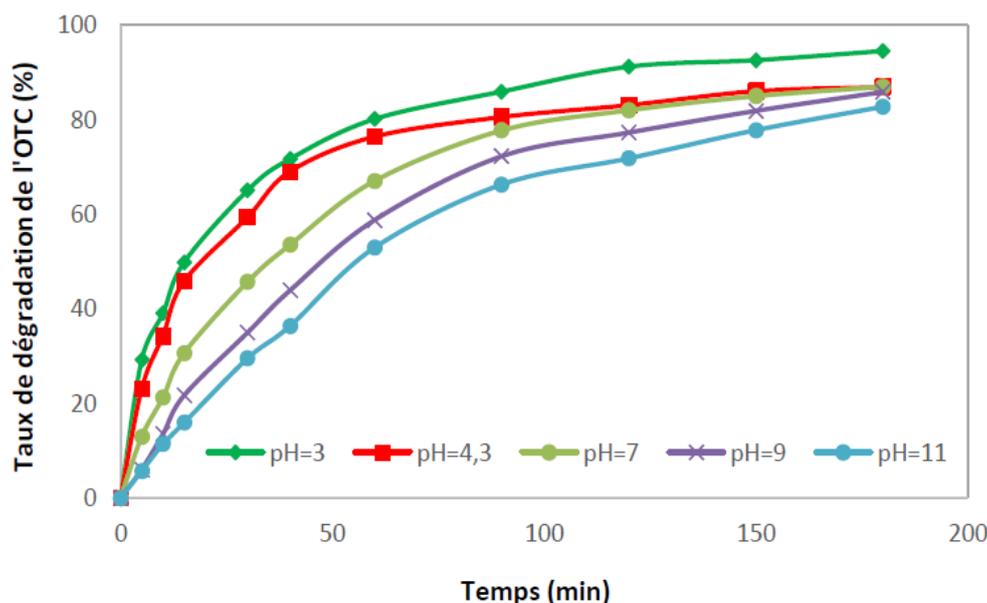


Figure III-6: Effet du pH initial de la solution sur la dégradation de l'OTC. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; $[Na_2SO_4] = 40$ mM; $I = 100$ mA; BDD/ Feutre de carbone.

III.2.2.5. Effet de l'intensité du courant

Le courant d'électrolyse est un paramètre crucial pour les processus d'électro-oxydation. Il convient donc d'établir la valeur de l'intensité du courant optimale pour la dégradation de la molécule ciblée par notre étude. Pour cela, des solutions aqueuses d'OTC (30 mg.L^{-1}) ont été traitées à diverses intensités de courant variant de 50 à 400 mA, ceci en utilisant 40 mM de Na_2SO_4 comme électrolyte support. D'après les résultats illustrés par la figure III-7 nous observons que la dégradation de l'OTC croît avec l'augmentation de l'intensité de courant [74]. Pour 50, 100, 200 et 300 mA, les taux d'abattement sont respectivement de 81 %, 86 %, 93 % et 96 %. Cela est dû à l'accroissement de la production des radicaux hydroxyles et persulfates avec l'augmentation du passage du courant, ce qui favorise la vitesse de dégradation de la matière organique. Cependant, l'accroissement de l'intensité du courant de 300 à 400 mA n'a pas permis d'améliorer le traitement. Cela peut être dû à la polarisation de l'électrode et aux réactions parasites, telles que le dégagement de l'oxygène réaction (III-1), produisant une plus grande quantité de gaz sur la surface de l'électrode et réduisant ainsi le nombre des sites actifs pour la génération des radicaux hydroxyles. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par (Dai et al, 2016) [75], qui préconisent de limiter l'intensité de courant appliquée afin de réduire ces effets négatifs sur l'efficacité du procédé.

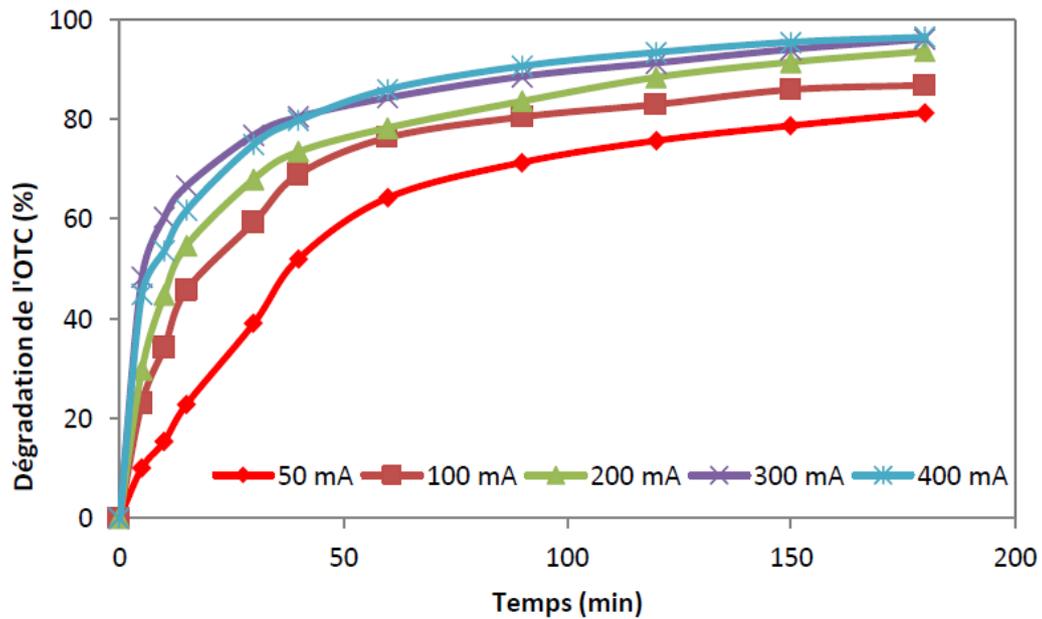


Figure III-7: Effet de l'intensité du courant appliqué sur la dégradation de l'OTC. $[OTC]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $\text{pH libre} = 4,3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 40 \text{ mM}$; BDD/ Feutre de carbone.

La figure III-8 illustre l'évolution de l'EESC et du taux de réduction de l'OTC en fonction du courant imposé, pour un temps de traitement de 180 minutes.

Les résultats montrent qu'une hausse du courant de 50 à 300 mA améliore le taux d'élimination de l'OTC de 81 à 96 %, pour une augmentation de l'EESC de 0,3 à 4,5 kWh/kg. Cependant, lorsque l'intensité de courant augmente à 400 mA, l'élimination de l'OTC n'est pas améliorée et l'EESC augmente à 6,58 kWh/kg. De ce fait, une intensité de courant de 300 mA sera considérée comme étant une valeur de courant optimale dans notre cas.

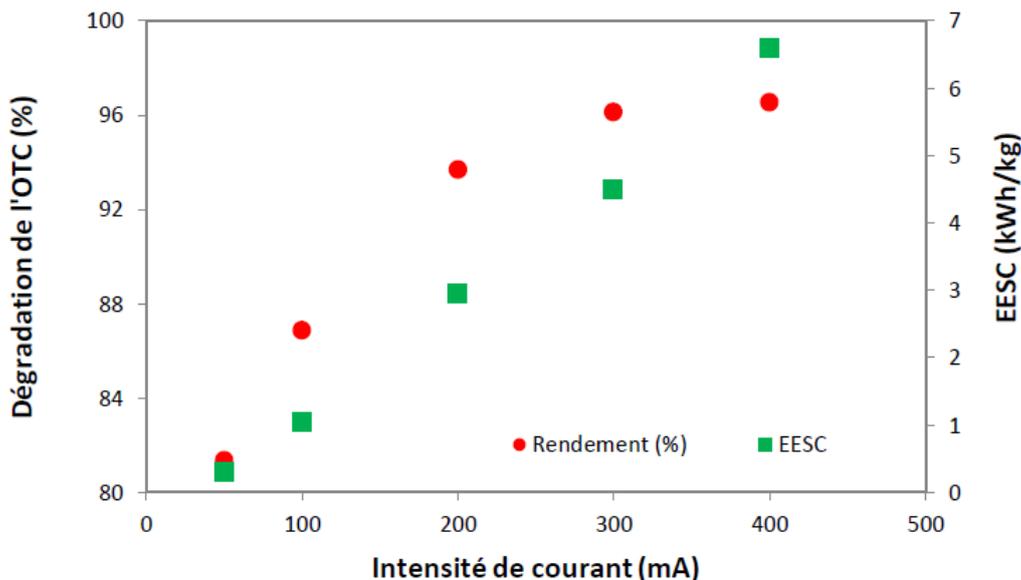


Figure III-8: Effet de l'intensité du courant appliqué sur le rendement de la dégradation de l'OTC et l'EESC après 180 min de traitement. $[OTC]_0 = 30$ mg/L; pH libre= 4,3; $[Na_2SO_4] = 40$ mM; BDD/ Feutre de carbone.

III.2.2.6. Etude de la cinétique de dégradation de l'OTC

Les données cinétiques de la dégradation du substrat organique par les $\cdot OH$ peuvent être analysées selon une approche intégrale décrite par l'équation III-7. Cette approche permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes (k_{app}) sous diverses conditions opératoires.

$$\ln \frac{S_0}{S} = k_{app} \cdot t \quad (III-7)$$

Toutefois, lors du traitement de l'OTC par oxydation anodique les tracés de $\ln (C_0/C_t)$ en fonction du temps (résultats non fournis), pour les différentes expériences réalisées, n'ont pas confirmé l'ordre de la cinétique supposé (pseudo-premier ordre). Cela pourrait être expliqué par le fait que lors de ce traitement, pour notre molécule, les radicaux hydroxyles ne sont pas les principaux oxydants produits, mais que d'autres phénomènes interviennent également tels que l'oxydation directe à la surface des électrodes, ou encore l'oxydation par d'autres espèces chimiques tels que les radicaux hydroperoxydes ($HO_2\cdot$) et les ions persulfates ($S_2O_8^{2-}$).

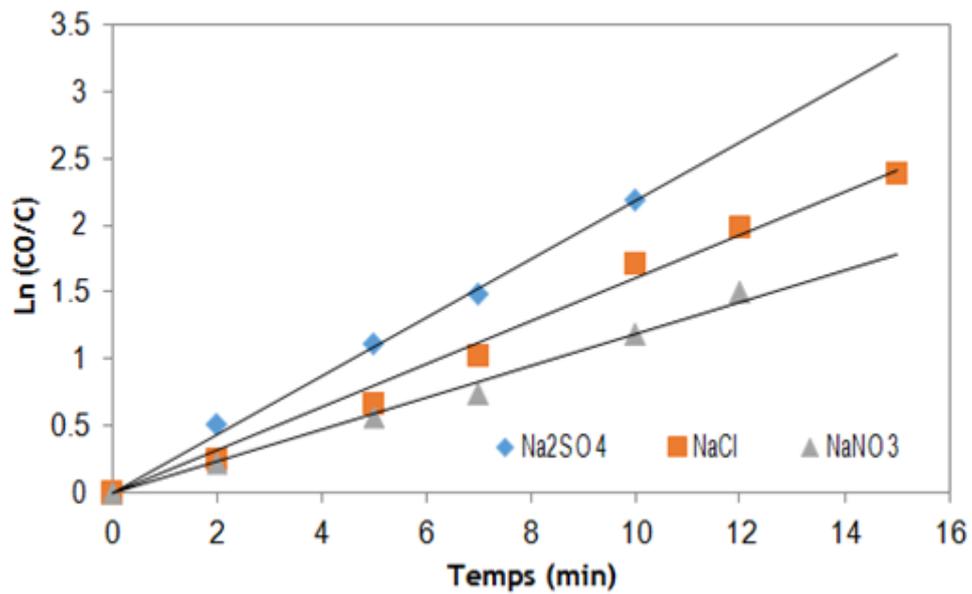


Figure III-9: Tracé du graphe ($\ln [C_0] / [C]$) en fonction de la nature de l'électrolyte. $[OTC]_0 = 30 \text{ mg/L}$; $\text{pH}=3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$; $I=50 \text{ mA}$; BDD/ Feutre de carbone.

III.3. Dégradation de l'Aténolol par le procédé d'oxydation anodique

III.3.1. Protocole expérimental

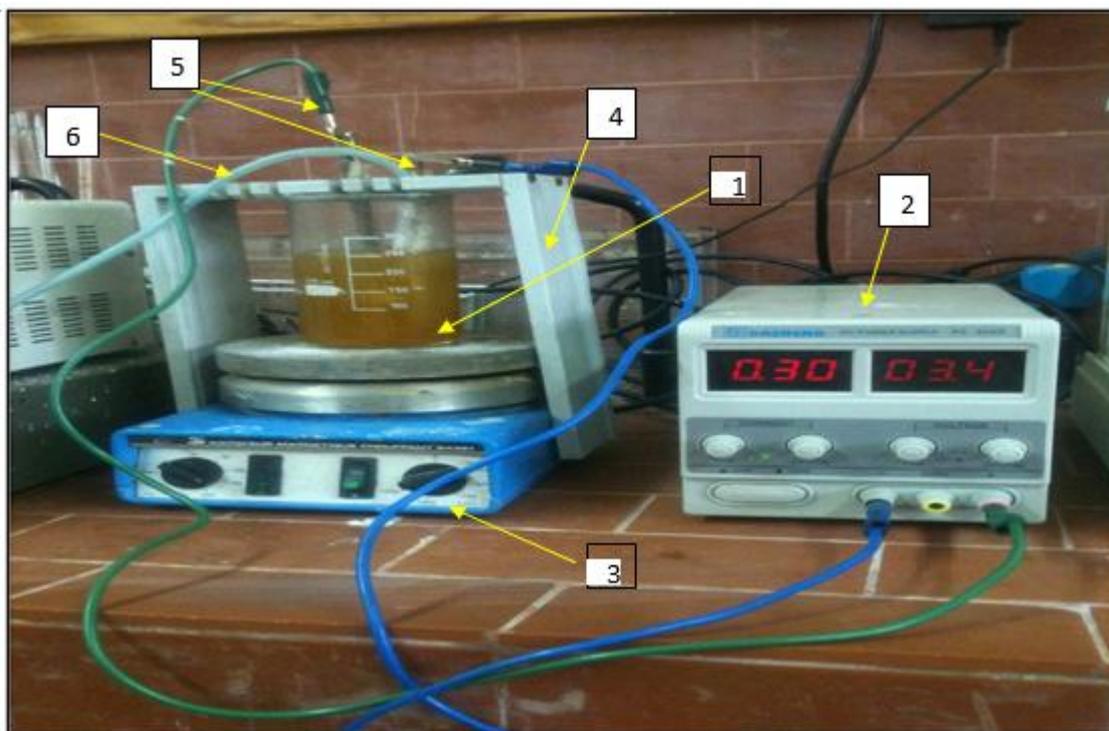


Figure III-10: Dispositif expérimental du procédé électrochimique [28].

(1 : Réacteur électrochimique ; 2 : Générateur de courant ; 3 : Agitateur magnétique ; 4 : Support électrode ; 5 : Electrodes planes parallèles ; 6 : Verre frité).

La solution à traiter est préparée à partir d'une eau distillée ($5 \leq \text{pH} \leq 6$ et $4 \mu\text{S}/\text{cm} \leq \text{conductivité} \leq 5 \mu\text{S}/\text{cm}$), ainsi que de la quantité de matière organique (aténolol) désirée. La dégradation des solutions contenant la matière organique, par le procédé d'oxydation anodique a été réalisée dans une cellule non divisée de capacité maximale égale à 300 ml. La distance inter-électrodes est maintenue constante (1 cm) au moyen d'un support. La cellule était équipée de deux électrodes : une cathode en graphite, et une anode de diamant dopée au bord (BDD) de surface égale à 1 cm^2 [28].

III.3.1.1. Matériels de mesure et d'analyse

- La demande chimique en oxygène (DCO)
- La conductivité
- Le potentiel d'hydrogène (pH)

III. 3.1.2. Les électrodes utilisées

-  Electrode en graphite
-  Electrode en Ti/Pt
-  Diamant Dopé au Bore (BDD)

III.3.2. Résultats Et Discussion

III. 3.2.1. Voltamétrie cyclique

La volta-ampérométrie cyclique (ou voltamétrie cyclique) est une technique électrochimique basée sur la mesure de flux du courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés tests présents en solution sous l'effet d'un balayage cyclique de la différence de potentiel entre deux électrodes spécifiques. Le tracé de courbes intensité-potentiel permet ainsi de connaître le comportement électrochimique d'une espèce suivant le matériau d'électrode et le milieu.

La voltamétrie ou volta-ampérométrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique, c'est-à-dire le balayage se fait vers les potentiels anodiques en réalisant une oxydation, puis on inverse le sens pour réaliser une réduction.

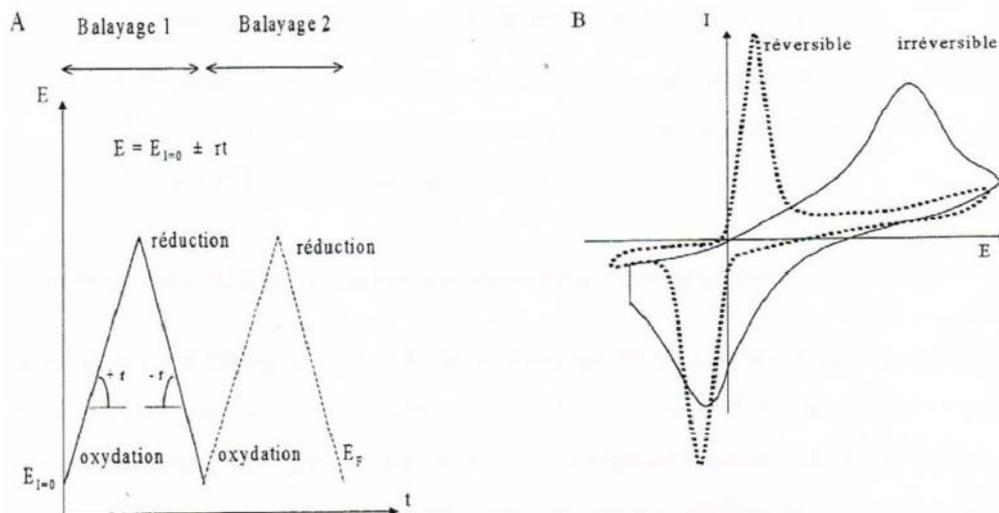


Figure III-11: Allure des voltamogrammes.

On peut travailler en oxydation puis en réduction et vice-versa. La détermination expérimentale de la relation entre courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes qui permettent de connaître le comportement électrochimique d'une espèce chimique sur un matériau d'électrode (figure III-11).

III. 3.2.2. Comportement électrochimique de l'aténolol sur une électrode en BDD

Afin de vérifier la faisabilité d'un traitement électrochimique (oxydation anodique), l'électro-réactivité de l'aténolol, a été étudiée avec une électrode en BDD, en utilisant l'électrolyte support Na_2SO_4 . Le matériau diamant dopé au bore (BDD) a des propriétés très attractives par rapport aux autres électrodes classiques (par exemple carbone vitreux ou électrode de platine) : un courant très faible et fond stable, une stabilité électrochimique extrême dans les deux milieux alcalin et acide, une sensibilité de réponse élevée et une fenêtre du potentiel de travail très large [76,77]. D'autre part le BDD a reçu une attention croissante pour l'application dans la détermination électro-analytique des composés pharmaceutiques [78,79]. Le voltampérogramme enregistré est illustré sur la figure III-12.

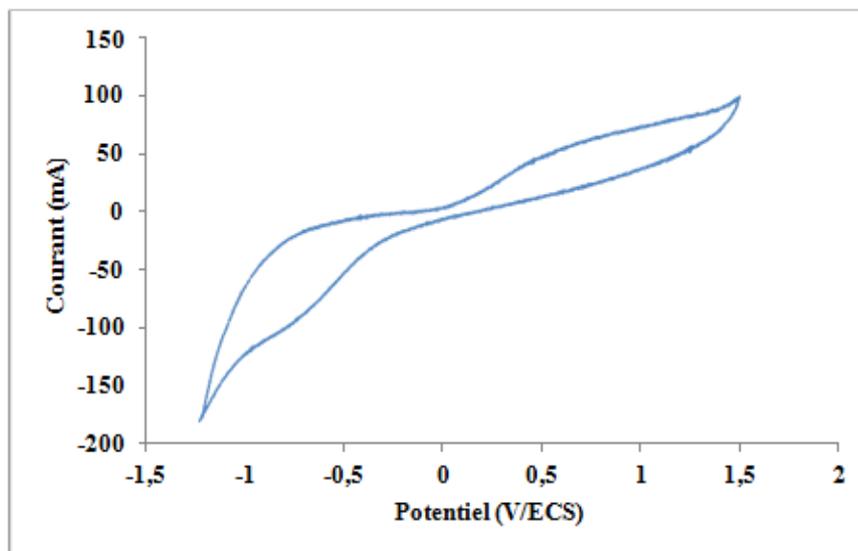


Figure III-12: Courbe potentiel-courant de l'aténolol sur une électrode en BDD
(pH= 3, [Na₂SO₄]= 0.5M).

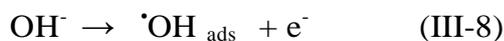
D'après cette figure, nous observons que l'aténolol peut être oxydé ou réduit sur l'électrode en BDD. Deux pics ont été enregistrés indiquant l'électro-réactivité de la molécule ; nous enregistrons un pic vers -0.8 V/ECS et un autre pic très large qui apparaît à partir d'une valeur de 0.5 V/ECS.

III. 3.2.3. Choix du matériau constituant l'anode

L'efficacité de ce procédé est basée essentiellement sur l'anode utilisée. De nombreuses recherches s'intéressant à l'étude du traitement des eaux polluées par des composés organiques, ont trouvé que les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. En effet, il a été démontré que la plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées en utilisant des anodes comme le Pt [80] et modérément dépollués sur des anodes telles que PbO₂ [81], PbO₂ dopé [82] et SnO₂ dopé [83]. Le diamant dopé au bore (BDD) possède une fenêtre électrochimique beaucoup plus importante que ces anodes.

Afin d'étudier l'effet de la nature du matériau constituant l'anode sur l'efficacité du procédé pour la minéralisation de l'aténolol (0.17 mM d'aténolol, équivalant à 100 mg d'O₂/L en DCO), des électrodes en BDD, et en titane platiné (Ti/Pt) ont été utilisées; la cathode étant en graphite. Le courant ayant été fixé à 0.5 A, et le pH à 3. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure III-13

Nous observons, qu'après quatre heures d'électrolyse, l'électrode de BDD a conduit à une diminution de la DCO la plus élevée, avec une valeur finale de l'ordre de 6 mg d'O₂/L, soit un rendement de 91 %. Pour l'électrode en titane platiné, la DCO finale est de 28 mg d'O₂/L, soit un rendement de 72%. Ce phénomène est dû au pouvoir oxydant plus élevée du BDD [84], mais également au fait que cette électrode est bien connue pour avoir des propriétés d'adsorption faibles en raison de sa surface inerte (électrode inactive) [85,86], ce qui favorise la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface de l'anode suite à l'oxydation de l'eau [87] réaction (III-8). Les $\cdot\text{OH}$ formés à la surface de l'électrode en BDD restent essentiellement libres (physisorption) et ils attaquent de manière directe et non sélective les composés organiques présents dans le milieu.



Par contre, pour l'anode de Ti/Pt, ce résultat pourrait s'expliquer par le fait que, sur la surface de l'anode en Ti/Pt les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) sont fortement adsorbés à la surface de celle-ci (chimisorption), et sont donc peu mobiles [88]. Ils réagissent ainsi de façon sélective et plus lentement avec les composés organiques. Pour une électrode en Ti/Pt, la surtension de production d'oxygène étant peu élevée, la génération des radicaux $\cdot\text{OH}$ est faible ; la minéralisation de la molécule organique est alors faible [57-89,92].

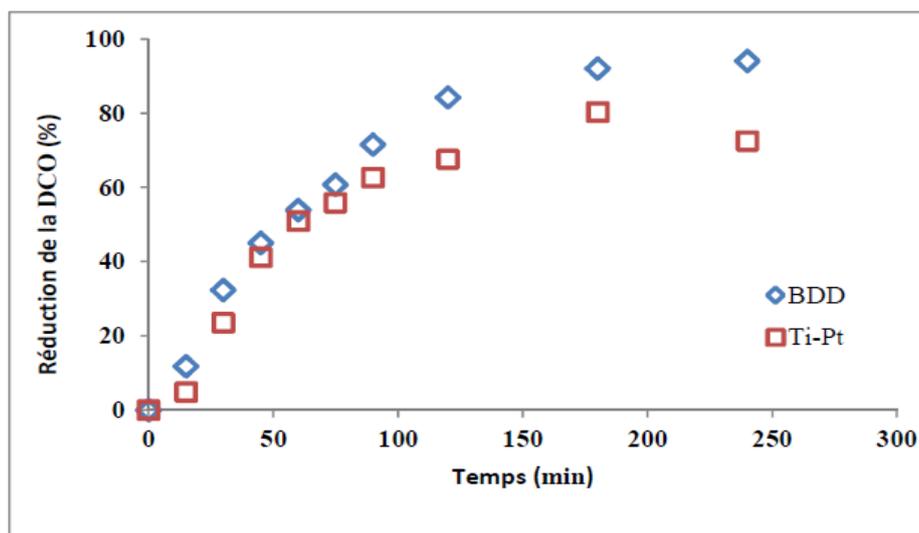


Figure III-13: Effet du matériau de l'anode sur l'efficacité du procédé anodique ($C_0 = 100 \text{ mg O}_2/\text{L}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5 \text{ M}$, $I = 0.5 \text{ A}$, $\text{pH} = 3$, cathode en graphite).

III. 3.2.4. Effet de l'intensité du courant

Pour le procédé d'oxydation anodique, l'intensité du courant est jugée comme un paramètre essentiel, spécifiquement pour l'abatement des paramètres de pollution considérés. D'une manière générale, il a été établi que lorsque l'intensité du courant augmente, la production du radical $\cdot\text{OH}$ est importante et croît avec le courant appliqué. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par oxydation directe. Il convient donc d'établir que la valeur de l'intensité du courant d'électrolyse est le facteur le plus important dans tout procédé électrochimique. Pour cela, une solution aqueuse d'une concentration correspondant à 100 mg.L^{-1} (0.17 mMol/L) en aténolol a été traitée avec des intensités de courant de 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5 A, en utilisant 0.5 M de Na_2SO_4 comme électrolyte support. L'évolution de la concentration en fonction du temps est suivie par la mesure de la DCO. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III-14.

Nous observons que le taux de minéralisation augmente avec l'intensité de courant. Pour 0.1, 0.2, 0.3 et 0.5 A, les réductions de DCO sont respectivement de 57.5, 82.35, 89.21 et 91.17%. L'augmentation du taux d'abatement est due à la quantité croissante des radicaux hydroxyles ce qui est en accord avec des études antérieures [85]. Par ailleurs les cinétiques d'élimination de l'aténolol s'accélèrent avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué. En effet, plus l'intensité de courant est élevée et plus la vitesse de production des radicaux $\cdot\text{OH}$ est importante; ce qui favorise donc une augmentation de la vitesse minéralisation de l'aténolol.

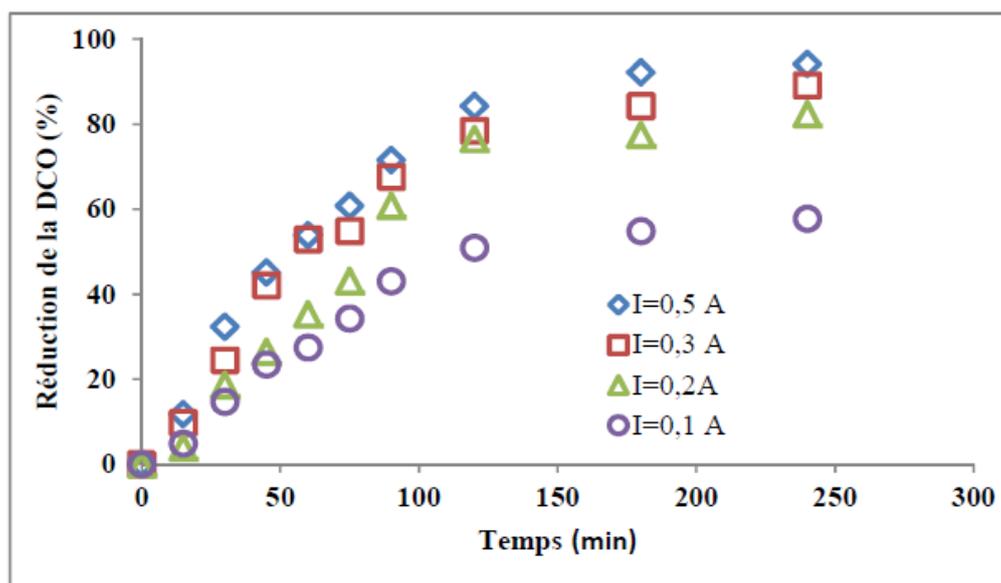
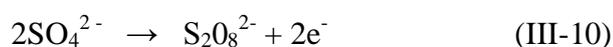


Figure III-14: Effet de l'intensité du courant sur la minéralisation de l'aténolol.

($C_0 = 0.17 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$, $\text{pH} = 3$).

Néanmoins, nous remarquons qu'il n'y a pas une grande différence de réduction de la DCO pour les valeurs élevées de l'intensité de courant, 89.21 et 91.11% pour 0.3 et 0.5 respectivement. Le taux d'abattement de la DCO (autrement dit le degré de minéralisation) n'évolue plus au-delà de 300 mA, Ceci peut être expliqué, entre autre, par des réactions parasites, tel que le dégagement d'oxygène (Eq. III-9) qui a lieu à des intensités élevées et/ou à la décomposition des sulfates qui se produisent sur la surface de l'électrode en BDD (Eq. III-10) [93-96] :



Selon les résultats montrés sur la figure III-14 quand le courant appliqué a augmenté de 100 à 500 mA, la réaction (III-9) est plus favorisée que la réaction (III-10). Ainsi, le transport de masse peut être augmenté d'une manière significative grâce à la formation et au détachement des bulles d'oxygène. Ce phénomène a été observé et expliqué par plusieurs auteurs [97,98], Ainsi, l'augmentation de l'intensité du courant appliqué favorise l'accroissement du flux de diffusion de la matière organique vers la surface de l'anode. Cependant, quand le courant dépasse une certaine valeur, une plus grande quantité de gaz sera produite sur la surface de l'électrode et par conséquent réduit au minimum le nombre des sites actifs de celle-ci.

III.3.2.5. Calcul de l'énergie spécifique consommée

Un critère de choix pour l'application de n'importe quelle méthode de traitement des eaux résiduaires est le coût, considéré comme le paramètre le plus important. Dans les procédés électrochimiques d'oxydation avancée, les frais d'exploitation du processus sont considérés comme directement reliés à l'efficacité du rendement du courant appliqué. L'énergie électrique spécifique consommée (EESC) est la quantité d'énergie électrique consommée pour éliminer une quantité de matière donnée. Dans notre cas, ce sera l'énergie consommée pour éliminer une quantité de matière organique exprimée par la DCO. Nous avons représenté sur la figure III-15 l'évolution de l'EESC et du taux de réduction de la DCO, en fonction du courant imposé, pour un temps de traitement de 240 minutes.

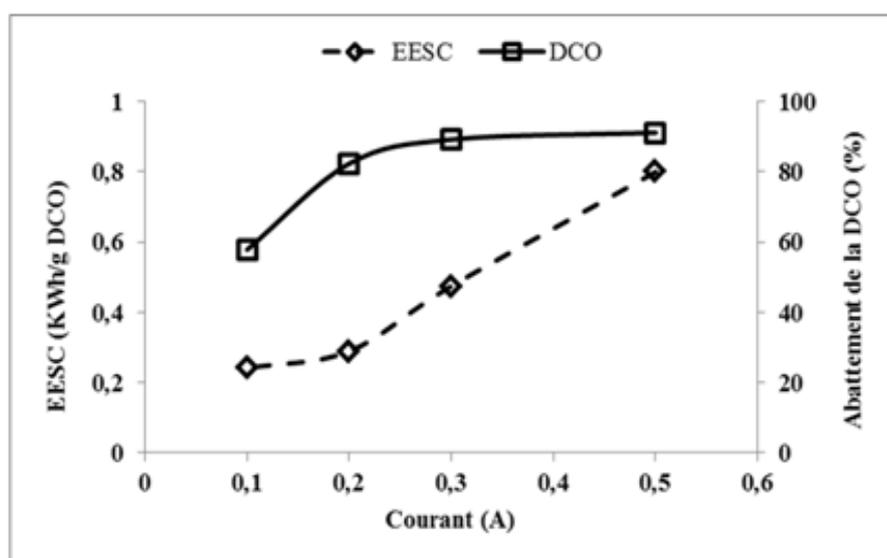


Figure III-15: Evolution de l'EESC et du taux de réduction de la DCO en fonction de l'intensité du courant. ($C_0 = 0.17\text{mmol}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.5\text{M}$, $t = 240\text{min}$).

III.3.2.6. Effet de la nature et la concentration de l'électrolyte

Le type et la concentration en électrolyte jouent un rôle essentiel dans le passage du courant à travers la cellule électrochimique. En effet, plus les espèces ioniques présentes en solution sont mobiles (conductivité ionique propre à chaque espèce) et nombreuses, et plus facile sera le passage du courant électrique. Les rejets industriels peuvent contenir un grand nombre de sels, généralement des électrolytes dissous. Il est donc intéressant d'étudier l'effet de ces électrolytes sur l'efficacité de dégradation des composés organiques par le procédé

d'oxydation anodique. Les électrolytes, les plus communément employés dans les études de dégradation des composés organiques sont : NaCl ; Na₂NO₃ et Na₂SO₄. Dans la présente étude, nous avons examiné deux types d'électrolytes ayant le même cation Na⁺, en l'occurrence, NaNO₃ et Na₂SO₄. Afin de vérifier l'influence de la nature de l'électrolyte sur la minéralisation de l'aténolol, des expériences ont été réalisées en milieu acide (pH= 3) contenant différentes concentrations des deux. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-16.

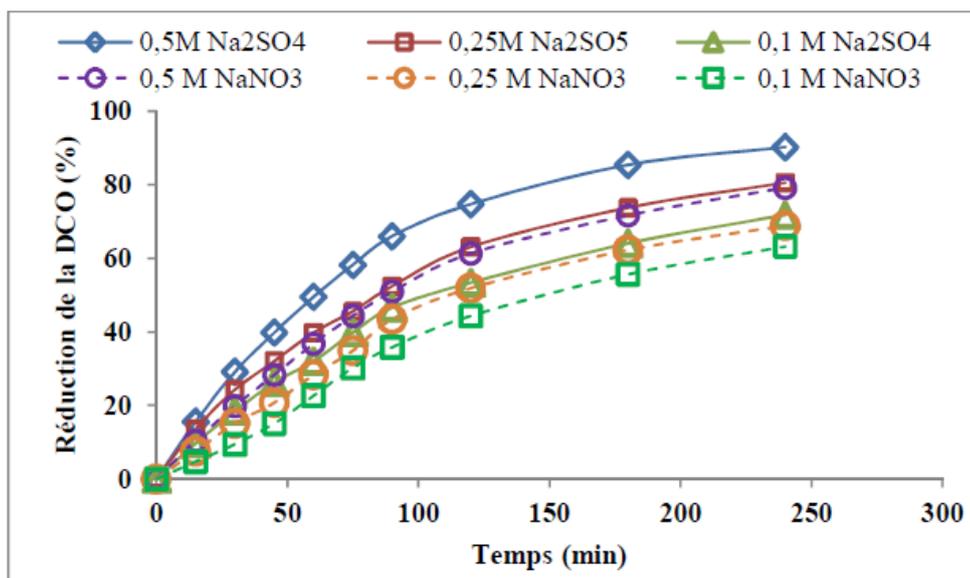
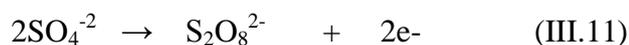


Figure III-16: Effet de la nature de l'électrolyte sur la minéralisation de l'Aténolol

(C_o = 0.17 mmol, I= 0.3A, pH= 3).

D'après la figure III-16 l'efficacité de la dégradation de l'Aténolol par le procédé d'oxydation anodique dépend fortement de la nature de l'électrolyte, les meilleurs résultats sont obtenus avec le sulfate de sodium, et ce quelque soit la concentration en électrolyte. Ces résultats peuvent être expliqués d'une part, par la plus grande conductivité de Na₂SO₄ [99] et d'autre part, au fait que l'anode en BDD est particulièrement susceptible à l'encrassement par les nitrates qui peuvent réduire l'activité de l'électrode [100]. Ce résultat concorde avec les travaux d'El-Desoky et al [101]. Qui ont observé que la dégradation de la matière organique est plus rapide dans des solutions contenant Na₂SO₄, et que ceci peut être dû à l'augmentation de la conductivité du milieu. De plus, l'efficacité de Na₂SO₄ peut être associée à la génération du peroxydisulfate [102,103]. Celui-ci est un agent oxydant puissant qui peut améliorer la dégradation de l'aténolol.



III.3.2.7. Effet de la concentration de l'électrolyte

Dans cette étude, l'influence de la concentration en électrolyte sur la dégradation de l'aténolol a été examinée en variant M , la concentration de Na_2SO_4 , de 0.05 à 0.5 M tout en maintenant les autres paramètres inchangés : intensité du courant à 0.3 A et pH à 3. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III-17.

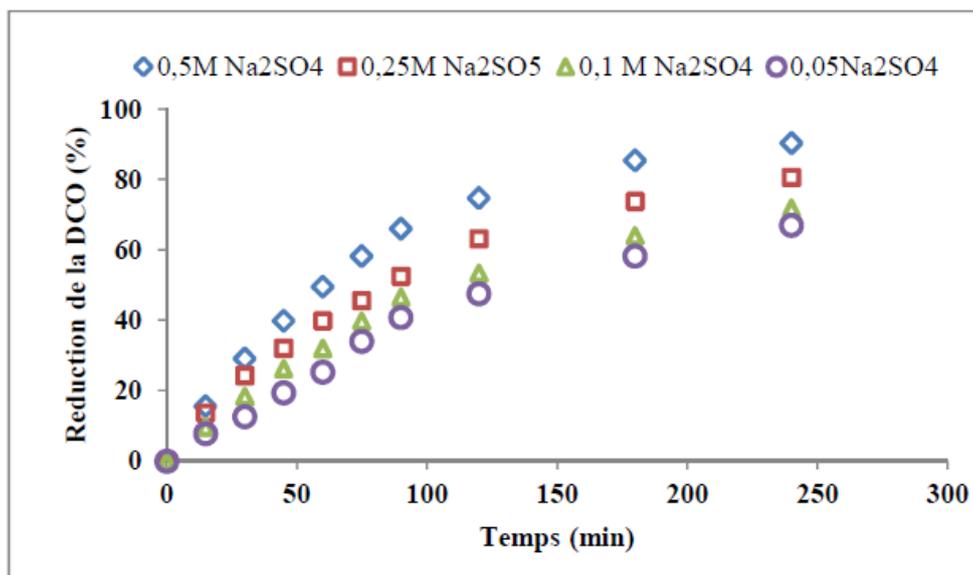


Figure III-17: Effet de la concentration de Na_2SO_4 sur la minéralisation de l'aténolol.

($C_o = 0.17$ mmol, $I = 0.3$ A, $\text{pH} = 3$).

D'après la figure III-17 nous observons que la réduction de la DCO augmente dans l'ordre de l'augmentation de la concentration du sel ; respectivement 67, 72, 81 et 90% pour 0.05, 0.1, 0.25 et 0.5 M et cela pour une durée de 4 heures de traitement. Ceci s'explique par le fait qu'une conductivité élevée, liée à une concentration élevée en électrolyte, facilite le passage du courant. Ceci a pour conséquence l'accroissement de la quantité de radicaux hydroxyles formés et donc l'augmentation de l'efficacité du procédé.

III.3.2.8. Effet de la concentration de l'aténolol

Le rendement du courant dépend sensiblement de la nature des composés organiques présents dans la solution à traiter. Les composés organiques aromatiques sont particulièrement intéressants à étudier en raison de leur toxicité, de leur comportement réfractaire vis-à-vis des traitements conventionnels, de leur faible biodégradabilité et de leur présence dans de multiples eaux résiduaires industrielles [104].

En effet, des études ont montré que la vitesse de disparition de composés organiques était limitée par le transport de ceux-ci de l'électrolyte vers la surface de l'électrode. De ce fait, plus la concentration initiale du composé organique est importante dans le milieu, plus le flux de celui-ci ainsi que de ses intermédiaires réactionnels est important au voisinage de l'électrode. La concentration de médicaments dans les rejets industriels, hospitaliers et urbains est variable. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement et l'efficacité du procédé d'oxydation anodique vis-à-vis de la concentration initiale de la molécule pharmaceutique étudiée (aténolol). Deux solutions aqueuses d'aténolol de concentrations de 0.086 et 0.173, mM (i.e. : 50 et 100 mg L⁻¹ en DCO) ont été traitées à courant constant de 0.3 A, température ambiante et pH= 3. Les résultats sont représentés sur la figure III-18.

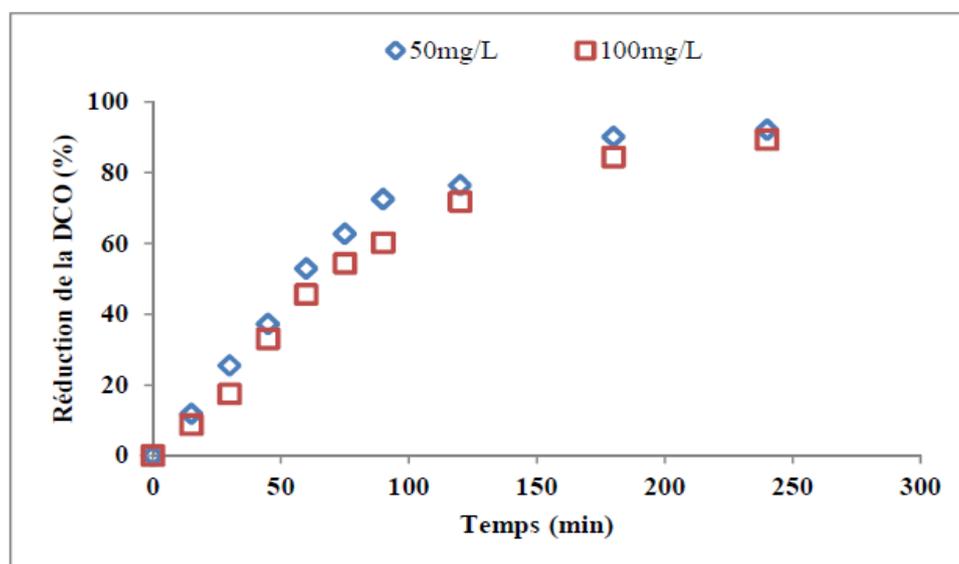


Figure III-18: Effet de la concentration de l'aténolol sur l'efficacité du procédé OA.

($I = 0.3A$, $pH = 3$, $[Na_2SO_4] = 0.5M$, cathode en graphite).

Le suivi des concentrations en DCO au cours de l'électrolyse a montré que le taux de d'abattement est fonction de la concentration initiale et augmente avec la diminution de celle-ci. La concentration de l'aténolol est très influente sur la durée de traitement de la matière organique, En outre, plus la concentration initiale est importante, plus le temps d'électrolyse requis pour une minéralisation quasi-complète est long. La vitesse de minéralisation qui est élevée en début du traitement devient de plus en plus faible sur des longues durées de traitement à cause de la réactivité plus faible des acides carboxyliques ainsi que des derniers sous-produits avant leur minéralisation, vis-à-vis des radicaux hydroxyles. Ceci pourrait s'expliquer par la faible concurrence entre les molécules de l'aténolol et les sous-produits

intermédiaires formés lors du traitement avec les radicaux hydroxyles in situ. Ils déduisent que la dégradation du polluant organique est d'autant plus efficace et rapide que la concentration est faible et l'intensité du courant est élevée [105-107].

III.3.2.9. Effet du pH

Afin d'étudier l'influence du pH du milieu sur l'oxydation anodique de l'aténolol, une solution de 0.17 mmol a été électrolysée avec des intensités de courant de 100, 200 et 300 mA. Les différentes valeurs de pH sont obtenues par ajout, soit d'acide sulfurique, soit de l'hydroxyde de sodium, ceci pour un temps d'électrolyse de 240 min et 0.25 M de sulfate de sodium. Les résultats de l'abattement de la DCO sont résumés sur la figure III-19.

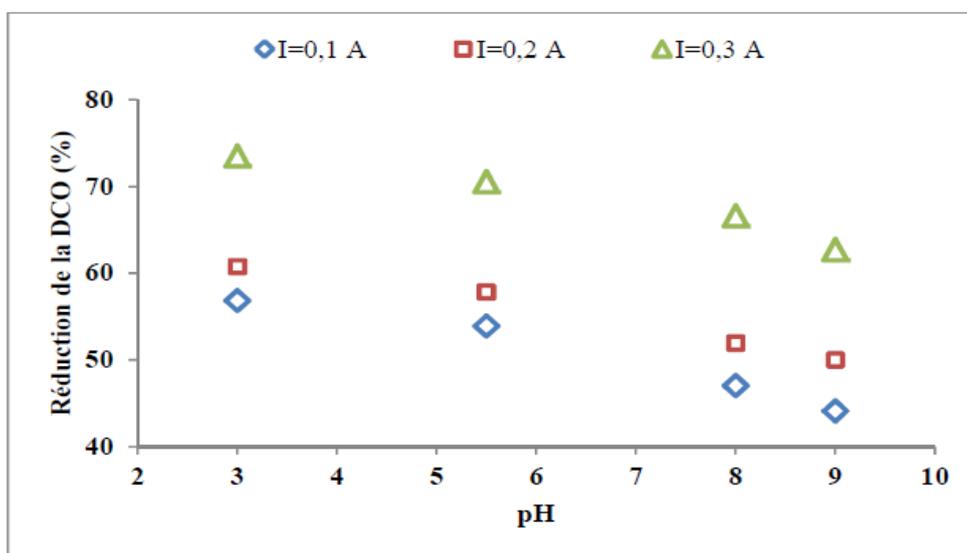


Figure III-19: Effet du pH sur la minéralisation de l'aténolol.

Sur cette figure, nous observons que quel que soit l'intensité de courant, l'efficacité de la minéralisation de l'aténolol est meilleure dans des solutions acides que dans des solutions basiques. En effet, le taux d'abattement dans une solution acide pour 240 min de traitement est de l'ordre de 73, 60 et 56% respectivement pour des intensités de 100, 200 et 300 mA. Ce résultat est en bon accord avec ceux de Sirès et al [108]. Il est semblable à celui observé dans le cas du traitement d'une solution d'indigo avec oxydation anodique en BDD et une cathode en platine [95].

III.4. Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé d'oxydation anodique

III.4.1. Cellule Electrochimique

Les solutions chimiques utilisées au cours de cette étude ont été préparées synthétiquement par l'introduction de l'ibuprofène à une concentration de 0,2 mM dans l'eau ultra pure. Les électrolyses ont été réalisées dans une cellule électrochimique de forme cylindrique non-divisée, ouvert, de 6 cm de diamètre et d'une capacité de 200 mL, muni d'une cathode de feutre de carbone de dimensions 14 cm × 5 cm × 0,5 cm, et une anode, soit une grille de Pt de 3,1 cm de diamètre et 4,5 cm d'hauteur, soit une électrode de BDD dans tous les cas, l'anode a été centrée dans la cellule électrochimique et a été entouré par la cathode en feutre de carbone couvrant la paroi intérieure de la cellule. Les réponses du système ont été suivies par l'analyse du Carbone Organique Totale (COT), et par Chromatographie Liquide à Haute Performance (CLHP). Toutes les expériences ont été menées à température ambiante (20 ± 2 °C) [109].

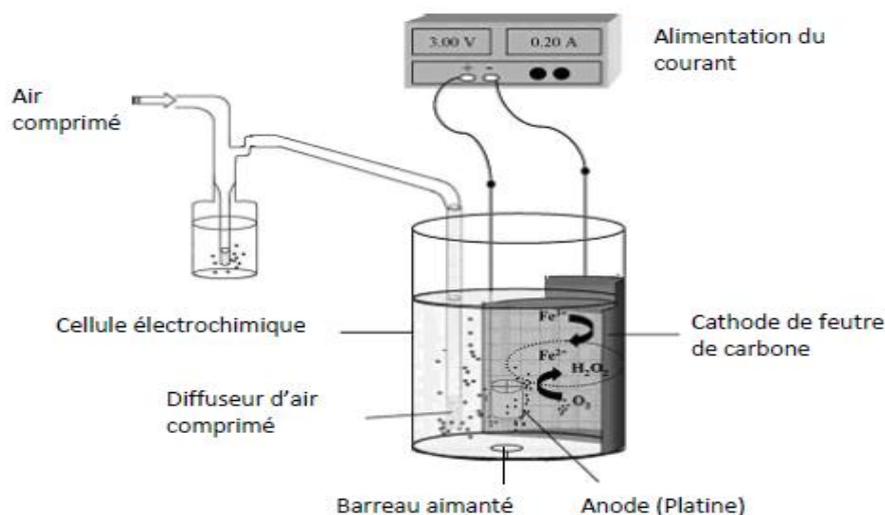


Figure III-20: schéma du dispositif utilisé pour effectuer les expériences d'électrolyse

Les solutions ont été homogénéisées (transfert de masse) à l'aide d'un agitateur magnétique à une vitesse modérée. Les électrolyses ont été réalisées avec une alimentation stabilisée à courant constant.

III.4.2. Résultats et discussion

III.4.2.1. Influence du pH de la solution sur la cinétique de dégradation

Une série d'expériences a été menée avec des solutions de pH initial de 3, 7 et 10. Ces dernières ont été ajustées au pH désiré en utilisant HCl, H₂SO₄ et NaOH. La solution de départ est plutôt acide avec un pH d'environ 4. La figure III-21 montre que le temps d'électrolyse nécessaire pour atteindre la dégradation complète de l'ibuprofène est fonction du pH initial des solutions.

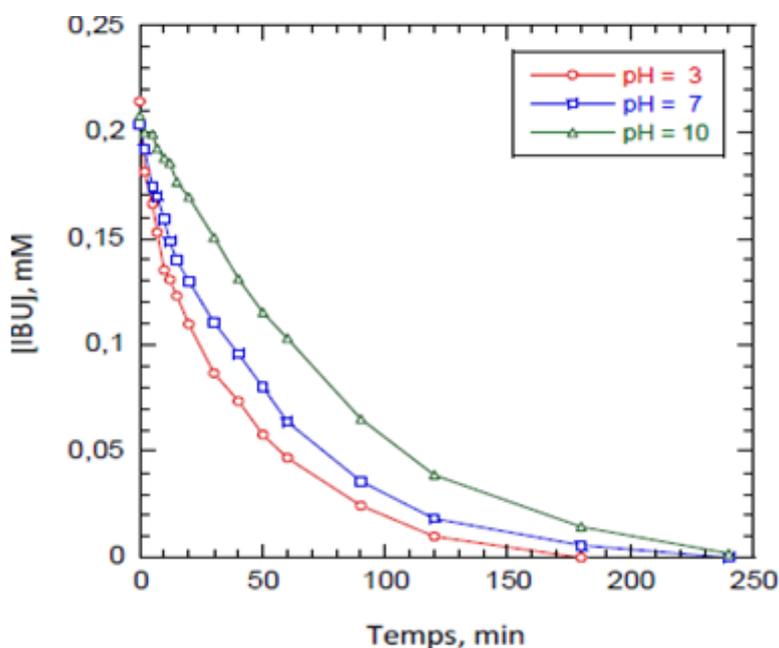


Figure III-21: Effet du pH initial sur la dégradation de l'ibuprofène :
[IBU]₀ = 0,2 mM, [NaCl] = 100 mM, I = 100 mA, anode BDD.

En termes de comparaison, on peut déduire de ces valeurs que l'ordre d'efficacité de la valeur de pH sur la dégradation de l'ibuprofène est la suivante : milieu acide (pH = 3) > milieu neutre (pH = 7) > milieu basique (pH = 10). Par conséquent, les expériences suivantes ont été réalisées à pH 3.

III.4.2.2. Influence du matériau de l'anode sur la dégradation de l'ibuprofène

Afin de comparer le pouvoir d'oxydation des anodes BDD et Pt, des matériels commercialement disponibles, une série d'électrolyses de solutions synthétiquement polluées contenant 0,2 mM d'ibuprofène a été effectuée en utilisant un courant de 500 mA. La figure III-22 montre que la destruction complète de l'ibuprofène a été atteinte avec les deux électrodes. Cependant, la disparition complète de l'ibuprofène nécessite environ 60 min avec l'anode de Pt, tandis que cette durée est beaucoup plus courte : 12 min, avec une anode de BDD. Ce qui indique que l'anode BDD a un pouvoir d'oxydation beaucoup plus élevé que celui de l'anode Pt pour détruire l'ibuprofène. Les $\cdot\text{OH}$ formés à la surface de BDD restent essentiellement libres (physisorption) où ils attaquent de manière directe et non sélective les composés organiques, tandis qu'ils sont chimisorbés sur la surface du Pt, où ils réagissent de façon sélective et plus lentement avec les composés organiques [111].

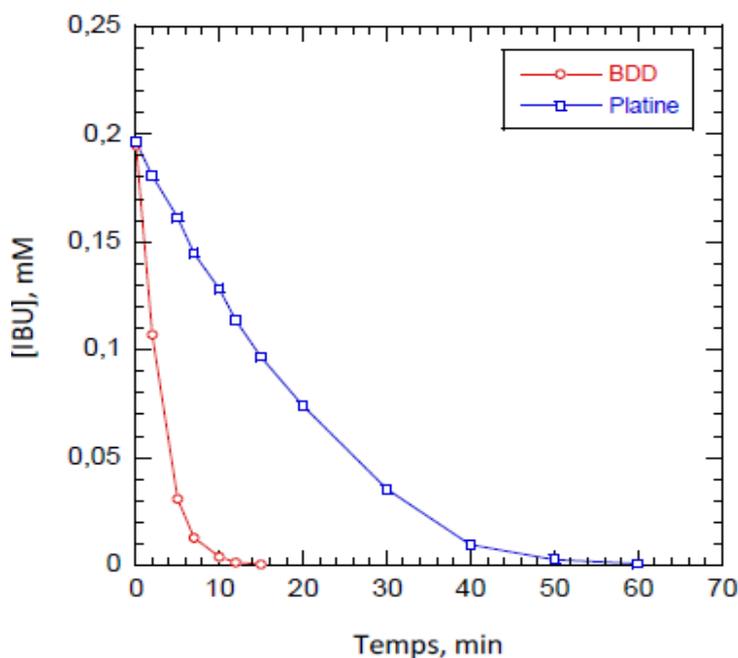


Figure III-22: Influence du matériau de l'anode de dégradation de l'ibuprofène ($[\text{IBU}]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, courant appliqué = 500 mA).

Afin de comparer le pouvoir de minéralisation de ces deux anodes, l'évolution de la teneur en matière organique des solutions traitées en fonction du temps d'électrolyse a été suivie et représentée dans la figure III-23. L'abattement du carbone organique total qui représente le taux de minéralisation dans la solution est calculé à partir de la relation suivante :

$$\text{COT} = \frac{\text{COT}_0 - \text{COT}_t}{\text{COT}_0} \times 100 \quad (\text{III-12})$$

Où le COT_0 représente la teneur en matière organique de la solution avant le traitement et COT_t la teneur en matière organique de la solution traitée à un temps t d'électrolyse.

La figure III-23 montre une efficacité plus élevée de minéralisation (69%) de l'ibuprofène avec l'utilisation d'une anode BDD, tandis que l'abattement reste faible (34 %) avec l'anode Pt. La minéralisation est environ deux fois plus importante avec l'anode BDD par rapport à l'anode Pt.

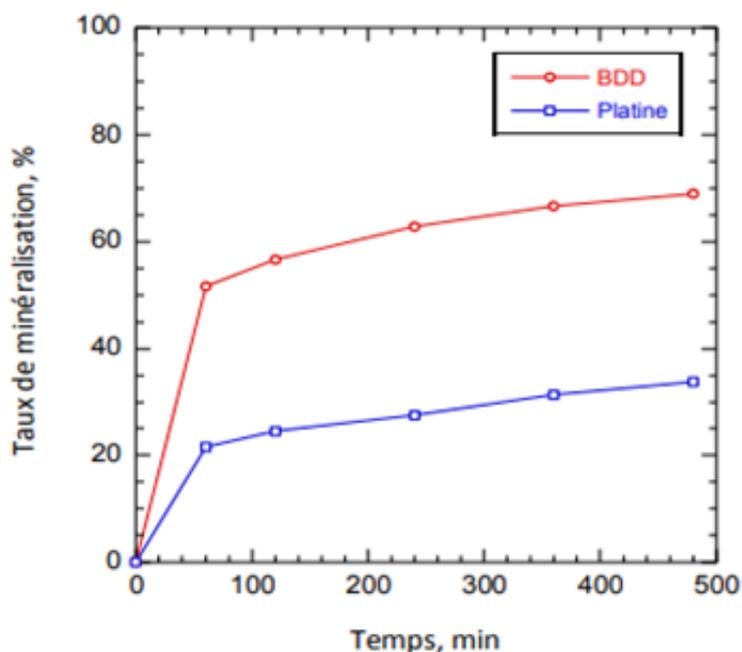


Figure III-23: Influence du matériau de l'anode sur la minéralisation (0,2 mM d'ibuprofène, $[\text{NaCl}] = 100$ mM, $\text{pH} = 3$, $I = 500$ mA).

III.4.2.3. Effet du courant appliqué et de l'électrolyte support sur la cinétique d'oxydation

La figure III-24 montre l'effet du courant appliqué et du type d'électrolyte utilisé dans l'électrolyse sur la dégradation de 0,2 mM d'ibuprofène en utilisant une anode BDD. Comme l'indique la figure III-24a, quand Na_2SO_4 a été utilisé comme électrolyte de support, la durée d'électrolyse nécessaire à l'élimination de l'ibuprofène est de plus en plus courte lorsque le courant appliqué est élevé, car la quantité des $\cdot\text{OH}$ produite est plus élevée.

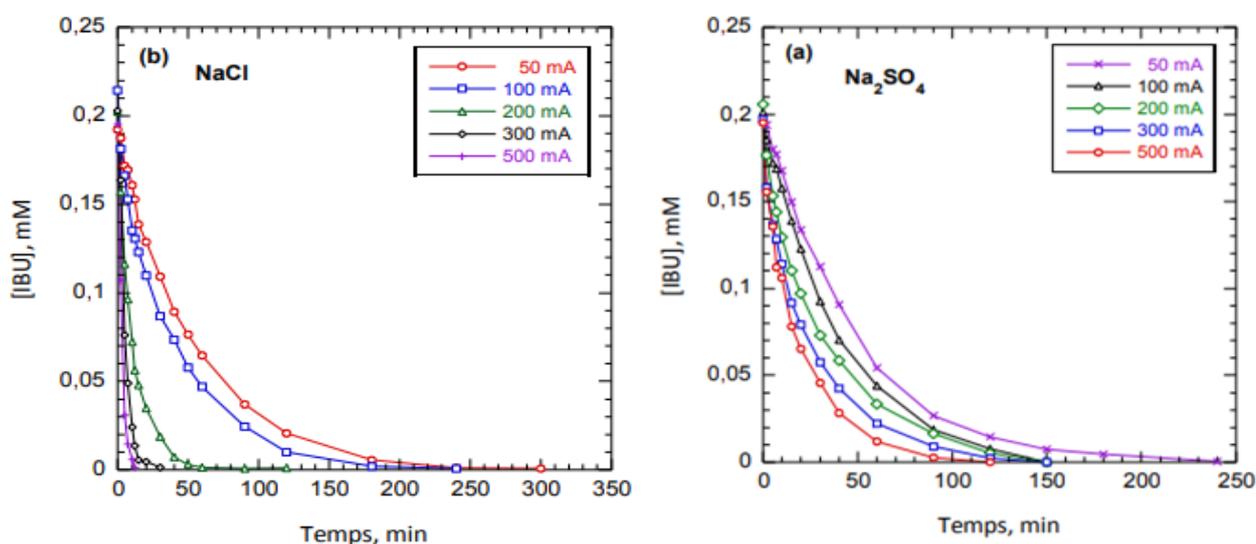
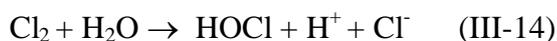


Figure III-24: Effet du courant sur la dégradation de l'ibuprofène ($[\text{IBU}]_0 = 0,2 \text{ mM}$) des (a) 0,05 M de Na_2SO_4 et (b) 0,1 M de NaCl , pH= 3 avec l'anode BDD).

La figure III-24b met en évidence une forte accélération de la dégradation de l'ibuprofène lorsque le chlorure de sodium (NaCl) a été utilisé comme électrolyte support. Cela est dû à l'électrogénération de chlore actif, à partir des ions chlorure, qui agit alors en tant que médiateur d'oxydation :



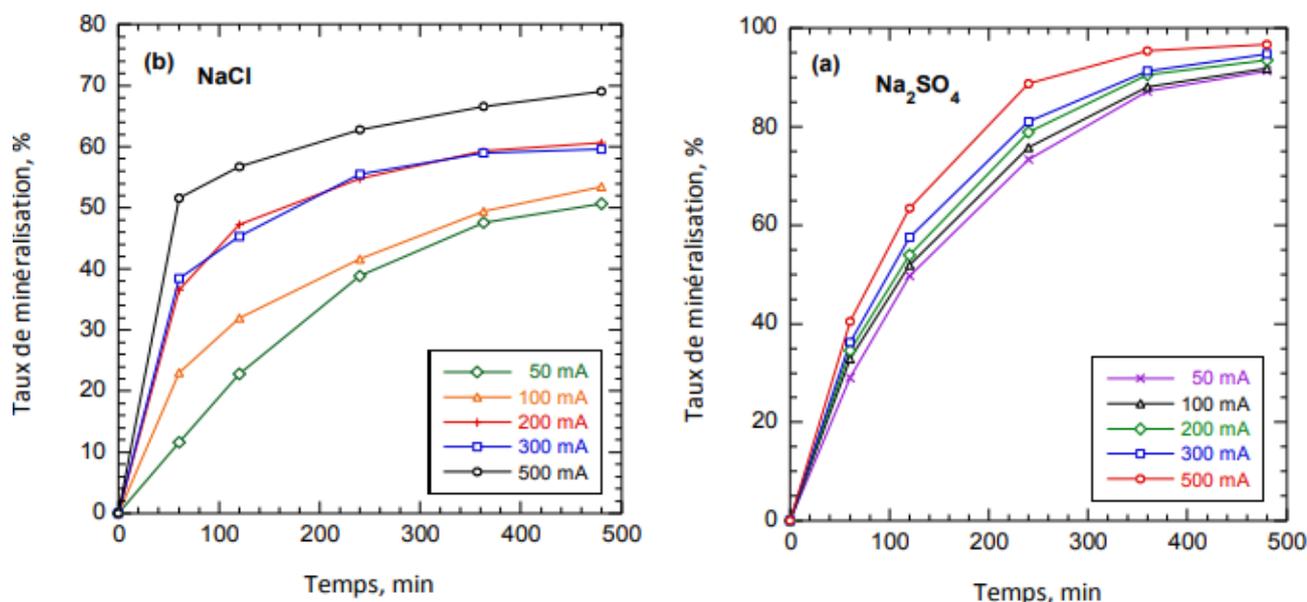


Figure III-25: Effet du courant sur la minéralisation de l'ibuprofène ($[IBU]_0 = 0,2 \text{ mM}$, $I = 50 - 500 \text{ mA}$, (a) $0,05 \text{ M}$ de Na_2SO_4 et (b) $0,1 \text{ M}$ de NaCl , $\text{pH} = 3$).

La figure III-25a montre que l'oxydation anodique est capable de décontaminer complètement la solution pour tous les courants compris entre 50 et 500 mA. Dans tous les cas et après 480 min de traitement, plus de 91 % de minéralisation est atteinte. Le COT résiduel est composé essentiellement d'acides carboxyliques à courte chaîne qui ont une faible réactivité avec les $\cdot\text{OH}$.

D'autre part la figure III-25b montre la variation du COT en fonction du temps d'électrolyse en présence de NaCl en tant qu'électrolyte. Les résultats mettent en évidence que l'efficacité de ce système reste assez limitée. On atteint 69 % de minéralisation de la solution électrolysée à 500 mA pour une durée de 8 h. Des réactions secondaires, avec l'ion chlorure au cours du traitement, pourraient expliquer ce comportement, car le chlore actif n'a pas un pouvoir d'oxydation assez élevé pour conduire à la minéralisation. La quantité d'électricité consommée pour l'oxydation de chlorure joue un rôle négatif sur l'efficacité de la minéralisation.

III.4.2.4. Influence de la concentration initiale d'ibuprofène

L'effet de la concentration initiale sur l'efficacité d'oxydation de l'ibuprofène lors du traitement par oxydation anodique avec l'anode BDD, a été étudié en utilisant des solutions aqueuses, sur une gamme de concentration allant de $0,05 \text{ mM}$ ($10,3 \text{ ppm}$) à $0,2 \text{ mM}$ ($41,2 \text{ ppm}$). La valeur de $0,2 \text{ mM}$ étant proche de la concentration de saturation. La dégradation

complète de l'ibuprofène a été atteinte dans tous les cas, avec des temps de traitement plus ou moins longs. Comme prévu, un temps d'électrolyse plus long a été nécessaire quand la concentration initiale était plus élevée, en raison de la présence d'un plus grand nombre de molécules d'ibuprofène à oxyder pour la même vitesse de production de radicaux $\cdot\text{OH}$.

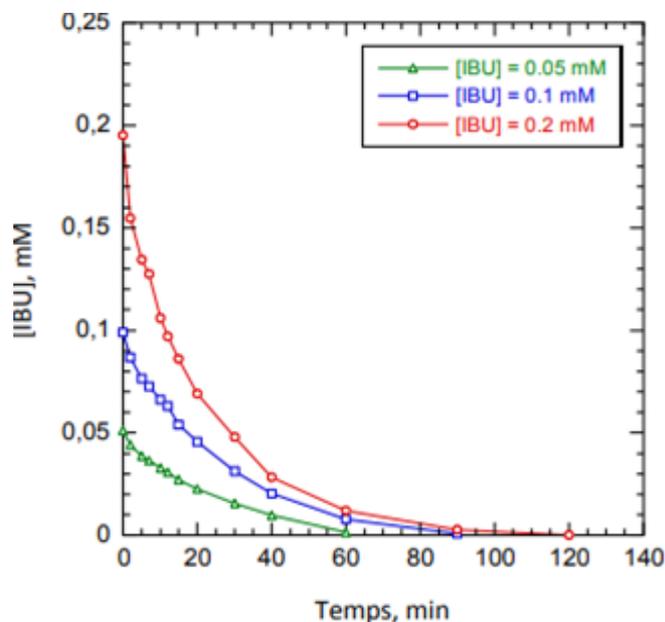


Figure III-26: Influence de la concentration initiale de l'ibuprofène sur la cinétique de dégradation à (500 mA. $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ M}$, $\text{pH} = 3$).

III.4.2.5. Influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation

Afin d'établir l'influence de la surface de l'anode sur la cinétique de dégradation, deux expériences d'électrolyse ont été menées sur des solutions contenant 0,2 mM d'ibuprofène, sous les mêmes conditions opératoires (pH, type et concentration d'électrolyte, type d'anode, intensité du courant appliqué) sauf la surface de l'anode BDD (25 et 12 cm^2) figure III-27.

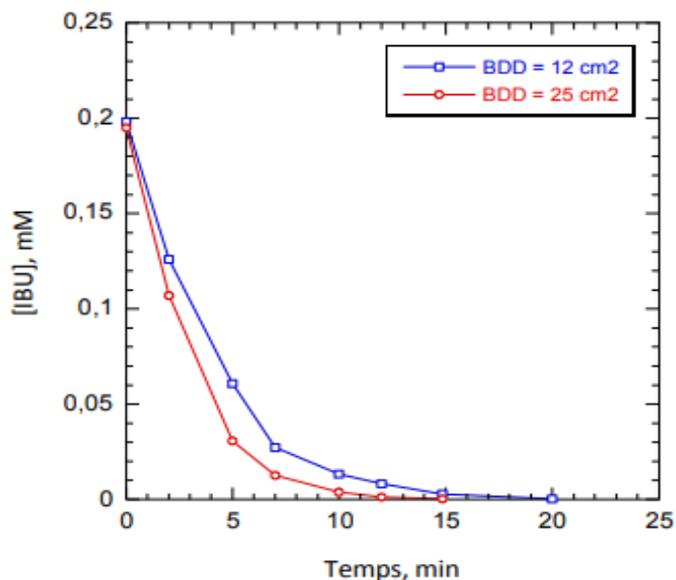


Figure III-27: Effet de la densité du courant sur la dégradation de l'ibuprofène ($[\text{IBU}]_0 = 2 \text{ mM}$, $[\text{NaCl}] = 100 \text{ mM}$, $I = 500 \text{ mA}$, $\text{pH} = 3$).

La figure III-27 montre que l'augmentation de la surface de l'anode permet la formation d'un nombre plus élevé des $\cdot\text{OH}$ formés à la surface de l'anode. Cependant, si cette augmentation est proportionnelle à l'augmentation de la surface, on peut en déduire que le processus d'oxydation est contrôlé par le transport de masse.

III.5. 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 d'un rejet pharmaceutique « SAIDAL de Media » traité par le procédé d'oxydation anodique.

Ces bactéries sont mises en culture séparément dans des boîtes de Pétri contenant un milieu solide (gélose Mueller-Hinton). 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 dans la figure III-28 [112].

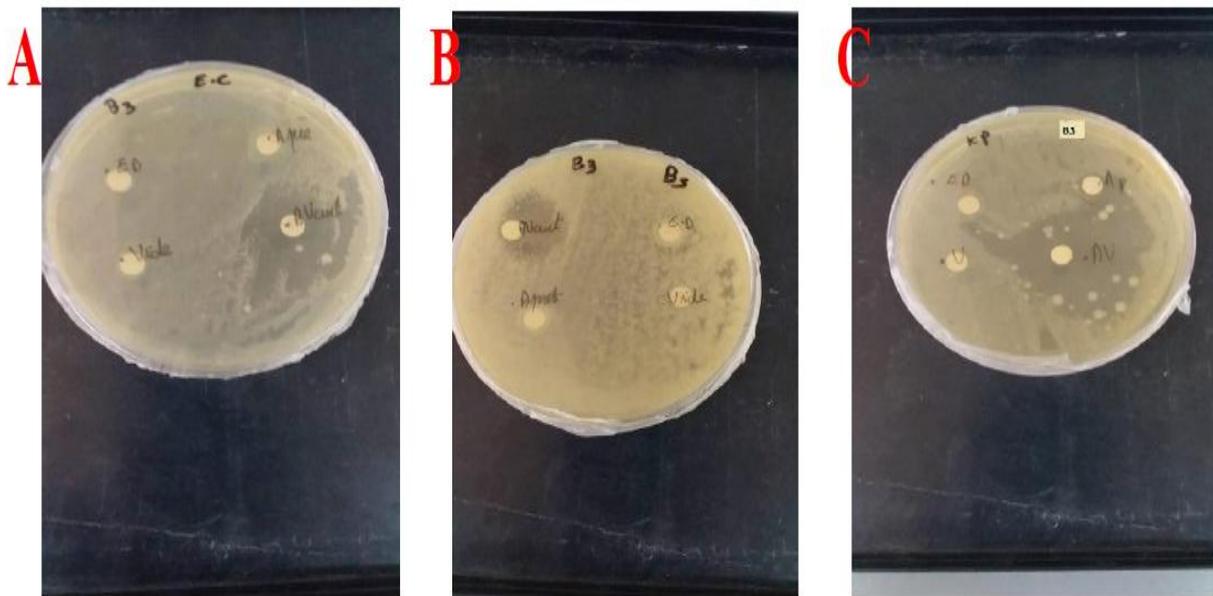


Figure III-28: Croissance des bactéries A) *Escherichia coli*, B) *Bacillus subtilis* et C) *klebsiellapneumoniae* en présence des effluents traités et non traités. (T(eau distillée), DV, AVT, APT) [112].

Tableau III-1: Les chiffres de croissance différent bactéries en présence des effluents traités et non traités. Eau distillée, disque vide, à l'entrée et après traitement [112].

Bactérie	E. Coli	Bacillus subtilis	Klebsiellapneumoniae
Zone			
Disque vide	0	0	0
Eau distillé	0	0	0
Avant traitement	2,9 cm	2 cm	3 cm
Après traitement	0	0	0

D'après les résultats, nous observons que le rejet avant traitement a fortement inhibé la croissance des trois types de bactéries : *Escherichia coli*, *Bacillus subtilis* et *klebsiellapneumoniae*.

Pour les trois types de bactéries, le traitement était efficace puisque leur croissance après le traitement était presque nulle c'est-à-dire aucune zone d'inhibition de la croissance. Cela signifie que l'effluent traité ne contient aucune substance toxique pouvant inhiber la croissance et cela est similaire au témoin (l'eau distillée). Ce résultat traduit encore une fois l'efficacité du procédé d'oxydation anodique dans la destruction du rejet pharmaceutique réel.

III.6. Conclusion

Les résultats obtenus ont montré que le procédé d'OA sur une anode en Ti/Pt, peut être utilisé pour la dégradation de l'OTC. La nature et la concentration de l'électrolyte support ainsi que le pH de la solution sont des paramètres cruciaux, qui affectent les performances de l'oxydation. Les conditions opératoires optimisées ($\text{Na}_2\text{SO}_4 = 40 \text{ mM}$, $\text{pH} = 4,3$ et $I = 300 \text{ mA}$) ont permis d'atteindre un rendement de dégradation de 96%. En revanche, à ces conditions opératoires optimales, le taux de minéralisation de la matière organique n'excède guère 23%.

L'efficacité de l'anode en Ti/Pt a été comparée à deux autres électrodes communément employées dans la littérature (Pt et BDD). Les résultats ont montré que le remplacement de l'anode en Ti/Pt par une anode en BDD augmente considérablement l'efficacité de la minéralisation du procédé anodique (68%), et réduit également la consommation énergétique du système ($0,1804 \text{ kWh/g COT}_{\text{éliminé}}$) contre $0,5698 \text{ kWh/g}$ et $0,5314 \text{ kWh/g}$, pour les anodes en Ti/Pt et Pt, respectivement). Cette augmentation de l'efficacité est due au pouvoir oxydant élevé de l'anode BDD, qui favorise la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface suite à l'oxydation de l'eau.

Par contre Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que l'aténolol peut être oxydé ou réduit sur une électrode de graphite ou de BDD, et de ce fait, que les solutions aqueuses d'aténolol peuvent être minéralisées de façon efficace par le procédé d'oxydation anodique. Le taux de minéralisation des solutions traitées étant d'environ 90%.

Les résultats sur la nature de l'anode ont mis en évidence que le remplacement de l'anode Ti/Pt par l'anode BDD augmente considérablement l'efficacité du procédé anodique. Des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface suite à par rapport à l'anode Ti/Pt sur laquelle les $\cdot\text{OH}$ sont chimisorbés.

L'efficacité de procédé peut également être augmentée par ajout d'un électrolyte, notamment lorsque les courants appliqués sont élevés. La diminution de la résistance de la solution par addition des sels permet d'accélérer la dégradation et d'obtenir des rendements plus élevés. Parmi les électrolytes testés, le sulfate de sodium a conduit aux meilleurs taux de minéralisation de l'aténolol. Avec cet électrolyte, le rendement du procédé augmente avec la concentration et est optimal pour une concentration égale à 0.5M.

Conclusion

Conclusion générale

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que le procédé électrochimique d'oxydation avancée «oxydation anodique » est efficace pour le traitement des eaux polluées par les substances organiques biorécalcitrantes. Cette technique, basée sur la génération in situ des radicaux hydroxyles à travers la réaction d'oxydation de l'eau à l'anode, a été appliquée à trois molécules organiques: ibuprofène, oxytétracycline, aténolol. Ces molécules, ont été choisies à cause de leur forte utilisation à l'échelle mondiale, leur impact environnemental et leur non élimination par les stations d'épurations (STEP), puisqu'elles quittent les STEP presque inchangées.

Pour cette étude, nos objectifs principaux étaient, d'une part de démontrer l'efficacité de ce procédé pour le traitement des molécules non biodégradables, et d'autre part, d'étudier les effets d'un certain nombre de paramètres expérimentaux sur la dégradation, voire la minéralisation des molécules étudiées. L'étude expérimentale effectuée sur la dégradation du ibuprofène, oxytétracycline, aténolol tels que la nature d'électrodes, l'intensité de courant, nature et concentration d'électrolytes, le pH et la concentration initiale du polluant, nous a conduit aux résultats suivants :

- l'utilisation de l'anode BDD est plus efficace que Ti/Pt.
- L'intensité de courant de 500 mA donne un rendement de 91% tout dépend le composé pharmaceutique. (300 mA pour éliminer 96% d'OTC)
- Le Na₂SO₄, présentant une meilleure efficacité, est choisi comme électrolyte avec des concentrations différentes pour chaque composé.
- Le pH 3 est l'optimum de chaque composé.

Après le traitement d'oxydation anodique on a fait un test de toxicité utilisant les bactéries (*Bacillus subtilis*, *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*) pour vérifier la performance du procédé d'oxydation anodique vis-à-vis les rejets pharmaceutiques réels et de voir la présence ou le développement microbien de rejet traitée, les résultats sont très satisfaisants car il n'y a aucune présence de ces derniers.

À la fin de notre étude, nous concluons que le processus est non seulement efficace donnant de très bons résultats de dégradation et de minéralisation des produits pharmaceutiques

contenus dans les effluents chargés en substances persistantes tels que les substances médicamenteuses, mais aussi qu'ils ne génèrent pas de pollution secondaire et qu'ils ne prennent pas beaucoup de temps pour donner de bons résultats et de énergétiquement efficace et rentable par rapport aux autres processus.

Perspectives

- ✓ Utilisation des nouveaux types d'électrodes de matériaux composite et semi-conducteurs.
- ✓ Une étude économique plus détaillée incluant le coût des électrodes et de la cellule électrochimique utilisée à grande échelle doit être développée.

Références bibliographiques

Bibliographie

- [1] **M. Ben Ali Rim**, « Evaluation de la pollution des eaux issue de la zone industrielle de Skikda », Mémoire de Magister, Université de Constantine 1, 2014.
- [2] **S. Zgheib**, « Flux et sources des polluants prioritaires dans les eaux urbaines en lien avec l'usage du territoire », Thèse de Doctorat en Sci. Tech. L'environnement, l'Ecole Natl. Des Ponts Chaussees, 2009.
- [3] **B. Roig, Knappe**. présentation andsynthesis. Bruxelles. Commission Européenne, 2008.
- [4] **M. Klavarioti, D. Mantzavinos, D. Kassinos**. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes, *Environment International* 35 (2009), 402-417.
- [5] **M. Isidori, M. Bellotta, M. Cangiano, A. Parrella**. Estrogenic activity of pharmaceuticals in the aquatic environment. *Environment International* 35 (2009), 826-829.
- [6] **R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas**. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, 50 (2003), 1319-1330.
- [7] **A. Boulasseli**, « Evaluation de la toxicité de deux médicaments : le Paracétamol et l'Ibuprofène, sur un modèle cellulaire : *Paramecium tetraurelia*. Essai à l'échelle subcellulaire », Thèse de doctorat, université de badji mokhtar – Annaba, 2014.
- [8] **F. A. weber, T. aus der beek**, et al, « Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICMM », 2014.
- [9] **D. Destrieux**, « Résidus de médicaments d'un cours d'eau urbain constitution d'une base de données pour la gestion des risques écotoxicologiques », Thèse de doctorat, université de Toulouse 3 paul sabatier, France, 2018.

[10] **S. Lamara Mohammed, A. Chalal**, « Récupération de la molécule du Diclofénac de sodium à partir de son effluent pharmaceutique suite à un traitement membranaire », Mémoire de Master, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2015.

[11] **M. Yakouben, L. Ouzougoua**, « Etude d'un procédé de micro encapsulation par coacervation complexe d'un anti-inflammatoire et caractérisation biopharmaceutique », Mémoire de Master, Université de Abderrahmane MIRA, Bejaia, 2018.

[12] **Nthra T. Subramanya**, « in partial fulfillment of the requirements of the degree of MASTER OF SCIENCE », Texas A&M University in May 2007.

[13] **G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano**. Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30 (2002), 499-509.

[14] **K. D. Rainsford. Ibuprofen**. A critical bibliographic review. Taylor & Francis (ed.), London (1999).

[15] **J.M. Pépin**, «Impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement», Essai en vue de l'obtention du grade de maître en environnement, Université de Sherbrooke, Canada, 2006.

[16] **A. Ginebreda, I. Muñoz, M. Lopez de Alda, R. Brix, J. Lopez-Doval, D. Barcelo**. Environmental risk assessment of pharmaceuticals in rivers: Relationships between hazard indexes and aquatic macroinvertebrate diversity indexes in the Llobregat River (NE Spain), *Environment International* 36 (2010) 153-162.

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

[18] **R. Bentley, J. Bennett**. "What Is an Antibiotic? Revisited," 2003.

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

[20] **S. Belkacem,** «Etude de la dégradation d'un principe actif par oxydation anodique couplée au réactif de Fenton», Thèse de Doctorat, université de Houari Boumediene, Alger, 2018.

[21] **T. D. Pham, T. T. Tran, V. A. Le, T. T. Pham, T. H. Dao, T. S. Le.** Adsorption characteristics of molecular oxytetracycline onto alumina particles: The role of surface modification with an anionic surfactant, *Journal of Molecular Liquids* 287 (2019), 110900.

[22] **M. Bennemla,** «Etude de la photodégradation catalytique et oxydative des produits pharmaceutiques en solution aqueuse», Thèse de Doctorat, université de Houari Boumediene, Alger, 2017.

[23] **I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane.** Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture, *Chemical Engineering Journal* 221 (2013), 418–425.

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

[25] **M. Arvand, M. Vejdani, M. Moghimi.** Construction and performance characterization of an ion selective electrode for potentiometric determination of atenolol in pharmaceutical preparations, *Desalination*, 225 (2008), 176 – 184.

[26] **A. C. Alder, C. Schaffner, M. Majewsky, J. Klasmeier, K. Fenner.** Fate of b-blocker human pharmaceuticals in surface water: Comparison of measured and simulated concentrations in the Glatt Valley Watershed Switzerland, *water research*, 44 (2010), 936 – 948.

[27] **PHARMACOPÉE EUROPÉENNE** 6e EDITION publiée le 16 juillet 2007 remplace la 5e Edition à dater du 1er janvier 2008, P1325.

[28] **N. Hanafi**, «Etude de la dégradation et de la minéralisation d'une substance pharmaceutique récalcitrante par deux procédés électrochimiques d'oxydation avancée», Thèse de doctorat, Université de Houari Boumediene, Alger, 2016.

[29] **Z. Garti**, « Dégradation de l'amoxicilline par le procédé Electro-fenton », Mémoire de Master, Université de A. MIRA – Bejaia, 2018.

[30] **A. Ledjeri, I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad**. The electro/Fe³⁺/peroxydisulfate (PDS) process coupled to activated sludge culture for the degradation of tetracycline, *Journal of Environmental Management*, 184 (2016), 249-254.

[31] **A. Ledjeri, I. Yahiaoui, H. Kadji, F. Aissani-Benissad, A. Amrane, F. Fourcade**. Combination of the Electro/Fe³⁺/peroxydisulfate (PDS) process with activated sludge culture for the degradation of sulfamethazine, *Environmental Toxicology and Pharmacology*, 53 (2017), 34-39.

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

[33] **S. Dalhatou**, « Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries », Thèse de doctorat, Université de Grenoble, France, 2014.

[34] **D. Mansour**, « Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels », Thèse de doctorat, Universités de Carthage, Tunisie, 2015.

[35] **M. Zahra Salah**, « Conception d'une photo réacteur à double enveloppe : application à l'élimination d'un polluant par adsorption et photocatalyse », mémoire de magister, université de Houari Boumediene, Alger, 2012.

[36] **H. Anouar, A. Elhourch, K. Elkacemi, A. Zouahri**. Removal of violet 5R azo dye by adsorption on powdered activated carbon, *International Journal of Innovation and Applied Studies* ISSN Vol. 9 No. 3 Nov. (2014), 2028-9324.

[37] **I. Bouaziz Karim**, « Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption-oxydation électrochimique », Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, France, 2014.

[38] **W. Lemlikchi**, « Elimination de la pollution des eaux industrielles par différents procédés d'oxydation et de Co-précipitation », thèse de doctorat, Université de Mouloud Mammeri, Tizi Ouzou, 2012.

[39] **M. Asselin**, « Utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique », Mémoire pour l'obtention du grade de Maître ès sciences (M.Sc.), Université du Québec, 2007.

[40] **H. B. Ben Mansour, O. Boughzala, et al.** Les colorants textiles sources de contamination de l'eau: criblage de la toxicité et des méthodes de traitement, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 24(3) (2011), 209-238.

[41] **N. Laid**, « dégradation photocatalytique du mordant bleu 13 en milieu hétérogène », Mémoire de magister, Université de Mentouri-Constantine 2010.

[42] **R. Huchon**, « Evaluation de l'activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports ("medias") - Application à la conception d'un photo-réacteur pilote », Thèse de doctorat, Université de Claude Bernard, Lyon I, France, 2006.

[43] **H. Zhou, D. W. Smith.** Advanced technologies in water and wastewater treatment. *Can. J.Civ. Eng* 28(2001) (Suppl 1), 49-66.

[44] **A. Mokrini, D. Oussi, S. Esplugas.** Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide, *Water Science and Technology* 35(4) 1997, 95-102.

[45] **S. Chen, D. Sun, J. S. Chung.** Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilmreactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment, *Journal of Hazardous Materials* 144 (2007), 577-584.

[46] **I. A. Balcioglu, I. Arslan, M. T. Sacan.** Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes, *Environmental Technology* 22 (2001), 813-822.

[47] **J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio.** Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: State of the Art, 205 (2010) 187–204.

[48] **A.Y, Muna Shueai,** «Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones». Thèse de doctorat, Université de Mohammed V, Rabat- Maroc, 2016.

[49] **f. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier, J.F. Blais.** Procédés d'oxydation avancée dans le traitement Des eaux et des effluents industriels: application À la dégradation des polluants réfractaires, *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4) 2009, 535-564.

[50] **T. Oppenländer.** Photochemical Purification of Water and Air. Advanced Oxidation Processes (AOPs): Principles, Reaction Mechanisms, Reactor Concepts. Wiley-VCH, 2003.

[51] **S. Belhadj,** « Etude paramétrique et optimisation de la minéralisation de la molécule pharmaceutique Aténolol par le procédé d'oxydation anodique », Mémoire de Magister, Université de Houari Boumediene, Alger, 2014.

[52] **M. Litter.** Introduction to Photochemical Advanced Oxidation Processes for Water Treatment, *The Handbook Environmental Chemistry Vol. 2, Part M*(2005), 325-366.

[53] **S. Bouafia,** « Dégradation des colorants textiles par Procédés d'oxydation avancée basse sue la réaction de fenton Application a la dépollution des rejets industriels », thèse de doctorat, université de Paris- Est et Saâd Dahlab, Blida, 2010.

[54] **L. Achouri, H. Touloum,** « Modélisation et optimisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique directe de la tétracycline sur une électrode en feutre de carbone », Mémoire de Master, Université de A. Mira-Bejaia, 2013.

[55] **A. Sahmi**, « Dégradation et minéralisation d'une molécule organique phénolique par la technique de l'électrophotocatalyse », Thèse de Doctorat, Université de Houari Boumediene, Alger, 2018.

[56] **C. A. Basha, E. Chithra, N. K. Sripriyalakshmi**. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants, *Chem. Eng. J.*, 149 (2009), 25-34.

[57] **C. Comminellis**. Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment, *Electrochimica. Acta*, 39 (1994), 1857-1862.

[58] **A. Dirany**, «Etudes cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée: mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement», Thèse de doctorat, Université de Mare-la-Vallée Paris Est, France, 2010.

[59] **E. Brillas, I. Sires, C. Arias, P. L. Pere Lluís Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, J. A. Jose Garrido**. Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron- doped diamond electrode, *Chemosphere*, 58 (2005), 399-406.

[60] **M. Panizza, G. Cerisola**. Influence of anode material on the electrochemical oxidation of 2-naphthol Part 2. Bulk electrolysis experiments, *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 3221-3226.

[61] **E. Brillas, I. Sirès, M. A. Oturan**. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 109 (2009), 6570-6631.

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

[63] **M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin**. Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant: pentachlorophenol, *Journal electroanal. Chem*, 507 (2001), 96.

- [64] **R. E. Palma-Goyes, F. L. Guzman-Duque, G. Penuela, I. Gonzalez, J. L. Nava, R. A. Torres-Palma.** Electrochemical degradation of crystal violet with BDD electrodes: Effect of electrochemical parameters and identification of organic by-products. *Chemosphere*, 81 (2010), 26-32.
- [65] **G. R. P. Malpass, G. R. Salazar-Banda, D. W. Miwa, S. A. S. Machado, A. J. Motheo.** Comparing atrazine and cyanuric acid electro-oxidation on mixed oxide and boron-doped diamond electrodes. *Environmental Technology*, 34 (2013), 1043-1051.
- [66] **C. Salazar, N. Contreras, H. Mansilla, J. Yanez, R. Salazar.** Electrochemical degradation of the antihypertensive losartan in aqueous medium by electro-oxidation with boron-doped diamond electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 319 (2016), 84-92.
- [67] **X. Lei, T. Maekawa.** Electrochemical treatment of anaerobic digestion effluent using a Ti/PtIrO₂ electrode, *Bioresource Technology*, 98 (2007), 3521-3528.
- [68] **Q. Dai, J. Zhou, M. Weng, X. Luo, D. Feng, Chen J.** Electrochemical oxidation metronidazole with Co modified PbO₂ electrode: Degradation and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 166 (2016), 109-116.
- [69] **H. B. Ammar, M. Ben Brahim, R. Abdelhédi, Y. Samet.** Green electrochemical process for metronidazole degradation at BDD anode in aqueous solutions via direct and indirect oxidation, *Separation and Purification Technology*, 157 (2016), 9-16.
- [70] **Y. Samet, L. Agengui, R. Abdelhedi.** Electrochemical degradation of chlorpyrifos pesticide in aqueous solutions by anodic oxidation at boron-doped diamond electrodes, *Chemical Engineering Journal*, 161 (2010), 167-172.
- [71] **L. C. Chiang, J. E. Chang, T. C. Wen.** Electrochemical oxidation process for the treatment of coke-plant wastewater, *Journal of Environmental Science and Health*, 30 (1995), 753-771.
- [72] **X. Chen, G. Chen.** Anodic oxidation of Orange II on Ti/BDD electrode: variable effects, *Separation Purification Technology*, 48 (2006), 45-49.

- [73] **Y. Liu, X. He, X. Duan, Y. Fu, D. D. Dionysiou.** Photochemical degradation of oxytetracycline: Influence of pH and role of carbonate radical, *Chemical Engineering Journal*, 276 (2015), 113-121.
- [74] **H. Zazou, N. Oturan, M. Sonmez-Celebi, M. Hamdani, M. A. Oturan.** Mineralization of chlorobenzene in aqueous medium by anodic oxidation and electro-Fenton processes using Pt or BDD anode and carbon felt cathode, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 774 (2016), 22-3.
- [75] **Q. Dai, Y. Xia, C. Sun, M. Weng, J. Chen, J. Wang, J. Chen.** Electrochemical degradation of levodopa with modified PbO₂ electrode: parameter optimization and degradation mechanism, *Chemical Engineering Journal*, 245 (2014), 359-365.
- [76] **A. Kraft, M. Stadelmann, M. Blaschke.** Anodic oxidation with doped diamond electrodes: a new advanced oxidation process, *Journal of Hazardous Materials B103* (2003) 247–26.
- [77] **F. Hachami, R. Salghi, M.Mihit, L. Bazzi, K.serrano, A. Hormatallah, M. Hilalli.** Electrochemical destruction of methidation by anodic oxidation using a boron-diamond electrode, *International Scientific Journal for Alternative Energy and Ecology*, 6 (2008), 35- 40.
- [78] **E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, C. Arias.** Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron- doped diamond anodes, *Chemosphere*, 79 (2010), 605–612.
- [79] **X. Zhu, M. Tong, S. Shi, H. Zhao, J. Ni.** Essential Explanation of the Strong Mineralization Performance of Boron-Doped Diamond Electrodes, *Environ, Sci. Technol*, 42 (2008), 4914–4920.
- [80] **C. Comninellis, C. Pulgarin.** Anodic oxidation of phenol for wastewater treatment, *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991), 703-708.
- [81] **C. Comninellis, C. Pulgarin.** Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993), 108-112.

[82] **J. Feng, L.L Houk, D. C. Johnson, S. N. Lowery, J. J. Carey.** Electrochemical of anodic oxygen transfer reactions. The electrochemical incineration of benzoquinone, Journal of Electrochemistry, Soc. 142 (1995) 3626-3631.

[83] **A. M. Polcaro, S. Palmas, F. Renoldi, M. Mascia.** On the performance of Ti/SnO₂ and Ti/PbO₂ anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment, Journal of Applied Electrochemistry, 29 (1999) 147-151.

[84] **C.A. Martinez-Huitle, S. Ferro.** Electrochemical oxidation of organic pollutants for the wastewater treatment: direct and indirect processes, Chemical Society Reviews, 35 (2006), 1324-1340.

[85] **E. Isarain - Chavez, R.M. Rodriguez, P. L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, J.A. Garrido, E. Brillas.** Degradation of pharmaceutical beta-blockers by electrochemical advanced oxidation processes using a flow plant with a solar compound parabolic collector, water research, 45 (2011), 4119 -4130.

[86] **M. C. Edelahi, N. Oturan, M. A. Oturan, Y. Padellec, A. Bermond, K. El Kacemi.** Degradation of diuron by the electro-Fenton process, Environmental Chemistry Letters, Springer Verlag, 1 (4) (2003), 233-236.

[87] **F. Beck, W. Kaiser, H. Krohn.** Boron doped diamond (BDD)-layers on titanium substrates as electrodes in applied electrochemistry, Electrochimica Acta, 45 (2000), 4691–4695.

[88] **E. Barbot, P. Moulin.** Swimming pool water treatment by ultrafiltration adsorption process, Journal of Membrane Science, 314 (2008), 50–57.

[89] **M. Bouvier, F. Durand, R. Guillet.** Medicament et environnement : La régulation du médicament vis-à-vis du risque environnemental. Rapport du conseil général de l'environnement et du développement durable, 2010.

[90] **M. A. Quiroz, J. L. Sánchez-Salas, S. Reyna, E. R. Bandala, J. M. Peralta-Hernández, Carlos A. Martínez-Huitle.** Degradation of 1-hydroxy-2, 4-dinitrobenzene from aqueous solutions by electrochemical oxidation: Role of anodic material, *Journal of Hazardous Materials*, 268 (2014), 6–13.

[91] **O. Scialdone, A. Galia, C. Guarisco, S. Randazzo, G. Filardo.** Electrochemical incineration of oxalic acid at boron doped diamond anodes: Role of operative parameters, *Electrochimica Acta*, 53 (2008), 2095–2108.

[92] **J. Iniesta, P.A. Michaud, M. Panizza, G. Cerisola, A. Aldaz, C. Comninellis.** Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 3573–3578

[93] **M. Panizza, G. Cerisola.** Application of diamond electrodes to electrochemical processes. *Electrochimica Acta*, 51 (2005), 191–199.

[94] **S. Ammar, R. Abdelhedi, C. Flox, C. Arias, E. Brillas.** Electrochemical degradation of the dye indigo carmine at boron-doped diamond anode for waste waters remediation, *Environmental Chemistry Letters*, 4 (2006) 229.

[95] **M. Panizza, P.A. Michaud, G. Cerisola, Ch. Comninellis.** Anodic oxidation of 2-naphthol at boron-doped diamond electrodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001) 206–214.

[96] **J. L. Nava, M. A. Quiroz, C. A. Martínez-Huitle.** Electrochemical treatment of synthetic wastewaters containing Alphazurine A dye: role of electrode material in the colour and COD removal, *Journal of the Mexican Chem. Soc.* 52 (2008) 249–255.

[97] **J. Rodriguez, M.A. Rodrigo, M. Panizza, G. Cerisola.** Electrochemical oxidation of acid yellow 1 using diamond anode, *Journal Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 2285–2289.

[98] **R.J. Balzer, H. Vogt.** Effect of electrolyte flow on the bubble coverage of vertical gas-evolving electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*, Soc. 150 (2003) E11–E16.

[99] **I. Sirés, P. L. Cabot, F. Centellas, J. A. Garrido, R. M. Rodriguez, C. Arias, E. Brillas.** Electrochemical degradation of clofibric acid in water by anodic oxidation Comparative study with platinum and boron-doped diamond electrodes, *Electrochimica Acta* ,52 (2006) 75–85.

[100] **M. Muruganathan, S. S. Latha, G. Bhaskar Raju, S. Yoshihara.** Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes. *Separation and Purification Technology*, 79 (2011), 56–62.

[101] **H. S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, N. M. Zidan.** Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination*, 264 (2010), 143–150.

[102] **L. Feng, E. D. van Hullebusch, M. A. Rodrigo, G. Esposito, M. A. Oturan.** Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes, A review, *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 944–964.

[103] **K. Serrano, P. A. Michaud, C. Comninellis, A. Savall.** Electrochemical preparation of peroxodisulfuric acid using boron doped diamond thin film electrodes, *Electrochim. Acta* 48 (2002) 431–436.

[104] **F. Zaviska,** Modélisation du traitement de micropolluants organiques par oxydation électrochimique. Thèse présentée pour l'obtention du grade de philosophiae doctor (Ph.D) de l'Université du Québec, 2011.

[105] **M. Zhou, J. He.** Degradation of cationic red X-GRL by electrochemical oxidation on modified PbO₂ electrode, *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008) 357–363.

[106] **C. G. Daughton, T. A. Ternes.** Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?. *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999), 907-942.

[107] **M. A. Oturan, J. Pinson.** Hydrxylation by electrochemically generated OH radicals. Mono and polyhydroxylation of benzoic acid: Products and isomers' distribution, *Journal Physical Chemistry*, 99 (1995), 13948-13954.

[108] **I. Sires, N. Oturan , M. A. Oturan.** Electrochemical degradation of b-blockers. Studies on single and multicomponent synthetic aqueous solutions, *water research*, 44 (2010), 3109–3120.

[109] **S. L. Ambuludi,** «Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique», Thèse de doctorat, Université Paris Est, 2012.

[110] **E. Guivarch,** «Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques», Thèse de doctorat, université de Marne La Vallée. 2004.

[111] **L. Gherardin, P. A. Michaud, K. Panizza, C. Comninellis, N. Vatistas.** Electrochemical Oxidation of 4-Chlorophenol for Wastewater Treatment: Definition of Normalized Current Efficiency (ϕ), *Journal of the Electrochemical Society* 148 (2001), D78.

[112] **H. Benchaabane, S. Chadouli,** «Etude paramétrique et cinétique de la dégradation et de la minéralisation de l'amoxicilline par oxydation anodique. Application sur un rejet pharmaceutique réel (SAIDAL Medéa)», Mémoire Master, Université Djilali Bounaama de Khemis Miliana, 2019.