

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



Mémoire de fin d'étude
*En vue de l'obtention d'un diplôme de **Master** en Chimie*
Spécialité: Chimie Pharmaceutique

Thème :

*Etude de l'influence de types de matériaux
d'électrodes utilisées en électrocoagulation
pour l'élimination d'un antibiotique.*

Devant le jury composé de :

- M^{me} S.CHERIFI.....Promotrice
- M^rL.TOUAFRI Examineur
- M^{me}F.Z.HalaimiExaminatrice

Présenté par :

M^{elle} MECHALIKH Fatiha

M^{elle} KOUIDER MOUSSAOUI Ibtissam

Année universitaire : 2019/2020

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents
Qui m'ont toujours supporté et soutenu, Qu'ils trouvent ici ma
sincère
reconnaissance et mon amour.*

*Je les remercie pour leurs sacrifices leurs dévouements leur amour
et leurs encouragements.*

Une dédicace spéciale à mon frère Abdallah

A mes chères amies, Fatima, Fatima Zahra, Djamila.

*À mon collègue Ibtissam, merci pour ton sérieux ainsi que sa
famille.*

A toutes les personnes qui aident à réaliser setravail.

A mes collègues de spécialité chimiepharmaceutique.

À tous les professeurs qui m'ont enseigné.

A tous ceux que j'aime.

Fatiha



Dédicaces

Je dédie ce mémoire à mes très chers parents qui m'ont toujours supporté et soutenu,

Qu'ils trouvent ici ma sincère reconnaissance et mon amour.

A mon mari qui était ma source de confiance et de soutien dans toutes mes démarches.

A mes deux chères sœurs, Fatima, chaïmaa

A mes trois chers frères, Mohammed, Moustapha,

Aymen A mes adorables amis, zineb, kawtar, djaber,

hanan À mon binôme Fatîha, elle m'a aidé dans ce travail.

À mes collègues de spécialité chimie pharmaceutique.

A toute la promotion 2019/2020.

A Tous ceux qui sont dans mes pensées et que je n'ai pas cités.

Ibtissam





Remerciements

Nous tenons à remercier en premier lieu Dieu le tout puissant de nous avoir donné le souffle et l'aptitude pour mener à terme ce travail.

Nous exprimons notre plus profonde gratitude à M^{me} CHÉRIFI SOUAD, qui nous a encadrés et orientés, nous la remercions pour tous ses conseils, et son aide à progresser dans nos recherches grâce à son esprit critique et son soutien tout le long de la réalisation de ce modeste travail.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions sincèrement nos professeurs de département de sciences de la matière.

Un grand merci à nos chers parents, familles qui nous ont donné leur amour et leur motivation. Nous leur envoyons notre gratitude du fond du cœur.

☺ *Merci à toutes et à tous* ☺

ملخص:

في هذا العمل , استخدمنا عملية التخثير الكهربائي (EC) لدراسة التخلص في وسط مائي من مضاد حيوي أوكسي تتراسيكلين هيدروكلوريد مضاد للجراثيم ينتمي إلى عائلة التتراسيكلين و من ناحية أخرى إجراء دراسة مقارنة بين عمليتين باستخدام نفس العملية في سياق معرفة تأثير نوع مادة القطب الكهربائي على كفاءة العملية. سمحت النتائج التي تم الحصول عليها بالحصول على معدلات التخلص من المضادات الحيوية تصل إلى 95.57% مع زمن التحليل الكهربائي

لمدة 10 دقائق لجرعة 1 غ/ل من كلوريد الصوديوم ، بكثافة 8 ميلي امبير /سم² للاقطاب الكهربائية (المصعد: Al، المهبط: Al). فيما يتعلق بالمعالجة بالاقطاب الكهربائية (المصعد: Al، المهبط: الفولاذ المقاوم للصدأ) ، تم الحصول على معدلات ازالة تبلغ 87.68 % ل 10 غ/ل من كبريتات الصوديوم ، بكثافة 20 ميلي أمبير /سم² لمدة 20 دقيقة .

الكلمات المفتاحية : اوكسي تيترا سيكلين هيدروكلوريد ، التخثير الكهربائي ، القطب ، شدة التيار ، كفاءة الازالة .

Résumé :

Dans ce travail, nous avons fait appel au procédé d'électrocoagulation (EC) pour étudier d'un côté l'élimination en milieu aqueux d'un antibiotique bactériostatique l'oxytétracycline chlorhydrate appartenant à la famille des tétracyclines et d'un autre côté de faire une étude comparative entre deux travaux en utilisant le même procédé dans le cadre de savoir l'influence de types de matériaux d'électrodes et la nature de l'électrolyte sur l'efficacité du procédé. Les résultats obtenus ont permis d'obtenir des taux d'élimination d'antibiotique pouvant atteindre 95.57% d'une durée d'électrolyse de 10 minutes pour une dose de 1g/l de NaCl, une densité de courant 8mA/cm² pour les électrodes (anode : Al, cathode : Al). Concernant le traitement par les électrodes (anode : Al, cathode : acier inoxydable), des taux d'élimination de 87,68 % ont été obtenu pour 10 g/l de Na₂SO₄, une densité de 20 mA/cm² pour une durée de 20 minutes.

Mots clés : oxytétracycline chlorhydrate, électrocoagulation, électrode, intensité du courant, rendement d'élimination.

Abstract:

In this work, we used the electrocoagulation (EC) process to study on the one hand the elimination in aqueous medium of a bacteriostatic antibiotic oxytetracycline hydrochloride belonging to the tetracycline family and on the other hand of carry out a comparative study between two works using the same process in the context of knowing the influence of the type of electrode material and the nature of the electrolyte on the efficiency of the process. The results obtained allowed to obtain antibiotic elimination rates of up to 95.57% with an electrolysis time of 10 minutes for a dose of 1g/L of NaCl, a current density of 8 mA/cm² for the electrode (anode: Al, cathode: Al). Regarding the treatment with the electrode (anode: Al, cathode: stainless steel), elimination rates of 87.68% were obtained for 10 g / l of Na₂SO₄, a density of 20 mA / cm² for a time of 20 minutes.

Key words: oxytetracycline hydrochloride, electrocoagulation, electrode, current intensity, removal efficiency.

Dédicaces	
Remerciements	
Résumé	
Table de matière	
Introduction générale.....	01
Chapitre 1: Les antibiotiques et leurs impacts sur l'environnement	
1.1. Introduction.....	04
1.2. Définition.....	04
1.3. Historique.....	05
1.4. Classification des antibiotiques.....	06
1.4.1. Critères de classification	06
1.4.2. Principales familles.....	07
1.5. Consommation mondiale des antibiotiques.....	08
1.6. Sources des antibiotiques dans l'environnement	08
1.6.1. Les antibiotiques à usage humain	09
1.6.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire	10
1.6.3. L'industrie pharmaceutique.....	10
1.6.4. Les activités agricoles.....	10
1.7. Présence des antibiotiques dans l'environnement	11
1.7.1. La présence dans l'eau	11
1.7.2. La présence dans les sédiments	13
1.7.3. La présence dans les sols	13
1.7.4. La présence dans les tissus végétaux	13
1.8. Impact des résidus d'antibiotiques	13
1.8.1. Les risque pour l'environnement.....	14
1.8.2 Les risque pour l'homme.....	14
1.9. La classe de l'antibiotique étudié : Les tétracyclines.....	16
1.9.1. Classification des tétracyclines	16

1.9.2. Utilisation des tétracyclines.....	16
1.9.3. Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement	17
1.9.4. L'antibiotique étudié : L'oxytétracycline chlorhydrate OTC.....	17
1.10. Traitement des effluents pharmaceutiques	19
1.10.1. Traitements conventionnels.....	19
1.10.2. Procédés d'adsorption	21
1.10.3. Les Procédés d'oxydation	22
1.10.4. Les procédés électrochimiques	23

Chapitre 2 : Généralités sur l'électrocoagulation

2.1. Introduction.....	24
2.2. Définition de l'électrocoagulation.....	24
2.3. Historique et développement des procédés électrochimiques	24
2.4. Principe du procédé d'électrocoagulation	26
2.5. Les différents matériaux utilisés pour les électrodes.....	28
2.6. géométrie des électrodes.....	29
2.7 Configuration des électrodes	29
2.8. Réactions électrochimiques aux électrodes.....	31
2.8.1. Electrode en aluminium.....	31
2.8.2. Electrode en fer.....	33
2.9. Mécanisme de l'électrocoagulation	35
2.9.1 Formation des coagulants.	36
2.9.2. Déstabilisation des particules de la suspension	36
2.9.3 Agrégation des phases déstabilisées en floes (Floculation).....	37
2.10. Techniques de séparation des particules solides.....	37
2.11. Principales lois de l'électrolyse.....	38
2.11.1. Loi de faraday.....	38
2.11.2. Rendement faradique	38
2.11.3. Energie consommée.....	39

2.12. Paramètres influençant le procédé EC	40
2.12.1. La nature de matériau d'électrode	40
2.12.2. La conductivité	40
2.12.3. Intensité du courant	41
2.12.4. Le pH	42
2.12.5. Le temps d'électrolyse	43
2.12.6. Espacement entre les électrodes.....	43
2.12.7. Concentration initiale du polluant organique.....	43
2.12.8. La Température.....	44
2.13. Applications du procédé d'électrocoagulation.....	44
2.13.1. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation	45
2.14.2. Inconvénients du procédé d'électrocoagulation.....	45

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

3.1. Introduction	47
3.2. Matériels et méthodes.....	47
3.2.1. Produits chimiques.....	48
3.2.2. Unité d'électrocoagulation.....	48
3.3. Procédure expérimental	48
3.4. Résultats et discussion.....	50
3.4.1. Les paramètres influençant l'électrocoagulation.....	50
3.4.2. Etude comparative entre les deux études	57
3.5. Elimination de l'oxytétracycline chlorhydrate par différents procédés.....	57
Conclusion générale et perspectives.....	61

Références bibliographiques

Liste des tableaux

Liste des figures et photos

Liste des symboles et abréviations

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est la vie sur la terre. Donc, l'eau est quelque chose de spécial. Chaque chose vivante sur terre (micro-organismes, plantes, animaux, êtres humains et même notre cerveau) consiste principalement en eau. Le monde contient aussi beaucoup d'eau. Plus que 70% de la totalité de l'eau contenue sur terre, seulement une petite partie qui est convenable pour la consommation humaine ou l'usage agricole (approximativement 0.5% de toute l'eau dans le monde) [1]. Cette petite fraction d'eau douce doit pourtant satisfaire l'ensemble des besoins de l'humanité [2]. A la fin du siècle dernier, le nombre de personnes qui n'avait pas accès à l'eau potable était estimé à 1.1 milliards de personnes soit le 1/6 de la population mondiale [3]. Les besoins en eau potable ne cessent d'augmenter avec l'accroissement démographique et l'industrialisation. Le principal problème à l'accès à l'eau potable n'est pas dû seulement à une mauvaise répartition dans le monde mais aussi à une pollution continue des eaux naturelles par l'industrie, l'agriculture et les rejets urbains.

La présence dans le milieu aquatique ainsi que dans l'eau potable de nouveaux composés dits xénobiotiques est rapportée comme une conséquence de l'utilisation massive de produits chimiques dans différents domaines. Beaucoup de ces substances sont considérées comme des «polluants organiques persistants», ce qui suscite de vives inquiétudes quant à leur impact potentiel sur les organismes vivants. Parmi ces polluants, on trouve les composés médicamenteux (à usage humain ou vétérinaire) dont, on peut mentionner les classes suivantes: antibiotiques, hypolipémiants, analgésiques, anti-inflammatoires, antidépresseurs, hormones naturelles et synthétiques... Certaines de ces molécules pourraient exercer des effets sur la santé d'espèces animales ou sur la santé humaine par une exposition prolongée à des faibles concentrations. Parmi les effets préoccupants, figurent les troubles au niveau du développement et de la reproduction ainsi que l'apparition de résistance bactérienne aux antibiotiques.

La première détection de médicaments dans les eaux superficielles date de 1976 où il avait été mesuré des concentrations de 1 et 2 µg/L d'acide clofibrique et d'acide salicylique dans un lac du Nevada [4].

Les antibiotiques forment un des plus importants groupes de médicaments à cause de leur niveau de consommation, de leur fréquence de détection dans les eaux. Les antibiotiques sont des éléments essentiels de la médecine humaine et vétérinaire moderne qui contribuent sensiblement à améliorer notre qualité de vie. Au cours des dernières décennies, la présence croissante d'antibiotiques dans le milieu aquatique a attiré

beaucoup d'attention et est devenue un problème environnemental important [5,6]. Aujourd'hui, la consommation annuelle d'antibiotiques dans le monde est estimée entre 100 000 et 200 000 tonnes [7]. Cependant, ces antibiotiques sont difficiles à métaboliser complètement, et 30 à 90% d'entre eux sont expulsés dans l'environnement par l'urine et les matières fécales [7,8]. De nombreuses études ont montré que ces molécules étaient présentes dans les eaux usées brutes ou épurées [9, 10, 11, 12,13] et étaient plus ou moins dégradées ou retenues sur les boues urbaines selon leurs propriétés physico-chimiques.

La présence de résidus d'antibiotiques dans les eaux de surface fait l'objet d'un intérêt croissant du fait de la possibilité d'un impact néfaste sur la qualité et le fonctionnement des écosystèmes aquatiques. Par ailleurs, cette présence pourrait contribuer à l'apparition de souches bactériennes antibio-résistantes et de ce fait représenter un risque pour la santé publique [14].

IL est alors primordial de déterminer et de quantifier les résidus d'antibiotiques dans différents milieux et de développer des méthodes analytiques capables de les détecter à l'état de traces. Cependant notre travail ne concerne pas la traçabilité de ces polluants mais principalement de leur élimination des eaux résiduelles.

Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante bioréfractaire ou toxique. Les méthodes traditionnelles de traitement telles que l'incinération, la voie chimique classique faisant appel à des oxydants du type oxygène, ozone ou l'eau oxygénée se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement. Pour faire face à cette problématique, de nombreux procédés tels que l'électrochimie permettent d'améliorer l'épuration des eaux usées industrielles. En termes de méthodes rentables permettant le traitement d'une large gamme de polluants des eaux usées, l'électrocoagulation (EC) a prouvé son efficacité dans le traitement de particules colloïdales, métaux lourds, orthophosphates, nitrates, fluorures, plomb, etc [15,16].

Dans l'électrocoagulation, le coagulant est libéré dans la solution in situ, en utilisant la dissolution d'une anode sacrificielle. Lors de l'alimentation des électrodes en

courant, il y a simultanément une dissolution du métal de l'anode et un dégagement du gaz d'hydrogène H_2 au voisinage de la cathode. Les métaux aluminium et fer sont généralement utilisés comme anode. Leur dissolution conduit à la formation des hydroxydes métalliques, oxy-hydroxydes métalliques et des hydroxydes polymériques. Ces composés ont généralement une meilleure efficacité de coagulation que celle des produits chimiques utilisés dans les techniques conventionnelles. Ils peuvent déstabiliser les colloïdes en suspension, en adsorbant, neutralisant ou précipitant les espèces polluantes dissoutes dans le liquide, pour les transformer finalement en floccs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation. Le procédé d'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui suscite beaucoup d'intérêt ces dernières années principalement pour son faible coût, sa simplicité de mise en œuvre, mais surtout en raison de sa grande efficacité. Il semble à ce titre être une alternative intéressante pour le traitement de composés réfractaires[17].

Ce travail a pour objectifs d'un côté d'étudier la possibilité de dépollution par électrocoagulation de solutions aqueuses synthétiques chargées en antibiotique qui est l'oxytétracycline chlorhydrate et d'un autre côté de comparer deux travaux effectués dans l'élimination de cet antibiotique par le même procédé, la différence réside dans le type d'électrodes utilisés. Pour réaliser ce travail, on a structuré ce manuscrit en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre porte des généralités sur les antibiotiques et leur classification, leur utilisation et toxicité, ainsi que les principaux procédés de traitement mise en œuvre pour leur élimination.
- ✚ Le chapitre 2 présente une étude bibliographique du traitement des effluents chargés en antibiotique par électrocoagulation en mettant en évidence l'état de l'art de l'électrocoagulation et son histoire. Ce chapitre vise surtout à décrire l'ensemble des processus qui interviennent dans le procédé et les grandes conclusions de la littérature.
- ✚ Le troisième chapitre rassemble les résultats expérimentaux obtenus discutés et interprétés issus de la comparaison entre deux travaux qui ont été faites dans l'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate par électrocoagulation.

Ce travail est achevé par une conclusion générale et des perspectives

Chapitre 1:les antibiotiques
et leur **Chapitre 1:les antibiotiques** environnement
et leurs impacts sur l'environnement

1.1. Introduction:

Pendant ces dernières années, la pollution de l'environnement aquatique par la présence pesante des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même les utilisations normales, est un problème environnemental grave.

De nombreuses études ont démontré que la plupart des eaux de surfaces sont polluées par les produits pharmaceutiques. De même, la présence de ces produits s'est également avérée dans les eaux souterraines et résiduaires, les boues des stations d'épuration utilisées en épandage agricole et même dans l'eau potable. Ce phénomène proviendrait principalement des eaux usées remises en circulation par les stations d'épuration, au sein desquelles, seule une élimination partielle des résidus des produits pharmaceutiques est assurée. Les principales sources de pollution des eaux par les produits pharmaceutiques, peuvent être, selon le rapport de l'Académie Nationale de pharmacie établi en 2008 [18], distinguées en deux types: les sources diffuses issues principalement des excréments humains et animaux, et représentant la plus grande partie des médicaments rejetés dans l'environnement et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées sur le plan géographique. En plus, la contamination des eaux de surface et profonde par des infiltrations de polluants provenant des centres d'enfouissement des déchets[19].

La problématique de la pollution des milieux naturels par antibiotiques n'est pas seulement liée à la présence du composé parent, mais aussi à la formation de métabolites dans les organismes ou lors de sa dégradation. Par ailleurs, la toxicité de ces composés de dégradation peut parfois être du même ordre ou plus élevée que celle du composé parent. Ce type de pollution peut induire des problèmes de type:

1. Développement des populations microbiennes résistantes, incluant des organismes pathogènes.
2. Altération de la structure des populations microbiennes naturelles et de la physiologie des microorganismes, induisant des perturbations des cycles biogéochimiques.
3. Impacts toxicologiques.

1.2. Définition:

Du grec anti signifiant « contre » et bios « la vie », les antibiotiques sont des substances d'origine naturelle fabriquées par des champignons microscopiques, des

bactéries et beaucoup plus rarement des végétaux, ou encore des substances de synthèse capables :

- ✓ Soit de détruire des bactéries : on parle d'antibiotiques bactéricides.
- ✓ Soit d'arrêter la multiplication des bactéries : on parle d'antibiotiques bactériostatiques[20].

Ils sont largement utilisés pour la prévention et le traitement de maladies provoquées par des micro-organismes dans la médecine humaine et vétérinaire (aquaculture incluse). Les modes d'action des antibiotiques sont variés et comprennent des mécanismes tels que sont présentés dans la figure 1.1:

1. Inhibition de la synthèse de précurseurs de la paroi bactérienne
2. Inhibition de la synthèse de la membrane cytoplasmique
3. Inhibition de la synthèse des protéines
4. Inhibition de la synthèse des acides nucléiques
5. Inhibition compétitive (antimétabolites)

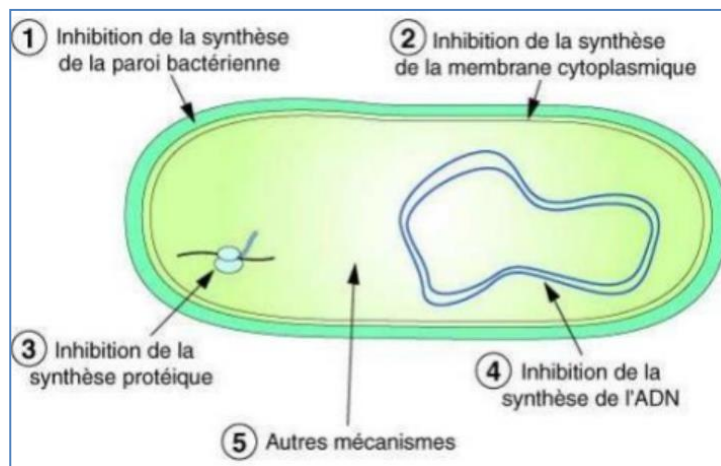


Figure 1.1 : Principaux modes d'action des antibiotiques [21]

1.3. Historique:

Le terme antibiose a été créé en 1889 par VUILLEMIN pour désigner les phénomènes d'antagonismes entre organismes vivants par opposition à symbiose. C'est WAKSMAN qui, à partir de 1942, a développé l'usage de nom antibiotique, l'antibiose étant un cas particulier de l'antagonisme : effet produit par voie chimique par l'intermédiaire de substances antibiotiques.

En 1876, TYNDALL constate que des cultures renfermant plusieurs espèces microbiennes évoluent en se simplifiant : certaines espèces disparaissent. Un champignon se développe souvent : c'est un Pénicillium.

La même observation est faite l'année suivante par PASTEUR qui écrit : "Ces phénomènes d'antagonisme autorisent peut-être les plus grands espoirs au point de vue thérapeutique."

En 1897, DUCHESNE soutient à Lyon sa thèse de Docteur en Médecine sur : "La concurrence vitale chez les microorganismes et l'antagonisme entre les moisissures et les microbes" dans laquelle il entrevoit la possibilité d'applications thérapeutiques.

En 1929, FLEMING remarque que les staphylocoquesensemencés sur une boîte de pétri disparaissent sous l'action d'une moisissure, le Pénicillium notatum. Il le cultive et constate que le filtrat de culture est antagoniste de nombreuses espèces bactériennes surtout Gram +. Il donne le nom de "pénicilline" à cette substance antibiotique mais toutes ses tentatives pour concentrer et purifier cette substance seront des échecs. En effet, la molécule de pénicilline est fragile et FLEMING aurait dû collaborer avec des biochimistes, spécialistes de l'extraction.

En 1929, DUBOS, ingénieur agronome français se rend aux USA comme boursier de l'Institut Rockefeller de New York. Il étudie la microflore du sol et fait une constatation intéressante : le sol comporte peu de germes pathogènes qu'on y déverse pourtant en quantité. DUBOS montre la présence dans le sol de microorganismes producteurs d'antibiotiques comme la Tyrothricine, isolée du Bacillus brevis en 1939 et qui est un mélange de deux antibiotiques : Tyrocidine et Gramicidine. Avec WAKSMAN, spécialiste des microorganismes du sol et Directeur d'une station agronomique, ils mettent au point les techniques d'isolement encore utilisées aujourd'hui.

En 1940, à Oxford, FLOREY et CHAIN isolent la Pénicilline. En 1944, WAKSMAN découvre la Streptomycine et attire l'attention sur les Actinomycétales et, particulièrement, le genre Streptomyces [22].

1.4. Classification des antibiotiques:

1.4.1. Critères de classification

La classification des antibiotiques peut se faire selon l'origine ; le mode d'action ; le spectre d'activité ; et la nature chimique, comme il est mentionné ci-dessous.

- a. **Origine** : élaboré par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi synthétique);
- b. **Mode d'action** : action sur la membrane plasmique ou la paroi bactérienne, la synthèse des acides nucléiques ou des protéines;
- c. **Spectre d'activité** : liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large);
- d. **Nature chimique** : très variable, elle est basée souvent sur une structure de base (ex : cycle bêtalactame) sur laquelle il y a ensuite hémisynthèse.

Il est à noter que la classification selon la nature chimique est la plus adoptée et utilisée, elle permet de classer les antibiotiques en familles (bêtalactamines, aminoacides, tétracyclines...etc) [23].

Par ailleurs, au sein de ces mêmes familles, les molécules sont regroupées selon leur spectre d'activité, exemples : Pénicillines A, M et G [24].

1.4.2. Principales familles

Les antibiotiques actuels sont groupés en plusieurs familles dont les principales sont :

Regroupés dans le tableau 1.1

Tableau 1.1 : Les principales classes d'antibiotiques [25]

Classe	Exemple
Sulfonamides	Sulfaméthazine
Triméthoprim	Triméthoprim
Quinolones	Ciprofloxacine
Phénicol	Chloramphénicol
Macrolides	Tylosine
Tétracyclines	Doxycycline
Bêta-lactamines	Amoxicilline
Glycopeptide	Vancomycine

1.5. Consommation mondiale des antibiotiques:

Aux États-Unis, plus de 16 millions de kg de composés antimicrobiens sont utilisés chaque année, dont environ 70% sont utilisés à des fins non thérapeutiques ; 15,8% d'entre eux sont des tétracyclines, 2,3% des sulfonamides, 1,2% des aminoglycosides, 0,19% des fluoroquinolones. Le nombre d'antibiotiques utilisé dans l'alimentation des animaux aux

États-Unis a augmenté de près de 91000 kg en 1950 à 9,3 millions de kg en 1999 [26].

En Europe, des données publiées par les pays membre de l'Union Européenne (plus la Suisse) affirment que la consommation des agents antimicrobiens en médecine vétérinaire, comme agents thérapeutiques serait de 3494 tonnes dont près des 2/3: 2294 tonnes sont des tétracyclines, 424 tonnes des macrolides, 322 tonnes des pénicillines, 154 tonnes d'aminoglycosides, 43 tonnes de fluoroquinolones et 75 tonnes d'association de sulfamides avec le triméthoprim [27].

Au Royaume-Uni en 2000, on trouve que les tétracyclines sont les plus largement utilisés comme composés antibactériens (OTC 8495 Kg ; CTC 6256 kg, TC 1517 kg), suivies par les sulfamides 20558 kg, les bêta-lactames 37251 kg, les macrolides, les aminoglycosides 7523 kg, les fluoroquinolones [28].

En Afrique (au Kenya) la consommation d'antibiotiques, durant les cinq dernières années étaient de 14595 kg par an, distribué dans les différents classes comme suit : 7975 kg (54,65%) des tétracyclines, 3103,96 kg (21,27%) des sulfamides et de 954,5kg (6,56%) des aminoglycosides, 905 kg (6,20%) de bêta-lactames, 94 kg (0,64%) des quinolones, 35 kg (0,24%) des macrolides [26,29].

1.6. Sources des antibiotiques dans l'environnement:

Les microorganismes produisent naturellement des antibiotiques qui inhibent la croissance d'autres microorganismes compétiteurs. Pour survivre, ils développent des mécanismes génétiques et biochimiques de résistance aux antibiotiques, qui ont largement diffusé entre espèces du fait de leurs échanges génétiques fréquents. Or depuis les années 1940, l'homme a développé de nouveaux antibiotiques et leur utilisation est devenue massive : en 15 ans la consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65%, principalement dans les pays à revenu intermédiaire ou faible. Ce phénomène planétaire représente aujourd'hui une préoccupation majeure en santé publique[30].

Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire ont été détectés dans différentes matrices. Ces polluants sont introduits continuellement dans le milieu naturel en tant que composés parents, métabolites ou produits de dégradation ou sous les deux formes, par une grande variété de sources d'entrée [25]. Les principales sources d'introduction des médicaments ou de leurs métabolites dans l'environnement sont indiquées dans la figure 1.2

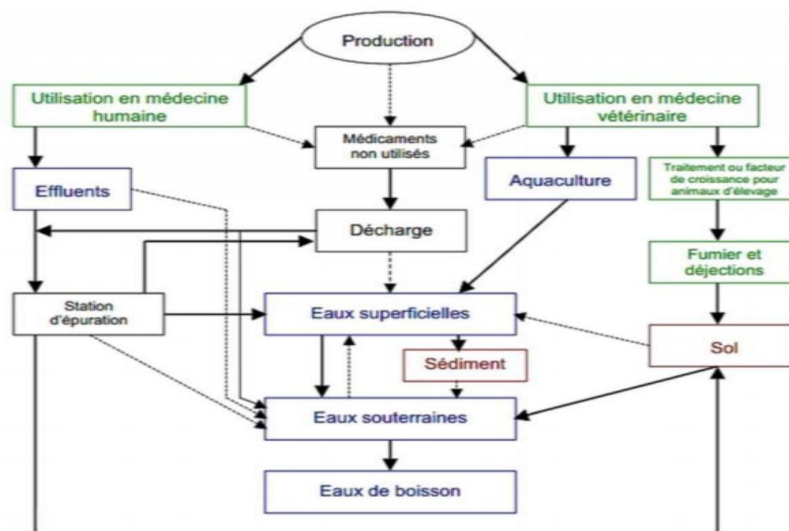


Figure 1.2 : Sources et voies de dissémination dans l'environnement des résidus de médicaments (Les flèches en trait gras représentent des voies majoritaires, les flèches en trait pointillé représentent des voies minoritaires ou accidentelles) [31]

1.6.1. Les antibiotiques à usage humain:

Les antibiotiques sont utilisés chez l'homme, soit pour traiter les maladies infectieuses, soit pour les prévenir (antibioprophylaxie). La consommation humaine globale d'antibiotiques correspond à plusieurs dizaines de milliards de doses unitaires chaque année. Les bêta-lactamines (pénicillines, céphalosporines, carbapénèmes) sont actuellement les antibiotiques les plus utilisés (environ 60% de la consommation humaine). L'utilisation des tétracyclines, des macrolides et des fluoroquinolones est également élevée. Environ 80% des antibiotiques sont utilisés en traitement communautaire et 20% en milieu hospitalier [32].

1.6.2. Les antibiotiques à usage vétérinaire:

L'utilisation des antibiotiques chez les animaux domestiques représente environ 60% de la production totale d'antibiotiques et continue d'augmenter [33]. Plus de 100 000 tonnes d'antibiotiques sont administrées annuellement dans le monde au bétail, aux animaux de basse cours et en aquaculture [34].

L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement, directe lorsque les animaux pâturent et indirecte en cas d'épandage des fumiers et lisiers. Ces résidus rejoignent les eaux souterraines sans passer par une station d'épuration.

Les antibiotiques destinés à l'aquaculture représentent un cas particulier. En effet, ces composés sont utilisés pour des buts thérapeutiques ou comme agents prophylactiques et sont versés directement dans les bassins d'élevage. Par exemple, les tétracyclines sont administrées aux élevages aquacoles (algues, poissons ou mollusques) sous forme de nutriments alimentaires [25].

1.6.3. L'industrie pharmaceutique:

Les usines de production des antibiotiques disséminent dans leurs effluents des quantités importantes d'antibiotiques. Les contraintes réglementaires actuelles en termes de pollution environnementale sont insuffisantes dans les pays produisant de grandes quantités d'antibiotiques, notamment en Europe, aux États-Unis, en Chine et en Inde. Des concentrations d'antibiotiques pouvant dépasser 1 mg/L ont été détectées dans des effluents de certaines usines de production [35].

1.6.4. Les activités agricoles:

L'utilisation des antibiotiques en agriculture concerne un nombre limité d'antibiotiques qui sont autorisés dans certains pays pour lutter contre certaines maladies bactériennes des plantes. C'est le cas en particulier de la streptomycine qui s'est révélée très efficace dans la lutte contre le feu bactérien causé par *Erwinia amylovora*, notamment chez les pommiers et poiriers [36].

L'usage massif des antibiotiques en agriculture augmente avec l'essor des élevages intensifs et de la demande en produits animaux. Un phénomène grave en résulte,

l'antibiorésistance: des bactéries développent des mécanismes de résistance aux antibiotiques, résistance qui se diffuse dans les populations bactériennes, y compris celles affectant l'homme.

L'antibiorésistance a un impact majeur sur la santé publique, et ses effets sur la santé animale et la biodiversité sont encore mal connus [37].

Malgré des campagnes de sensibilisation pour en limiter les abus d'usage, que ce soit en santé humaine ou animale, des résidus d'antibiotiques et des bactéries antibiorésistantes ainsi que leurs gènes sont régulièrement rejetés et disséminés dans l'environnement. Les activités agricoles contribuent à cette contamination puisque le fumier, le lisier ou encore des boues de station d'épuration urbaines, qui peuvent contenir ces contaminants chimiques et biologiques, sont régulièrement épandus sur les sols agricoles [38].

1.7. Présence des antibiotiques dans l'environnement:

Les activités humaines (production industrielle de médicaments, rejets hospitaliers, rejets des stations d'épuration, lixiviat de décharge, conservateurs alimentaires, traitement insuffisant des systèmes d'assainissement ont entraîné au cours du temps le rejet dans l'environnement de molécules antibiotiques en quantités. Les antibiotiques, leurs métabolites et produits de dégradation, sont détectables dans tous les compartiments de l'environnement (eaux, sols...), en qualité et en quantités extrêmement variables, du ngau μg par litre d'eau ou par gramme de sol. La persistance dans l'environnement des molécules antibiotiques est, elle aussi, extrêmement variable, de quelques jours à quelques mois, en fonction de la quantité rejetée, du milieu récepteur, des propriétés intrinsèques des molécules (biodégradabilité, hydrophobicité, capacité d'absorption). Ainsi, la pénicilline est très instable. Pour cette raison et bien que très prescrite, notamment en médecine de ville, elle est moins retrouvée que les quinolones, céphalosporines, sulfamides ou macrolides [39].

1.7.1. La présence dans l'eau:

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance. Leur présence dans les milieux aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie, qui est, par exemple, de plusieurs jours pour le sulfaméthoxazole. En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs

entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les stations d'épuration (STEP), comme par exemple le sulfaméthoxazole[40]. Pour le sulfaméthoxazole, le taux d'élimination dépend du procédé de traitement: il était de 5 à 21% dans une station à boues activées conventionnelle et montait à 80 % dans un bioréacteur à membrane MBR [41,42] ont évalué la dégradation de 28 antibiotiques dans des STEP conventionnelles au charbon active ainsi que des stations utilisant la microfiltration et l'osmoseinverse.

Dans les eaux de surface, plusieurs antibiotiques ont été aussi détectés comme les sulfonamides [43,44] ont détecté des traces d'antibiotiques dans 50% des eaux des 139 sites étudiés sur le territoire nord-Américain.

Dans les eaux souterraines, marines, mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs antibiotiques et autres médicaments ont été détectés. Récemment, en France, une étude a montré dans les eaux de boisson la présence des plusieurs antibiotiques de quelques à plusieurs ng L⁻¹[35,45], ce que devient un problème très préoccupant.

Le Tableau 1.2 montre des données sur la présence des antibiotiques dans les eaux contaminées. Ces valeurs indiquent que la concentration de la plupart des antibiotiques dans les eaux usées sont de l'ordre de 100 à 500 ng/ L, dans les eaux naturelles de 10 à 200 ng/L et dans l'eau potable autour de 1 ng/L [46].

Tableau 1.2 Présence des principales classes d'antibiotiques dans les eaux [46]

	Eaux usées	Eaux naturelles	Eaux potables
Classe	Concentration moyenne (ng/l)	Concentration moyenne (ng/l)	Concentration moyenne (ng/l)
Sulfonamides	300	120	0,4
B-Lactamines	300	11	ND
Tétracyclines	530	192	ND
Macrolide	110	11	3
Diaminopyrimidines	270	18	ND
Lincosamides	60	18	ND
Quinolones	205	27	2

ND : donnée non disponibles

1.7.2. La présence dans les sédiments:

Il y a relativement peu d'études, mais elles sont intéressantes par les concentrations observées dans ces sédiments. Les antibiotiques comme la tylosine, l'érythromycine, la spiramycine peuvent y être concentrés de 0,4 jusqu'à 2,9 $\mu\text{g}/\text{kg}$. Des valeurs de 0,1 à 4 mg/kg sont décrites autour de fermes piscicoles pour l'oxytétracycline. Il en est de même dans les sédiments marins pour de nombreux antibiotiques. On y trouve aussi notamment des œstrogènes. Les connaissances sur le devenir de ces molécules médicamenteuses sont très limitées or ce compartiment de l'environnement aquatique comporte des micro-organismes capables de les métaboliser. Les antibiotiques présents peuvent alors altérer la composition de la microflore et y sélectionner des bactéries antibiorésistantes[28].

1.7.3. La présence dans les sols:

Les sols contribuent également à la contamination de l'environnement aquatique. En effet, la plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux. Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais [25].

1.7.4. La présence dans les tissus végétaux:

Des études expérimentales antérieures ont montré que la concentration de la sulfaméthazine dans les tissus végétaux était de l'ordre de 0,1 à 1,2 $\text{mg}\cdot\text{Kg}^{-1}$ [47]; les concentrations les plus élevées ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre. Par ailleurs, Boxall et col. ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime étaient présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes [34].

1.8. Impact des résidus d'antibiotiques:

L'usage abusif et trop souvent incorrect des antibiotiques a contribué au développement et à la dissémination de bactéries qui sont devenues résistantes aux

antibiotiques. Cette résistance se développe lorsqu'une bactérie se transforme et développe des mécanismes de défense, diminuant ou annulant l'action des antibiotiques qui la combattent [48].

1.8.1. Les risques pour l'environnement:

Les résidus d'antibiotiques rejetés dans l'environnement sans être transformés peuvent rester biologiquement actifs et présenter des risques pour l'environnement, d'autant plus qu'ils peuvent se concentrer dans les chaînes alimentaires, comme c'est le cas de l'érythromycine qui a un facteur de bioconcentration. Ils peuvent influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les eaux, les sols, les stations de traitement des eaux, ou les réseaux de distribution d'eau potable. Quant à la sélection de bactéries antibiorésistantes, elle a été mise en évidence autour d'établissements d'élevage, de fermes, de cliniques. Ce phénomène concerne toutes les eaux y compris les eaux embouteillées. Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme, les exemples étant assez nombreux. Des phénomènes d'hépatotoxicité et de génotoxicité se sont exercés sur diverses espèces : poissons, micro-algues, crustacés, la cible variant avec l'antibiotique. Sur les écosystèmes terrestres, les antibiotiques peuvent aussi affecter la qualité des sols en perturbant la communauté bactérienne ou en créant des résistances parmi les bactéries environnementales en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et les purins, c'est-à-dire créées dans le tube digestif des animaux [28].

1.8.2. Les risques pour l'homme:

Les antibiotiques sont des médicaments puissants dont la prise peut entraîner des effets secondaires et provoquer des réactions allergiques. Les antibiotiques peuvent perturber le fonctionnement habituel de l'organisme et détruire la flore bactérienne normale intestinale ou vaginale. La prise d'antibiotiques peut aussi déboucher sur la sélection de bactéries résistantes qui rendront le traitement d'infections ultérieures plus difficiles [49].

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Les bêta-lactamines telle que la pénicilline G ou la méthicilline entraîne des réactions allergiques, d'autres antibiotiques sont néphrotoxiques telle que la gentamicine. Pour les quinolones, elles peuvent entraîner la photosensibilité et provoquer

de l'urticaire. Les tétracyclines sont contre-indiquées chez les enfants de moins de 8 ans car elles peuvent causer l'apparition de taches jaunes sur les dents, en agissant sur la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium. En raison de leur activité antimicrobienne, une interaction négative dans l'intestin peut se produire en thérapie [50].

1.9. La classe de l'antibiotique étudié : Les tétracyclines:

1.9.1. Classification des tétracyclines:

Les tétracyclines sont composés d'un noyau à 4 cycles hexagonaux, d'où leur nom, avec 4 sites de substitution conduisant aux différents dérivés de la série. La forme générale des tétracyclines est donnée dans la figure(1.3)

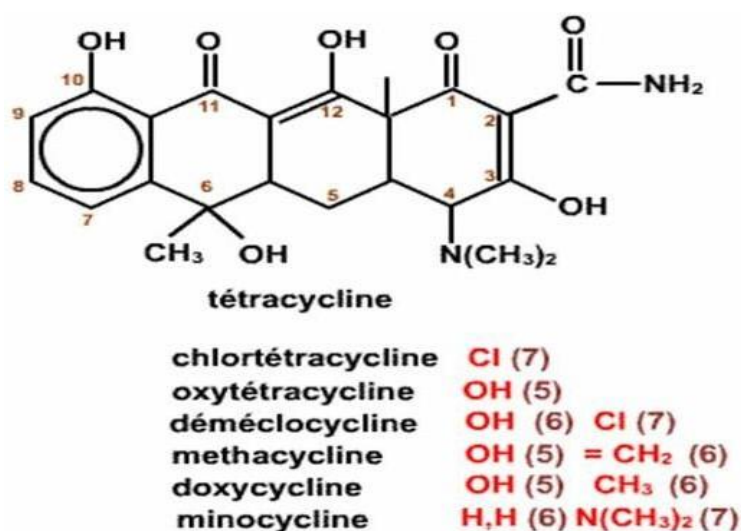


Figure 1.3 : Structure générale de la tétracycline

Ces molécules ont un caractère amphotère, possédant trois sites ionisables et peuvent exister sous formes cationique, anionique ou neutre (figure 1.4). Ce sont donc des composés plutôt lipophiles ce qui leur permet, par exemple, de traverser la membrane cellulaire pour atteindre leurs cibles dans l'organisme. Elles sont substituées par des groupements plus ou moins hydrophiles (hydroxyle, amide, cétone). Ces substances sont polaires et sont soluble dans l'eau [51]. Malgré leur caractère lipophobe, les antibiotiques tétracyclines ont des coefficients d'adsorption plutôt élevés (K_d variant de 420 à 3020) : ceci suggère qu'ils ont tendance à s'adsorber aux matières en suspension dans l'eau. De plus, les tétracyclines forment facilement des complexes avec les cations métalliques calcium (Ca^{2+}), magnésium (Mg^{2+}), zinc (Zn^{2+}), fer (Fe^{3+}) et aluminium (Al^{3+}) présents dans le milieu. Ces antibiotiques ont donc tendance à précipiter et s'incorporer aux sédiments [52].

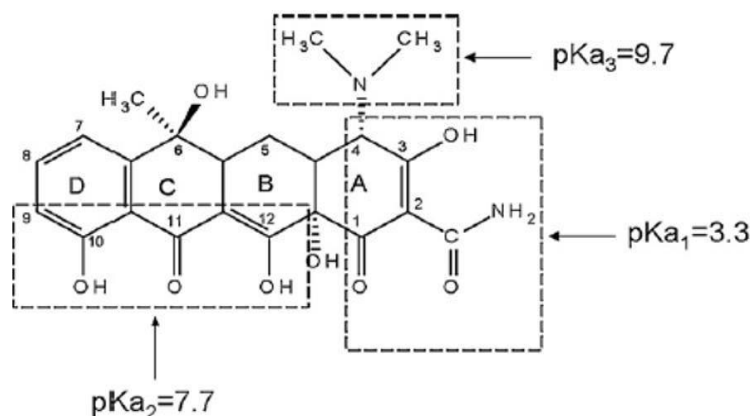


Figure 1.4 : Structure moléculaire de la tétracycline et les valeurs des pka [53]

1.9.2. Utilisation des tétracyclines:

Les tétracyclines (TCs) sont des agents bactériostatiques à large spectre [54], efficaces pour traiter les infections causées par des souches de streptocoques à bacille Gram-négatif et Gram-positif, la bactérie *Rickettsia*, les *spirochetes*, les *chlamidies*, entre autres, expliquant leur large utilisation dans le traitement des maladies infectieuses. On distingue des cyclines naturelles tels les Chlortétracyclines et les Tétracyclines, et les cyclines semi-synthétiques comme : Oxytétracycline, Doxycycline et Minocycline[55].

Le groupe de tétracycline (oxytétracycline (OTC), chlortétracycline (CTC) et tétracycline (TC)) est l'un des premiers groupes d'antibiotiques utilisés en thérapie dans la médecine humaine et comme additif alimentaire dans le secteur agricole. En raison de leur plus faible coût et de leur plus grande activité antimicrobienne, le groupe de tétracycline a été largement utilisé comme médicament dans la médecine vétérinaire pour la prévention et le traitement des animaux de ferme et pour guérir plusieurs maladies infectieuses. Ce groupe d'antibiotique a été également utilisé comme additif alimentaire pour favoriser la croissance des animaux[40].

Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication.

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de chlortétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoires et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails.

1.9.3. Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement:

Du fait de leur utilisation excessive, les tétracyclines (TCs) sont souvent décelées dans l'environnement : eaux de surface, eaux souterraines, eaux usées, les boues municipales, sol et sédiments. Le tableau 1.3 présente les concentrations des tétracyclines détectées dans l'environnement [40].

Tableau 1.3 : Concentrations de tétracyclines détectées dans l'environnement.

Classe	Substance	Concentration (ng L ⁻¹)	Source	Références
Tétracyclines	Tétracycline	400	Eaux souterraines	[56]
		61-1100	Effluents des eaux usées	[57]
	Chlorotétracycline	Jusqu'à 690.		[44]
	Oxytétracycline	32000	Eaux de surface Eaux de surface	[59]

1.9.4. L'antibiotique étudié : L'oxytétracycline chlorhydrate OTC:

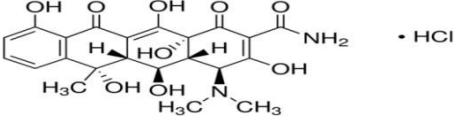
L'oxytétracycline est un antibactérien de la famille des tétracyclines, isolé en 1948 par Finlay à partir d'échantillons de terre (d'où l'une de ses dénominations commerciales, la Terramycine). Produite par un champignon inférieur de l'ordre des Actinomyetales (*Streptomycesrimosus*), elle possède une activité bactériostatique à spectre large sur les bactéries à Gram positif et négatif.

L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes et fongiques affectant les végétaux et les cultures céréalières. En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des ulcères, des furoncles et des maladies infectieuses affectant les poissons (maladies des eaux froides et de la bouche rouge)[52].

✓ Les propriétés physico-chimiques de l'OTC

L'OTC a des propriétés physico-chimiques qui sont présentées dans le tableau 1.4

Tableau 1.4 : Les propriétés physiques de l'OTC :

La structure	
La formule moléculaire	$C_{22}H_{24}N_2O_9 \cdot HCl$
La masse molaire	496.9 g/mol
Apparence	poudre cristalline jaune
La solubilité	300 mg/l à 25°C
Le point de fusion (°C)	181 – 182
Pk_a	$pK_{a1} = 3.2 \pm 0.3$ $pK_{a2} = 7.46 \pm 0.03$ $pK_{a3} = 8.9 \pm 0.3$

L'oxytétracycline se caractérise par [60]:

- Un squelette de base dérivé du naphtacène qui résulte de la condensation en ligne de quatre cycles insaturés à six chaînons,
- Une structure très oxygénée comportant notamment:
 - un noyauphénol,
 - un enchaînement β -dicétophénolique, structure à doubles liaisons conjuguées comprenant un hydroxyle phénolique et énolique et 2 fonctions cétones,
 - un hydroxyle énolique,
- Une fonction carboxamide.
- En milieu aqueux ou polaire, l'oxytétracycline manifeste un caractère amphotère. Le point isoélectrique se situe à un pH de 5,0.
- La présence de plusieurs systèmes de doubles liaisons conjuguées explique l'absorption de cette molécule à des longueurs d'onde situées dans l'ultraviolet et le visible de 354nm.

La molécule d'oxytétracycline est en effet capable de fixer un cation divalent ou trivalent de calcium, magnésium, fer, aluminium, cuivre, cobalt ou zinc par molécule. Par ailleurs, ces mêmes cations participent à la formation de complexes entre les macromolécules et les tétracyclines. Ceci explique également son affinité pour le calcium osseux et dentaire et certains aspects de sa toxicité chez les Mammifères.

✓ **Devenir de l'OTC dans l'environnement:**

Les premières découvertes de médicaments dans l'environnement aquatique datent des années 70 [61, 62,63]. Ces substances ont été détectées dans de nombreux systèmes aquatiques : des rivières comme le Rhin, l'Elbe, le Neckar, le Danube ou le Po[64,65], mais aussi des lacs (lac de Constance, lacs Suisses) [66], des nappes phréatiques [67,68] et des mers comme la mer du Nord et l'Adriatique [65,69,70].

1.10. Traitement des effluents pharmaceutiques:

La plupart des stations d'épuration ne sont pas conçues pour le traitement des eaux usées contenant des antibiotiques [71]. Cependant, des solutions pratiques et économiques doivent être réalisées afin de réduire la quantité journalière de ces composés organiques versés dans la nature. Un large éventail de méthodes chimiques et physiques pour l'élimination de ces composés organiques peut être envisagé, telles que l'oxydation chimique, l'adsorption sur charbon actif et les techniques membranaires. Dépendant de la concentration des polluants dans l'effluent et du coût du procédé, différentes méthodes peuvent être choisies [72].

Traitements conventionnels:

Les procédés biologiques, filtration et coagulation/floculation/séparation sont les plus utilisés dans les stations d'épuration des eaux conventionnelles [25].

✓ **Traitement biologique:**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [72]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de latérés faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédésde

purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter [73]. Dans ce cadre, Brown et coll [57] ont testé le traitement biologique à boues activées pour la dégradation d'un antibiotique de la classe des sulfonamides, à savoir le sulfaméthoxazole. Le résultat obtenu montre que le taux d'élimination atteint est de 20%.

✓ **Filtration:**

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un effluent qui contient de la matière en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Les particules en suspension ainsi retenues par le milieu poreux s'y accumulent ; il faut donc nettoyer ce milieu de façon continue ou de façon intermittente. Selon le type de filtre adopté, on recourt à divers matériaux filtrants, comme les tissus de fibres, les toiles métalliques ou les pierres poreuses à interstices très fins. Ces matériaux retiennent la matière en suspension en surfaces ; ils sont rarement employés pour traiter des quantités d'eau importantes [59].

La filtration sur sable est l'une des méthodes de traitement de l'eau les plus anciennes. Le principal inconvénient de ce procédé c'est qu'il ne permet pas de dégrader les polluants, mais de les concentrer en phase solide générant ainsi un nouveau déchet [74].

✓ **Procédés membranaires:**

Les procédés membranaires se sont fortement développés ces dernières années et constituent une avancée majeure dans les procédés de séparation. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. Elle oppose une résistance inégale au transport de différentes espèces quand une force motrice (comme par exemple un potentiel électrique ou une pression) est appliquée aux fluides. La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse [74]. Parmi ces quatre types de procédés, la nanofiltration et l'osmose inverse sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques [59].

Plusieurs chercheurs se sont intéressés au traitement des antibiotiques par nanofiltration et par osmose inverse. Dans la plupart des études, les pourcentages

d'élimination, obtenus pour les différents types de membrane, dépassent les 90% et ce pour plusieurs antibiotiques, y compris les quinolones, les tétracyclines et le triméthoprim [74].

✓ Coagulation/Floculation

La coagulation-floculation est un processus physico-chimique par lequel les particules colloïdales ou solides en fine suspension sont transformées, à l'aide de coagulants ou de floculants chimiques en espèces plus visibles et séparables (flocs). Les particules colloïdales sont d'abord déstabilisées avec des sels et les floculants facilitent l'agglomération des particules déstabilisées conduisant à la formation de flocs. Ces derniers sont ensuite séparés par décantation et filtration. La technique de coagulation-floculation ne peut pas être appliquée aux molécules organiques fortement solubles dans l'eau [30,58,75,76] ont étudié l'efficacité de quelques méthodes physico-chimiques, telles que la clarification, la coagulation/floculation/ séparation et la filtration ; ces méthodes ont été appliquées aux macrolides, sulfonamides, quinolones, dérivés de quinoxaline et triméthoprim. Selon les résultats obtenus, les taux d'élimination de ces antibiotiques ne dépassent pas 30% [77].

1.10.1. Procédés d'adsorption:

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide solide est l'un des traitements les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe) et de la concentration du polluant en solution [74]. Ahmed et Theydan ont étudié l'adsorption sur charbon actif de la ciprofloxacine et de la norfloxacine, les pourcentages d'élimination atteints sont respectivement de 96 et 98% [74]. Par ailleurs, Putra et coll ont comparé la capacité

d'adsorption de la bentonite et du charbon actif, en utilisant l'amoxicilline ; comme pour le cas précédent, ils ont obtenu des taux d'élimination élevés, à savoir 88% pour la bentonite et 95% pour le charbon actif [77]. Chen et Huang ont étudié l'adsorption de trois antibiotiques de la classe des tétracyclines, à savoir la tétracycline, la chlorotétracycline et l'oxytétracycline, sur l'oxyde d'aluminium ; ils ont conclu que plus que 50% de ces composés sont adsorbés [78]. L'ensemble des études effectuées montrent que l'adsorption demeure une méthode efficace pour le traitement des effluents contenant des antibiotiques. Cependant, dans ce procédé les contaminants sont transférés de la phase liquide à la phase solide, produisant ainsi un nouveau résidu solide, ou les contaminants sont concentrés [79].

1.10.2. Les Procédés d'oxydation:

✓ Procédés d'oxydation classiques:

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée [80].

Le chlore, obtenu en utilisant de l'hypochlorite de sodium, des solutions de chlorure de sodium ou du dioxyde de chlore, est un puissant oxydant et désinfectant. Ce procédé de désinfection (chloration) était très utilisé dans le traitement de l'eau potable par exemple. Cependant, la formation de dérivés organo-halogénés (dont la toxicité a été mise en évidence) limite de plus en plus son utilisation, ce qui a poussé à son remplacement par l'ozone dont les sous-produits d'oxydation ont l'avantage d'être biodégradables [81].

Adams et collont [75] étudié la dégradation des sulfonamides et du triméthoprimé à une concentration de $50 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ avec $1 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ de Cl_2 . Ils ont conclu que l'oxydation par le chlore est efficace pour l'élimination des antibiotiques considérés (>90%). Cependant, les auteurs ont détecté la formation des sous-produits chlorés, qui pouvaient avoir une toxicité plus élevée que les composés cibles. Une conclusion semblable a été obtenue par Stackelberg et coll. [76] qui ont étudié la dégradation des macrolides et des sulfonamides, en utilisant l'hypochlorite de sodium.

✓ **Procédés d'oxydation avancée:**

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux.

Elle devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore ou l'ozone, soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) [25].

1.10.3. Les procédés électrochimiques:

✓ **L'électrocoagulation:**

L'électrocoagulation est une technologie développée pour le traitement des effluents industriels générant la pollution d'origine minérale ou organique. Cette technique est basée sur une production in situ de cations métalliques par dissolution électrochimique d'électrodes de fer ou d'aluminium sous l'effet d'un courant électrique. Il se produit ainsi une dissolution de l'anode et avec les hydroxydes produits à la cathode, ils flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspension. Les composés organiques sont alors piégés par complexation ou attraction électrostatique. Pour ce procédé, des micropolluants peuvent s'adsorber à la surface des floccs d'où la diminution du polluant en solution. A la fin du processus on obtient une eau traitée et décontaminée. Dans le cadre d'une étude visant l'élimination d'un antibiotique qui est la Tétracycline parle procédé d'EC en utilisant des électrodes en aluminium, Ait Ounissa et al rapporte un taux d'élimination de 98% de la tétracycline en solution au bout de 12 min de traitement [88]. Fouzia Chikh et Nabil Touahri ont testé l'électrocoagulation en présence d'électrode en fer pour la dégradation d'un antibiotique de la classe des macrolides à savoir la tylosine. Le résultat obtenu montre que le taux d'élimination atteint est de 92% [89].

Chapitre 2 : Généralités sur l'électrocoagulation

Chapitre 2 : Généralités sur l'électrocoagulation

2.1. Introduction:

L'utilisation de l'électricité pour le traitement des eaux a été proposée pour la première fois en Angleterre en 1889. Pourquoi les procédés sont tombés dans la désuétude, Le coût élevé d'investissement d'équipement, l'approvisionnement cher de l'électricité et le manque de règlement environnemental étaient probablement des causes qui ont contribué à sa rareté [84]. Avec le temps et en raison du développement de tous les secteurs industriels, les besoins en eau augmentaient régulièrement. La problématique du traitement des eaux prend ainsi une importance accrue dans la société. Avec les soucis relativement récents concernant la pollution, les industries ont porté un intérêt à trouver des moyens innovateurs afin de se conformer aux règlements environnementaux, les techniques électrochimiques sont regagnées dans le monde entier ces dernières années. L'électrocoagulation est une méthode électrochimique, se présente comme une alternative intéressante aux procédés classiques de dépollution [85]. Le procédé d'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui suscite beaucoup d'intérêt ces dernières années principalement pour son faible coût, la rapidité de réaction, la compacité des équipements, sa simplicité de mise en œuvre et d'entretien d'une cellule d'électrocoagulation et la plus grande siccité des boues produites [86, 87,88,89].

2.2. Définition de l'électrocoagulation:

L'électrocoagulation est une technique électrochimique, au cours de laquelle les matières dissoutes et en suspension peuvent être efficacement éliminées d'une solution par électrolyse. Elle consiste à générer in situ un agent coagulant via l'application d'un courant électrique continu à travers une anode sacrificielle composée d'éléments métalliques. Les cations métalliques mis en solution dans les eaux à traiter se complexent pour former des ions hydroxydes, et ce sont ces composés qui jouent le rôle de coagulant. En contrôlant l'intensité du courant continu appliqué à l'anode, le dosage de coagulant peut être ajusté afin de satisfaire les objectifs de traitement[90].

2.3. Historique et développement du procédé de l'électrocoagulation:

Les premiers travaux relatant l'utilisation de l'électrocoagulation comme technique épuratrice sont résumés dans le tableau 2.1.

Tableau 2.1 : Historique du procédé de l'électrocoagulation

Année	Evènement	Effluent	Référence
1880	Le premier document rapportant l'utilisation de l'électrocoagulation (EC) par webster		[91]
1889	Premier pilote construit à Londres	Eau de mer	[92]
1906	Demande de licence déposée par AE Dietrich	Eaux usées de manufactures	[92]
1909	Premier document rapportant l'utilisation de l'électrocoagulation pour le traitement des effluents		[92]
1912	Construction de deux stations d'épuration	Eaux usées	[92]
1930	Disfonctionnement des deux stations d'épuration		[92]
1940	Description d'un coagulateur électronique		[93]
1956	Un coagulateur similaire a été développé en grande Bretagne		[94]
1970	Elimination des phosphates	Eaux usées	[95]
1974	Traitement des effluents issus des industries agro-alimentaires		[96]
1975	Evocation de divers électrocoagulateurs	Eaux usées	[97]
1980	De nombreux travaux ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation		[98]
1984	Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques	substances humiques	[86]

En dépit de ces nombreuses recherches, le procédé d'électrocoagulation (EC) a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparus plus simples et moins coûteux. Ainsi l'électrocoagulation était finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés électrochimiques dans les années 80, ont réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt[98].

De nos jours, l'électrocoagulation est déclarée qu'elle n'est pas seulement compatible à d'autres techniques en terme de cout mais également plus efficace et plus compacte. L'efficacité de cette méthode a été démontrée sur diverses polluants, Plusieurs applications du procédé ont été réalisées sur différents types d'effluents et montrent une efficacité très élevée et un coût de traitement compétitif par rapport aux procédés classiques. L'électrocoagulation est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Cr, As, Pb et Cd, mais aussi des éléments non métalliques tels que le phosphore et les composés organiques. Ce procédé a pu convaincre par son rendement d'épuration supérieur à celui des méthodes classiques pour la diminution de la Demande Chimique en Oxygène (DCO), du Carbone Organique Total (COT), des Matières En Suspension (MES), des minéraux, des colorants organiques, des huiles et graisses ; beaucoup d'autres effluents industriels variés ont été épurés avec succès. Ce nouvel essor de l'électrocoagulation est dû en partie aux coûts d'investissement et d'exploitation relativement moins élevés que pour les autres procédés [99].

2.4. Principe du procédé d'électrocoagulation :

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation (figure 2.1).

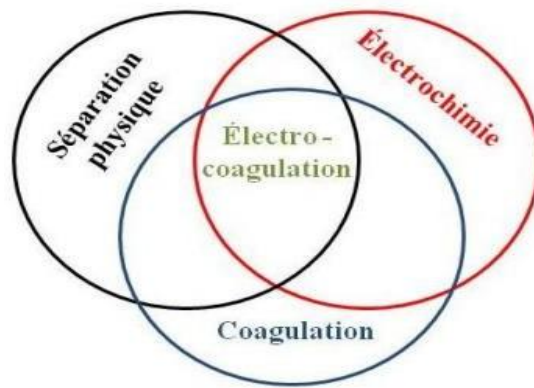


Figure.2.1.Diagramme de Venn des principaux processus formant leprocédé d'électrocoagulation [100].

En effet, c'est une technique basée sur la dissolution électrochimique d'un métal, ceci en imposant un courant entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans une solution. Les ions métalliques produits lors de la dissolution électrique des électrodes se combinent avec les ions hydroxyles libérés par l'électrolyse de l'eau, générant la formation d'hydroxydes métalliques. Ce sont les composés qui jouent le rôle d'agent coagulant favorable à la constitution de floes, donc assurent l'adsorption et la floculation des particules et des polluants dissous. Ces dernières sont récupérées à la surface, grâce aux bulles d'hydrogène produites à la cathode et qui permettent une floculation ou décantation, selon leurs densités. A la fin du processus, il se produit une bonne séparation et on obtient une eau traitée et décontaminée.

Un schéma des mécanismes intervenant au cours du procédé d'électrocoagulation en utilisant des électrodes en aluminium, est représenté sur la figure (2.2).

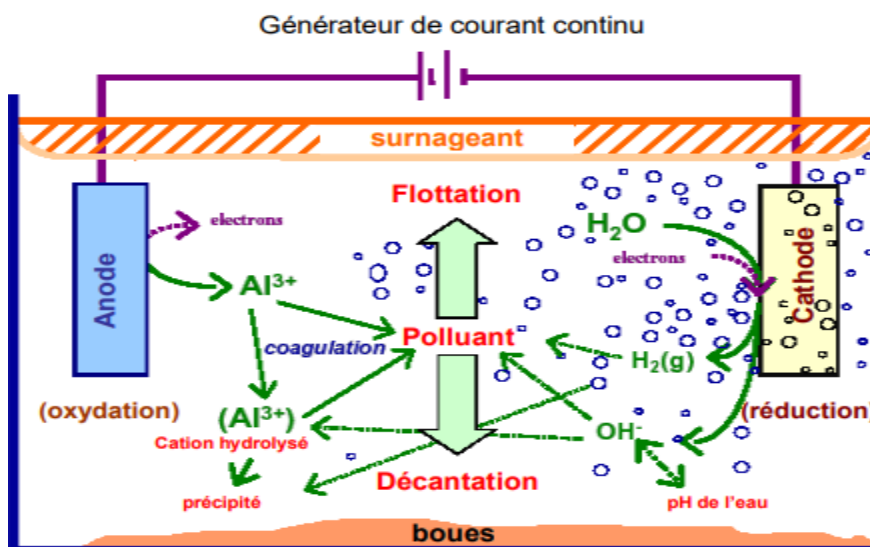


Figure .2.2.Schéma du principe de l'électrocoagulation [101]

2.5. Les différents matériaux utilisés pour les électrodes:

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement [102].

Plusieurs électrodes ont été utilisées pour ce procédé. Il s'agit des électrodes en fer, aluminium, titane, plomb, acier inox, zinc, nickel... Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée. Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+} tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+} [103].

Quelques exemples d'électrodes utilisées en EC sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau 2.2. Matériaux d'électrodes utilisées en EC

Electrodes utilisées	Effluent traité	Types de polluants	Rendement	Références
Fe et Al	Effluent textile	DCO, MES, COT, turbidité	98% abattement de turbidité, 77% DCO	Koby et al (2003)
Fe et Al	Effluent d'agro-industries	DCO, azote, turbidité, germes pathogènes	82 à 86% d'abattement de DCO	Drogui et al (2007)
Al et Fe	Eaux usées phosphatées	Phosphate	100% d'abattement de phosphate	Bebahani et al .2010
Fer	Eaux usées de manufacture de cigarettes, eaux usées domestiques	DBO, DCO, MES	56% d'abattement DCO, 84% DBO	Bejankiwar (2002)
Al	Rejets pétroliers	DCO, turbidité	83,52% DCO, 99,59% turbidité	Gousmi et al(2002)
Cu et Ti/IrO ₂	Eaux usées domestiques	Phosphore, DCO, N-NH ₄ ⁺	99,46 phosphore, 56,11% DCO, 58,37% N-NH ₄ ⁺	Seyf-laye et al .2018

2.6. Géométrie des électrodes:

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes géométries. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de fil, de tige ou de tube. Cependant, les électrodes planes offrent un montage et un nettoyage faciles des plaques surtout lorsque la dimension du réacteur atteint une certaine taille [104]. Plusieurs arguments peuvent être avancés pour le choix prisé pour cette géométrie dont leur fabrication aisée et peu coûteuse, l'entretien et le remplacement relativement faciles pour les utilisateurs ainsi que l'excellent rendement épuratoire dont elle a fait preuve.

2.7. Configurations des électrodes:

Pour la plus simple de ses formes, une cellule d'EC est constituée d'une anode et d'une cathode reliées toutes deux à une source d'alimentation électrique comme le montre la figure(2.3)

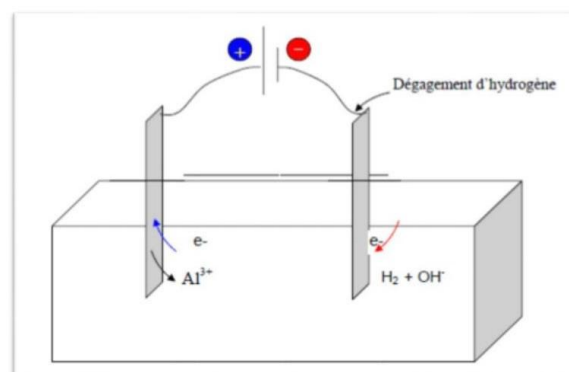


Figure 2.3 : Schéma de la cellule électrolytique à deux électrodes

Cet arrangement n'est guère approprié au traitement des eaux usées et s'avère peu efficace à long terme que la vitesse de dissolution du métal n'est pas exploitable c'est pour cela qu'il est préférable d'utiliser des électrodes présentant de grandes surfaces [105].

Comme il est remarquable sur la figure (2.4), plusieurs électrodes sacrificielles peuvent être insérées entre la cathode et l'anode ce qui offre une plus grande surface réactive en

plus l'usage de ces électrodes sacrificielles diminue le potentiel de dissolution de l'anode et limite les réactions indésirables de réduction ou de déposition de substances élémentaires à la cathode [106].

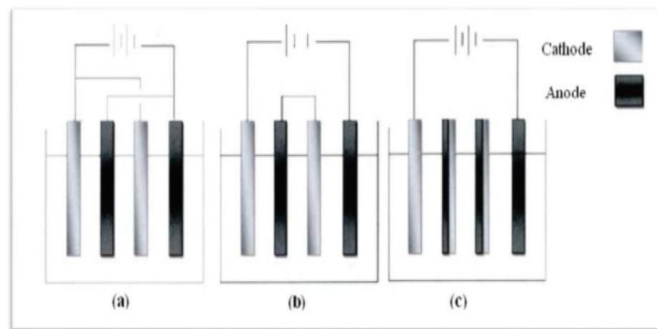


Figure 2.4 : Configuration des électrodes

Où :

- (a) : Electrodes monopolaires placées en parallèle
- (b) : Electrodes monopolaires placées en série
- (c) : Electrodes bipolaires

- **Electrodes monopolaires:**

Les électrodes monopolaires peuvent être connectées soit en parallèles, soit en série.

- **Connexion en parallèles:**

Cette configuration nécessite invariablement une connexion des anodes entre elles ainsi qu'une connexion entre les cathodes disposées parallèlement, figure (2.6) (a).

- **Connexion en série:**

Une configuration d'électrodes monopolaires placées en série, quant à elle, emploie des électrodes sacrificielles non pas connectées avec anode et cathode externes, mais plutôt connectées entre elles, sous la forme de pair (l'une anode et l'autre cathode), figure (2.6) (b).

Dans un montage en série, pour une intensité de courant, on a besoin d'une différence de potentiel plus élevée car les cellules connectées en série ont une résistance plus élevée. Cependant, une même intensité de courant traverse toutes les électrodes [112].

- **Electrodes bipolaires:**

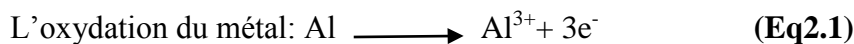
Dans ce cas, les électrodes sacrificielles sont placées entre deux électrodes parallèles sans aucune connexion électrique, comme le montre la figure (2.6) (c). Seules les deux électrodes monopolaires sont connectées à la source de courant sans aucune interconnexion entre les électrodes sacrificielles. Quand le courant électrique traverse les deux électrodes, les faces non chargées des plaques conductrices seront transformées en faces chargées, qui auront alors une charge opposée par rapport au côté parallèle qui lui est adjacent ; les électrodes sacrificielles sont alors dites électrodes bipolaires. Cette configuration procure de nombreux avantages dont la simplicité de l'installation donc la facilite de maintenance lors de l'utilisation, le remplacement des électrodes ainsi que l'ajustement aisé de l'espacement entre les électrodes.

2.8. Réactions électrochimiques aux électrodes:

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes sont:

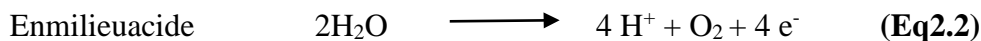
2.8.1. Electrode en aluminium

- **A l'anode:**



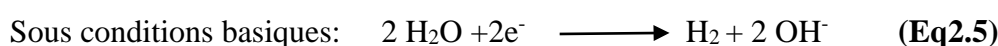
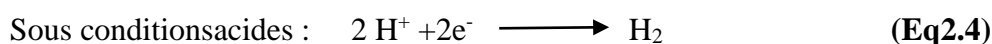
La production d'ions métalliques multivalents, tel des ions Al^{3+} , constitue la pierre angulaire du processus d'électrocoagulation. Ces ions réagissent avec les espèces ioniques du milieu aqueux pour enclencher les mécanismes qui entraîneront l'abatement du polluant.

Lors du processus d'oxydation, il peut aussi y avoir une autre réaction secondaire et ceci en fonction du pH du milieu aqueux, qui entraîne la formation d'oxygène par hydrolyse de l'eau.

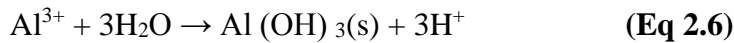


- **A la cathode:**

Lors du processus de réduction, il y a formation de microbulles d'hydrogène par hydrolyse de l'eau, cette demi réaction est aussi en fonction du pH du milieu.



L'ensemble des ions Al^{3+} générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement :



Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [105].

On peut distinguer [107] :

- Les mono complexes tels que : $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$, $Al(OH)^{2+}$
- Les poly complexes tels que : $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que : $Al(OH)_3$, Al_2O_3

Les complexes s'adsorbent sur les particules et annulent aussi leurs charges colloïdales, ce qui conduit à déstabiliser l'émulsion. Cela se passe de cette manière dans le cas de la coagulation chimique. On note les différences au niveau de la source du coagulant chimique et électrochimique et au niveau de la présence du champ électrique dans le cas de l'électrocoagulation qui facilite la migration des espèces.

La figure (2.5) représente le diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH.

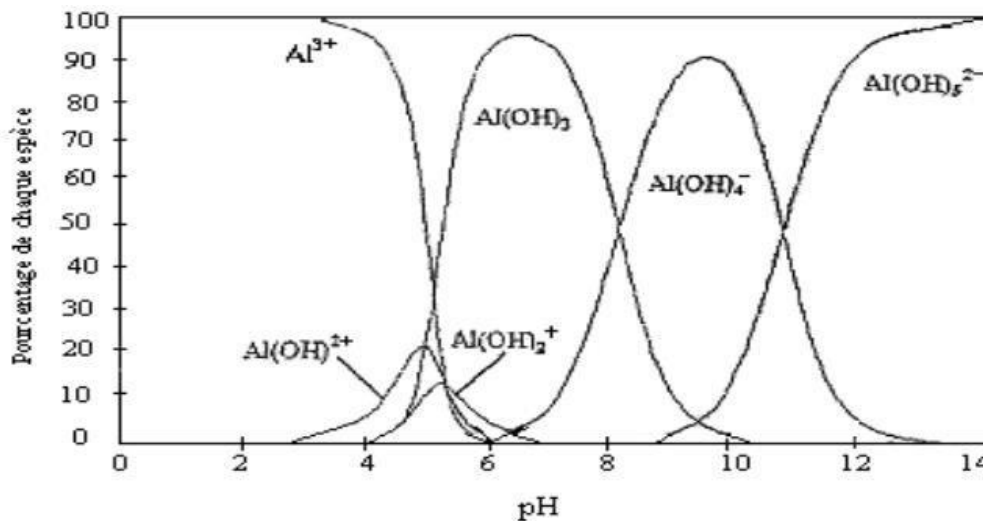


Figure 2.5 : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH [108].

A partir de ce diagramme, on remarque que :

- ✓ A pH < 3, l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide (pH > 6).
- ✓ La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présents) vers un pH = 5.

- ✓ Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 avec un maximum de 95 % vers $\text{pH}=6,5$. Il existe également les cations Al(OH)_2^+ et Al(OH)^{2+} .
- ✓ L'ion Al(OH)_4^- commence à se former vers un $\text{pH}=6$ et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5, le reste de l'aluminium étant sous la forme d'hydroxyde d'aluminium Al(OH)_3 et de Al(OH)_5^{2-} .

En milieu alcalin ($\text{pH} > 11$), on trouve deux complexes anioniques Al(OH)_4^- et Al(OH)_5^{2-} qui deviennent majoritaires à $\text{pH} > 12$.

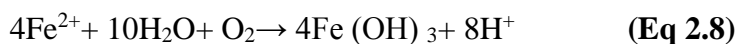
2.8.2. Electrode en fer:

l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+} , qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous pour donner les ions ferriques Fe^{3+} .

Dans le processus électrolytique le fer est oxydé en hydroxyde de fer, Fe(OH)_n , où n est 2 ou 3. Deux mécanismes ont été proposés pour la formation de Fe(OH)_n [109] :

• Mécanisme 1

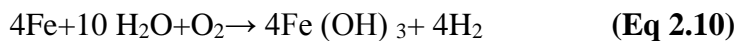
- Anode:



- Cathode:

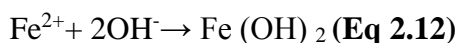
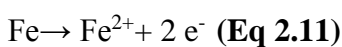


- Réaction globale:

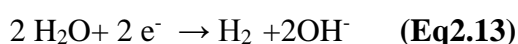


Mécanisme 2 :

- Anode:



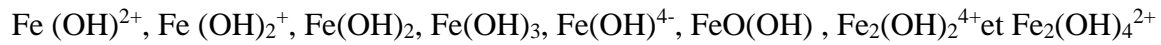
- Cathode:



- Réaction globale :

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes.

L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. On trouve les complexes tels que [110]:



Ces complexes s'adsorbent sur les particules et annulent leurs charges colloïdales, ce qui conduit à l'établissement de l'émulsion [110].

Dans le cas de l'utilisation des électrodes de fer, les hydroxydes forment une suspension gélatineuse verte foncée qui retire les polluants de l'eau par complexation ou par attraction électrostatique [111, 112]. Contrairement aux électrodes d'aluminium, les électrodes de fer ne sont que peu utilisées dans le traitement des eaux potables. On les retrouve surtout dans les usines de traitement des eaux usées [113]. Les hydrates de fer sont efficaces pour la coagulation pour des pH supérieurs à 5,5 [114].

Les Figures (2.6 et 2.7) illustrent les spéciations différentes du fer dans l'eau pure que lui confèrent ces deux états d'oxydation (II) et (III). Le fer ferreux (figure 2.6) est principalement sous forme Fe^{2+} entre $\text{pH} = 0$ et $\text{pH} = 9$. Pour des milieux plus alcalins, il aura tendance à former des complexes hydroxylés dont les deux principaux sont FeOH^+ et $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$. Lorsque la teneur en fer augmente, la répartition du fer (II) demeure peu changée avec une diminution du domaine de l'ion Fe^{2+} vers des pH plus faibles au profit de la précipitation du composé $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$. Le fer ferrique (figure 2.7) dans l'eau pure connaît une spéciation plus riche avec 6 espèces au total. Les complexes hydroxylés deviennent prédominants dès $\text{pH}=2$. Les espèces polynucléaires du fer n'existent que pour le fer (III). Elles sont au nombre de deux : $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Elles ne sont détectables que lorsque la concentration totale en fer (III) en solution est suffisamment importante ($\Sigma\text{Fe} > 10^{-2} \text{ mol/L}$) et en conditions modérément acides (entre $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 5$).

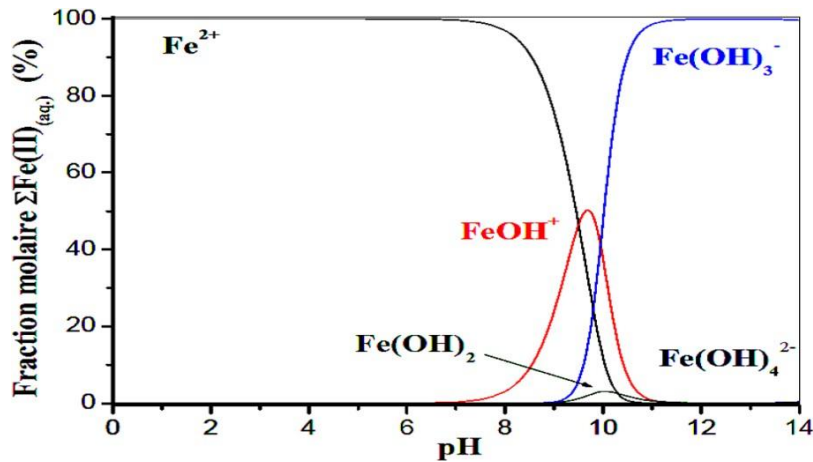


Figure 2.6 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH [115]

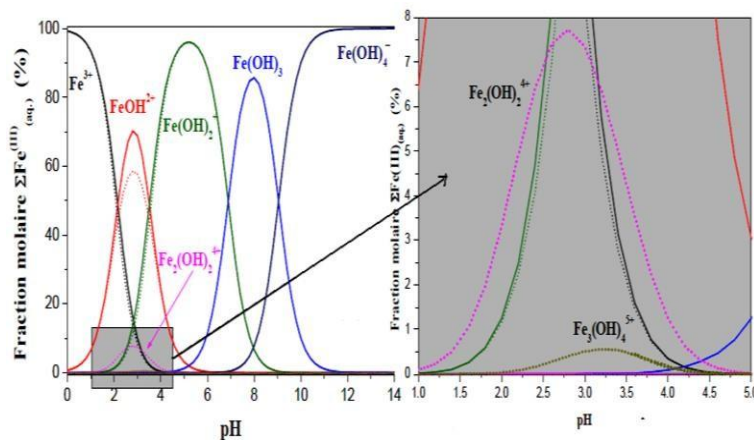


Figure 2.7 : Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH ($\Sigma\text{Fe} = 10^{-2}$ en traits fins ; $\Sigma\text{Fe} = 10^{-5}$ mol/l en trait plein)

2.9. Mécanisme de l'électrocoagulation:

L'électrocoagulation est une méthode de traitement des eaux basée sur la dissolution électrochimique d'un métal sacrificiel qui, une fois dans l'effluent et moyennant les autres réactions connexes telle que l'électrolyse de l'eau, donne des complexes d'hydroxydes métalliques qui vont assurer l'adsorption puis la floculation des particules et des composés polluants dissous. Elle est considérée comme un procédé complexe avec une multitude de mécanismes synergiques concourant au traitement de la pollution. [116] ont pu identifier trois catégories de mécanismes en électrocoagulation :

- les phénomènes électrochimiques,
- la coagulation et
- l'hydrodynamique.

L'action directe d'un champ électrique sur une eau résiduaire permet de créer des conditions d'une bonne coagulation-floculation [117]. En effet le champ électrique

permet de créer, d'une part, un gradient de vitesse affectant toutes les particules chargées notamment les ions et les colloïdes facilitant ainsi leur rencontre [118] et, d'autre part, en utilisant les anodes de fer et d'aluminium, on arrive à faire passer en solution des quantités contrôlables d'ions métalliques indispensables à la création de floccs de taille suffisante.

L'auteur résume ce processus comme suit [115]:

2.9.1. Formation des coagulants:

Le fer ou l'aluminium est dissous à partir de l'anode générant les ions métalliques correspondants, qui seront immédiatement hydrolysés en hydroxydes polymériques de fer ou d'aluminium. Ces hydroxydes polymériques sont d'excellents agents coagulants. Les anodes métalliques consommables (sacrificielles) sont utilisées pour produire continuellement des hydroxydes polymériques dans le voisinage de l'anode. La coagulation se produit lorsque ces cations métalliques se combinent avec les particules chargées négativement portées vers l'anode par le mouvement électrophorétique. Les contaminants présents dans le courant des eaux usées sont traités soit par des réactions chimiques et précipitations ou par adsorption physico-chimique aux floccs formés par coagulation.

2.9.2. Déstabilisation des particules de la suspension:

Le mécanisme de déstabilisation des suspensions colloïdales a été décrit dans de larges étapes et peut être récapitulé comme suit :

1. La compression de la double-couche diffuse autour des espèces chargées, qui est réalisée par les interactions des ions s'est produite par la dissolution de l'électrode sacrificatoire, due au passage du courant électrique dans la solution.
2. La neutralisation de charges de l'espèce ionique présente dans l'eau usagée est provoquée par les contre-ions, produite par la dissolution électrochimique de l'électrode sacrificatoire, ces contre-ions réduisent la répulsion électrostatique inter-particules et favorisent les forces d'attraction de Van der Waals, ce qui provoque la coagulation.
3. Adsorption de particules colloïdales neutralisées sur les hydroxydes métalliques $\{M(OH)_3(s)\}$, qui conduit à la formation de « floccs ».

2.9.3. Agrégation des phases déstabilisées en floes(Floculation)

Après avoir été déstabilisées par le coagulant, les particules colloïdales s'agglomèrent lorsqu'elles entrent en contact ; c'est la floculation. Le floc formé à la suite de la coagulation crée une couverture de boues qui piège et rapproche les particules colloïdales encore présentes dans le milieu aqueux. Les oxydes solides, hydroxydes et oxyhydroxydes fournissent les surfaces actives pour l'adsorption des espèces polluantes. Le floc ainsi formé, peut décanté, flotter ou filtrer, suivant le procédé de rétention le plus adapté choisi.

2.10. Techniques de séparation des particules solides:

La séparation des polluants est le principal objectif de l'électrocoagulation ; on transfère une pollution diluée dans un liquide, vers une pollution concentrée dans un solide. La combinaison des processus physico-chimiques qui se produisent au sein d'un réacteur d'électrocoagulation donne l'avantage au mécanisme de séparation dominant. Il en existe deux principaux, qui séparent les polluants de l'eau claire : la décantation et la flottation (qui dépendent tous deux de la force de gravité).

La flottation : ou électro flottation : relative à tout processus électrolytique qui à l'aide du dégagement de gaz (hydrogène ou oxygène) sur les électrodes entraîne l'extraction des particules polluantes par un mouvement ascendant. Ce processus est influencé par la densité du courant car, plus le courant est important, plus le phénomène d'oxydoréduction est favorisé et plus la production des petites bulles d'hydrogène est imposante. Celles-ci contribuent à accroître le mélange du milieu et favorisent ainsi le contact avec les particules polluantes et agrégats, cependant, une trop grande production de bulles d'hydrogène peut accroître fortement le mélange du milieu et par conséquent briser les floes et les agrégats de boues. Il est alors possible de retirer les impuretés solides emprisonnées dans l'écume à l'aide de dispositifs de raclage mécanique ou par débordement.

La décantation : phénomène physique durant lequel les particules solides plus denses que l'eau sont entraînées au bas de la cellule d'EC. A signaler que les floes produits lors de l'EC sont différents de ceux produits par coagulation chimique. En effet, les boues produites par EC sont moins hydratées ce qui engendre une siccité plus grande

impliquant non seulement une vitesse de sédimentation des particules mais favorise également la compacité des boues dans le fond de la cuve de décantation.

2.11. Principales lois de l'électrolyse:

2.11.1. Loi de Faraday:

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont:

- ✓ A l'anode, l'oxydation du métal,
- ✓ A la cathode, la réduction de l'eau,

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I , en utilisant la loi de Faraday :

$$m = \frac{ItM}{v_e F} \quad (\text{Eq. 2.15})$$

Avec :

m : masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

F : constante de Faraday ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

v_e : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

- ❖ Si le modèle d'électrolyse comprend p électrodes, et est alimenté par un liquide ayant un débit Q_e , alors:

$$C = \frac{(p-1)}{Q_e} \quad (\text{Eq. 2.16})$$

Avec :

C : débit massique de métal dissous ($\text{kg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$).

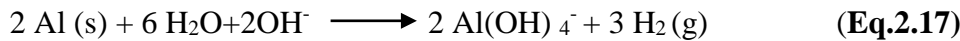
Q_e : débit d'alimentation de la cellule (m^3/h).

p : nombre d'électrodes.

m : quantité théorique du métal dissous (kg).

Toutefois, lorsqu'il s'agit d'utiliser des électrodes d'aluminium, la quantité d'aluminium mise en solution par électro-dissolution semble supérieure à celle estimée à l'aide de la loi de Faraday [88]. Ces rendements sont de 10 à 20 % supérieurs aux calculs théoriques [88, 148]. Certains chercheurs ont établi que les électrodes d'aluminium sont attaquées

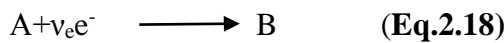
par les ions hydroxydes produits par réduction, ce qui contribue à leur piquration de l'aluminium et sa mise en solution dans le milieu aqueux [119].



2.11.2. Rendement faradique:

Une partie de l'énergie imposée peut être utilisée par des réactions secondaires, d'où la notion de rendement faradique. Il se détermine par le rapport de la quantité théorique d'électricité nécessaire pour produire ou consommer une mole de B sur la quantité d'électricité réellement consommée ou produite.

Soit la réaction suivante :



Le rendement faradique est donné par

$$\phi = \frac{\nu_e F m_B}{Q M_B} \quad (\text{Eq. 2.19})$$

Avec Q : la charge électrique et m_B la masse de l'espèce B formée.

Donc à partir de la loi de Faraday, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique.

$$R_{\text{anode}} = \frac{\text{masse expérimentale (g)}}{\text{masse théorique (g)}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.2.20})$$

$$R_{\text{cathode}} = \frac{\text{masse expérimentale (g)}}{\text{masse théorique (g)}} \cdot 100 \quad (\text{Eq.2.21})$$

m_{exp} : masse expérimentalement formée par la pesée de l'anode avant et après l'essai d'électrocoagulation et donnée par la relation suivante : $m_{\text{exp}} = m_1 - m_2$

Où

m_1 : la masse de l'anode avant l'essai d'électrocoagulation

$m_{\text{thé}}$: masse théorique donnée par la loi de Faraday.

2.11.3. Energie consommée:

La consommation d'énergie dans le procédé d'électrocoagulation est calculée par l'équation suivante :

$$E = \frac{IU}{V} \quad (\text{Eq. 2.22})$$

Avec :

E : énergie consommée (kw.h /m³)

U : tension d'électrolyse (volt)

I : intensité de courant (A)

t_{EC} : temps d'électrolyse (h)

V : volume de l'eau traitée (m^3)

2.12. Paramètres influençant le procédé EC:

Le procédé EC, largement utilisé dans le domaine des traitements des eaux, a montré sa flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluant. Son efficacité est également très influencée par quelques paramètres

2.12.1. La nature du matériau d'électrode:

Le matériau constituant les électrodes influence visiblement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du cation introduit en solution. Plusieurs chercheurs ont étudié l'incidence du matériau de l'électrode avec diverses théories. Les plus communes des électrodes sont des plaques d'aluminium ou de fer, en raison de leur faible coût, de leur disponibilité et de leur efficacité [91]. Un groupe de chercheurs a examiné la relation entre la taille du cation introduit et l'efficacité d'élimination de matières organiques. La taille du cation produit ($10-30 \mu m$ pour Fe^{3+} comparé avec $0,05-1 \mu m$ pour Al^{3+}) suggère une efficacité plus élevée pour les électrodes de fer.

Une étude comparative a été faite sur la performance des électrodes de fer et d'aluminium pour éliminer la couleur contenue dans des solutions [116]. La conclusion de leurs travaux est que les conditions optimales d'électrocoagulation varient avec le choix des électrodes (fer ou aluminium), dépendant aussi des paramètres suivants :

2.12.2. La conductivité:

C'est la conductivité du milieu qui permet un bon transfert ionique dans l'effluent, ce qui signifie qu'elle doit être assez élevée selon le courant qui est imposé. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est très forte, ce qui oblige l'application d'une tension très élevée pour faire passer le courant. Une tension très élevée implique une grande dépense énergétique, ce qui n'est pas désirable sur le plan monétaire.

Dans le cas où un effluent n'est pas suffisamment conducteur, l'utilisation d'un électrolyte peut améliorer la conductivité électrique.

L'ajout de sels minéraux, (électrolytes supports) est connu pour réduire la tension appliquée entre les électrodes à une densité constante, en raison de la diminution de la résistance de l'eau polluée. La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre électrodes devrait donc diminuer. Encore l'électrolyte a un effet sur la cinétique de la dissolution des électrodes et donc sur la formation des floccs par les coagulants. Plusieurs types d'électrolytes supports peuvent être utilisés, nous retrouvons : NaCl, NaNO₃ et Na₂SO₄[91,151].

Le chlorure de sodium NaCl est souvent utilisé parce qu'il est non toxique et que son coût est modéré. De plus, les ions chlorures peuvent être utiles en empêchant la déposition du calcium et du magnésium sur les électrodes dans le cas où l'eau traitée contient beaucoup de carbonates et de sulfates. Ces composés entraînent en effet la formation d'un film passif qui diminue de façon importante le rendement du courant [120].

Si la densité de courant est élevée, le Cl⁻ peut aussi bien être oxydé en formes de chlore actif, comme les anions hypochlorite, qui peuvent oxyder les matières organiques [121] et les ions ferreux [94] ou participer à la destruction des micro-organismes dans l'eau [122, 123].

Par contre, une trop grande quantité de sel provoque une consommation excessive des électrodes anodiques et une dissolution irrégulière de celles-ci.

2.12.3. Intensité du courant :

Le courant électrique I est le paramètre le plus important en EC. En pratique, l'EC dépend de la densité de courant i qui est décrite comme le rapport du courant électrique sur la surface de l'électrode S . L'EC peut être effectuée en mode (1) galvanostatique ou (2) potentiostatique. Pour la première, la technique EC est réalisée en surveillant et / ou en modifiant le courant imposé sur les électrodes; en même temps, pour le second, c'est la tension de cellule imposée qui est contrôlée [94]. Le deuxième mode n'est pas fréquemment utilisé pour EC [124] et est généralement utilisé pour différentes techniques électrochimiques comme l'électro-oxydation et l'électro-réduction où les anodes sacrificielles ne sont pas utilisées [125,126].

En effet, cette intensité de courant appliquée permet d'une part, de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des électrodes anodiques et, d'autre part, de contrôler le

dégagement de bulles d'hydrogène sur la cathode. L'intensité de courant appliquée dans un système d'EC détermine la quantité des ions Al^{3+} ou de Fe^{2+} libérée des électrodes.

L'application d'un courant de faible intensité entraîne la production d'une faible quantité d'ions hydroxyde et le dégagement d'une faible quantité d'ions hydrogène au niveau de la cathode. Par contre, un courant plus élevé provoque une augmentation de la vitesse de la réaction d'où une consommation rapide des électrodes et une dépense énergétique plus importante. De plus, quand le courant utilisé est trop élevé, il ya des risques de perdre une grande partie de l'énergie en chaleur dans le système [84]. Il est donc primordial de faire un compromis entre la dépense énergétique la plus efficace et les couts d'opération les plus bas. De plus, une très grande densité de courant provoque habituellement la coalescence des bulles de gaz, ce qui réduit l'efficacité de l'électrocoagulation.

Pour que le système d'électrocoagulation fonctionne pendant une longue période de temps sans entretien, sa densité de courant est suggérée d'être 20-25 A/m^2 sauf s'il existe des mesures prises pour un nettoyage périodique la surface des électrodes.

2.12.4. Le pH:

Outre le courant électrique, le pH est un paramètre fondamental supplémentaire touchant l'efficacité de l'CE. Le pH de l'eau brute peut avoir un impact sur la formation des bulles de gaz et sur la solubilité des différents hydroxydes générés lors de l'électrolyse [84]. Pendant l'électrocoagulation, une hausse de pH est souvent remarqué lorsque l'effluent est acide, cela est due à la formation d'ions hydroxydes (OH^-) lors de la réduction de l'eau à la cathode, tandis que l'inverse est également observé lorsque l'effluent est basique [84], cela est due à la production de protons H^+ obtenus, d'une part, lors de la formation des hydroxydes métalliques ($Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$), et d'autre part, lors de l'oxydation de l'eau en l'oxygène. Ainsi, l'augmentation ou la diminution du pH de l'effluent électrolysé dépend de la cinétique de production des ions hydroxydes (OH^-) et de celle des protons(H^+).

Ainsi, pour obtenir un bon rendement épuratoire, il est préférable de travailler à un pH qui permet la formation optimale d'hydroxydes métalliques d'aluminium solide, c'est-à-dire, à des pH variant entre 5,8 et 7,4. Dans le cas des hydroxydes de fer, il est souhaitable de travailler à des pH supérieurs à 5,5

2.12.5. Le temps d'électrolyse:

Le temps d'électrolyse est un paramètre très important dans le procédé d'électrocoagulation. Le temps d'électrolyse est en relation directe avec la quantité d'ions libérés dans la solution. Les ions libérés neutralisent les charges des particules et initient ainsi la coagulation. Ces observations sont faites par Daneshvar et al.[127] et Ait Ounissa et al. [128]. L'efficacité d'élimination dépend donc directement de la concentration en ions produits par les électrodes. Des études faites sur des colorants textiles et un antibiotique (Tétracycline) montrent clairement que le temps d'électrolyse est un facteur très important sur le rendement d'élimination du polluant. L'augmentation de ce paramètre joue en faveur sur le rendement d'élimination de polluant par le procédé d'EC. Dans le cadre d'une étude visant l'élimination d'un antibiotique qui est la Tétracycline Par le procédé d'EC en utilisant des électrodes en aluminium, Ait Ounissa et al [128] rapporte un taux d'élimination de 98% de la tétracycline en solution au bout de 12 min de traitement.

2.12.6. Espacement entre les électrodes:

La distance inter-électrode est un paramètre pouvant influencer la qualité du traitement des eaux usées. En effet, pour un courant électrique constant, l'augmentation de l'écart entre les deux électrodes cause une augmentation de la consommation énergétique et de la température du milieu, ce qui peut modifier l'efficacité du traitement. Ce facteur est en grande partie responsable de la baisse du rendement énergétique dans une cellule électrolytique. D'une façon générale, l'écart entre les deux électrodes obéit à un compromis entre la régulation du débit et une énergie de dissipation acceptable, GOUSMI a étudié l'effet de l'espacement entre les deux électrodes sur l'efficacité d'élimination du phosphore. Les résultats de cette étude ont prouvé que la meilleure efficacité d'élimination de ce polluant a été obtenue pour un espacement entre 1 et 2 cm [129].

2.12.7. Concentration initiale du polluant organique:

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison que ce paramètre est souvent étudié dans le procédé d'électrocoagulation. Daneshvar et al expliquent que pour des concentrations élevées, la capacité d'adsorption des floes sur les hydroxydes métalliques diminue, donc le taux de dépollution diminue [130].

Dans l'étude concernant la Tétracycline réalisée par AitOunissa et al., Un rendement de 86% a été obtenu après seulement 2 minutes d'électrolyse pour une concentration initiale en Tétracycline de 10 mg/L et un rendement plus faible (50%) a été obtenu pour une concentration initiale en Tétracycline de 300 mg/L pour le même temps [119].

2.12.8. La Température:

Il est reconnu que la température du milieu aqueux peut avoir une influence sur les mécanismes de la coagulation classique. De plus, la température de l'effluent peut entraîner la variation du potentiel de réduction du processus électrolytique ainsi que la variation des constantes de solubilité des précipités d'aluminium. Généralement, les valeurs des potentiels standards de réduction et les valeurs des constantes de solubilité sont établies à 25°C. La plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température ambiante, oscillant de 20 à 25°C [131,132].

2.13. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation:

2.13.1. Avantages du procédé d'électrocoagulation:

- L'électrocoagulation ne nécessite qu'un équipement simple avec un mode opératoire très maniable.
- L'électrocoagulation évite l'utilisation de réactifs chimiques, de telle sorte qu'il n'y a aucun problème de neutralisation des réactifs en excès et aucune possibilité de pollution secondaire par les substances chimiques ajoutées comme dans le cas des traitements chimiques des eaux usées. Cette absence de réactif chimique rajouté permet d'assurer avec succès un traitement biologique réalisé enaval.
- Une production minimale des boues plus denses et moins hydrophiles rend leur séparation (décantation, flottation ou filtration) plus aisée et permet de réduire le temps et les coûts de traitement de ces boues.
- L'efficacité des procédés d'électrocoagulation à déstabiliser les polluants colloïdaux très fins grâce au champ électrique qui les met en mouvement, comparé aux procédés chimiques qui nécessitent des étapes de traitement plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées.
- Les bulles d'air produites peuvent entraîner les polluants à la surface de la solution à traiter ou ils peuvent être facilement concentrés, rassemblés et éliminés.

- L'électrocoagulation offre la possibilité de réduire remarquablement de nombreuses pollutions et composés dissous tels que la DCO, MES, les métaux lourds, les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les chromates et les ions fluorures.
- L'utilisation de l'électrocoagulation permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet aussi un grand gain en compacité des installations et une possibilité d'automatisation. La technique de l'électrocoagulation peut être utilisée en association avec d'autres techniques de traitement.
- La biodégradabilité des effluents traités par électrocoagulation est améliorée. Ce perfectionnement est dû à la non-toxicité de la forme d'aluminium utilisée et à la faible salinité du milieu.

2. 13.2. Inconvénients du procédé d'électrocoagulation :

- Les électrodes "sacrificielles" sont dissoutes dans l'eau usée par effet d'oxydation, ce qui nécessite le remplacement régulier de ces électrodes.
- Un film imperméable d'oxyde sur la cathode peut être formé, ce qui conduit à une perte d'efficacité de l'unité d'électrocoagulation.
- La technique EC nécessite que la suspension d'eau usée traitée ait une conductivité élevée.
- L'utilisation de l'électricité peut revenir chère voir difficile dans certaines régions.

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

3.1. Introduction:

La présente étude propose un procédé d'électrocoagulation (EC) pour l'élimination de l'oxytétracycline (OTC), qui a été sélectionné en raison de sa large application, de sa forte solubilité dans l'eau, de sa toxicité résiduelle élevée et de son absence de biodégradabilité. Des recherches récentes ont démontré que l'électrocoagulation est une méthode alternative intéressante pour traiter l'eau. Le traitement par EC se caractérise par un équipement simple et facile à utiliser, un temps de fonctionnement court, aucun ajout de produits chimiques et une faible production de boues. Le fer ou l'aluminium est généralement utilisé comme matériau d'électrode dans le procédé EC.

L'objectif de ce travail est de faire une comparaison entre deux travaux qui ont été faites par R. GUELIL et qui a été dirigé par S.CHERIFI en 2019 (étude 1) et par E Nariyan en 2017 (étude 2) concernant l'élimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation, la différence réside dans l'utilisation des différents matériaux d'électrodes, ainsi que le type d'électrolyte utilisé.

Dans ces études, des séries d'expériences en batch ont été menées. L'efficacité d'élimination a été étudiée dans différentes conditions expérimentales telles que le temps de réaction, la concentration initiale en OTC et l'intensité du courant.

Ce chapitre présente les procédures expérimentales, les produits chimiques, les méthodes analytiques utilisées pour réaliser l'étude du procédé d'électrocoagulation (EC) et aussi, il est consacré à la présentation des résultats liés à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'élimination de l'OTC.

3.2. Matériels et méthodes:

3.2.1. Produits chimiques:

Tableau 1.1. Produits chimiques utilisés dans le procédé

Etude 1	Etude 2
<ul style="list-style-type: none">▪ Chlorure de sodium NaCl(99.9%)▪ L'antibiotique (OTC)	<ul style="list-style-type: none">▪ Sulfate de sodium Na₂SO₄ (99 % depureté)▪ L'antibiotique (OTC)

Les caractéristiques de l'OTC ainsi que sa structure chimique sont données dans le tableau(1.4).

3.2.2. Unité d'électrocoagulation:

La conception d'une unité d'électrocoagulation s'avère généralement réalisée par approche empirique et non pas par approche théorique. En effet, nombreux sont les auteurs recensés qui ont conçu leur unité à partir d'études empiriques orientées vers l'abattement d'un ou de plusieurs polluants spécifiques. Ces recherches s'activent habituellement à maximiser l'épuration de tel effluent ou à minimiser la consommation énergétique de tel procédé, en laissant toutefois peu de place à l'étude théorique des mécanismes physiques et chimiques impliqués dans le processus d'électrocoagulation. Les mécanismes fondamentaux n'étant pas encore bien compris, il n'est pas possible, pour le moment, de concevoir de nouvelles unités d'électrocoagulation ou d'en améliorer les conditions opératoires à partir de principes théoriques physicochimiques[133].

Dans les deux études L'installation expérimentale est constituée d'un pilote à fonctionnement en batch, dont le réacteur électrochimique est muni de deux électrodes planes et parallèles. Celle-ci est constituée d'un certain nombre d'éléments assemblés selon la figure (3.1). L'unité d'électrocoagulation retenue se compose de six éléments essentiels : un générateur de courant, une cellule d'électrocoagulation, les électrodes en fer ou en aluminium, un agitateur avec barreau magnétique, voltmètre et ampèremètre.

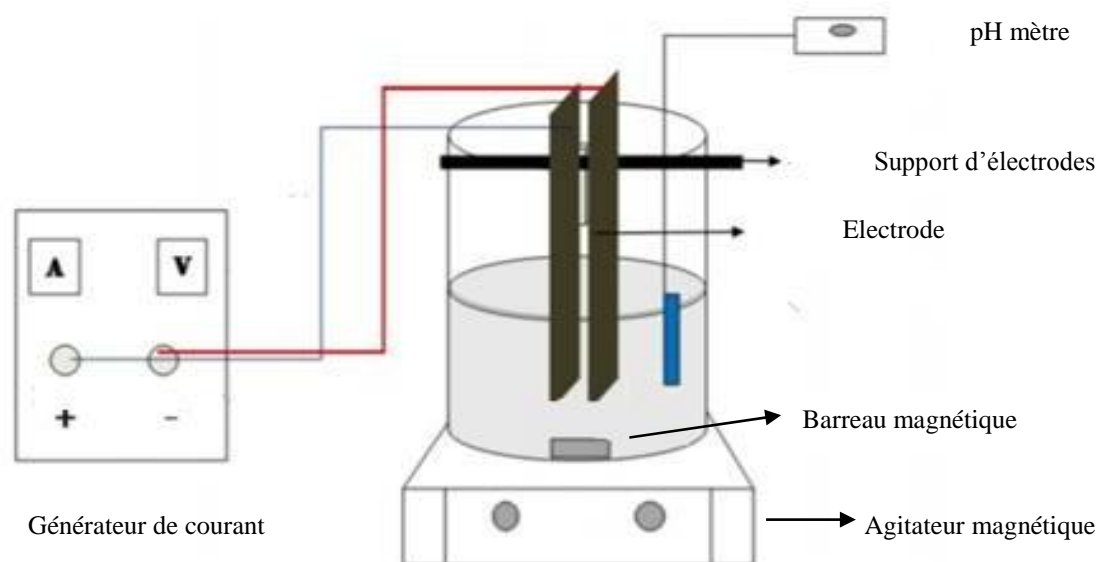


Figure.3.1. Dispositif expérimental.

3.3. Procédure expérimental:

Les caractéristiques du procédé d'EC et du réacteur sont données dans le tableau 3.2. Les réactions électrochimiques se déroulent dans une enceinte cylindrique, dans

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

la quelle sont placées en parallèles deux électrodes planes en fer ou en aluminium (anode et cathode) mais concernant la deuxième étude, la cathode est en acier inoxydable. Cette géométrie d'électrodes permet d'avoir une mise en œuvre facile et une utilisation moins complexe de par sa facilité de nettoyage et de remplacement. La distance entre les deux électrodes est entre 0,5 et 1cm. Cette distance a été choisie de manière à réduire la chute ohmique de la cellule. La solution traitée est une eau synthétique en OTC qui contient une quantité d'électrolyte (NaCl pour l'étude 1 et Na₂SO₄ pour l'étude 2) afin d'augmenter la conductivité du milieu, L'effluent est agité au moyen d'un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéisation du milieu. La vitesse d'agitation est de 200 tours/minutes pour éviter la rupture des floes formés. Le courant électrique appliqué entre les électrodes de la cellule électrochimique est délivré par un générateur de courant continu. Toute l'étude expérimentale a été effectuée en mode galvano statique (intensité de courant imposée constante). L'appareil est relié aux électrodes par des fils encuivre.

A des intervalles de temps prédéfinis, des échantillons sont prélevés et analysés par UV-Visible pour suivre la dégradation.

A la fin de chaque expérience, les électrodes sont nettoyées. Après avoir été rincées et séchées, les électrodes sont légèrement polies à l'aide d'un papier abrasif, rincées à nouveau, et séchées. Par la suite, elles sont trempées dans une solution acide aqueuse, afin d'éliminer toute trace d'impureté, rincées et séchées de nouveau.

Tableau 3.2 : Caractéristiques du réacteur d'EC

	Etude 1	Etude 2
Matériel (anode et cathode)	L'anode et la cathode sont en Fer ou en Aluminium	L'anode en fer ou aluminium, la cathode est en acier inoxydable
Forme	Plane	Plane
Taille (mm)	100×50	70×50
Distance entre les électrodes (cm)	1	0,5
Surface effective des électrodes (cm ²)	100	/
Mode du réacteur	Batch	Batch
Volume du réacteur (ml)	1000	250
Volume de l'eau traitée (ml)	985	200

3.4. Résultats et discussion:

3.4.1. Les paramètres influençant l'électrocoagulation:

Effet de la densité de courant, du temps et de la concentration initiale sur l'élimination de l'OTC :

1. Électrodes en fer et en acier inoxydable:

Le fer peut être utilisé en électrocoagulation comme anode alternative. Les paramètres de fonctionnement comme la densité de courant, le pH sont connus pour affecter l'élimination des polluants [134]. Par exemple, le pH pourrait affecter l'ionisation de la matière organique dans l'eau [135]. Il a été affirmé que le pH avait un effet majeur sur la spécification des composés liés à la tétracycline.

Plus précisément, à pH inférieur à 3,3, la tétracycline est sous forme cationique car le groupement diméthylammonium est protoné. Si le pH est compris entre 3,3 et 7,7, il est sous forme de zwitterion car un proton du groupement dicétone phénolique est perdu. Enfin, si le pH est supérieur à 7,7, il est sous forme anionique monovalente ou bivalente [136].

1.1. Influence de la densité de courant:

La densité du courant est considérée comme un paramètre clé dans l'électrocoagulation. Le courant imposé pendant le traitement joue un rôle déterminant pour la cinétique d'abattement du polluant et le temps du traitement. Il est responsable de la vitesse des réactions qui se déroulent au niveau des électrodes. Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc d'avantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Lors de l'étude de ce paramètre, des séries d'essais ont été effectuées dans les deux études, L'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate a été étudiée en modifiant la densité de courant de 1,6 à 16 mA / cm² et pour un intervalle de temps de 0 à 60 min pour une concentration initiale de 20 mg/l pour l'étude 1, concernant la deuxième étude, des densités de courant de 10-25 mA / cm² et différents temps de réaction de 0 à 120 min ont été appliqués, avec 50 mg / L d'OTC comme concentration initiale. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (3.2) et (3.3).

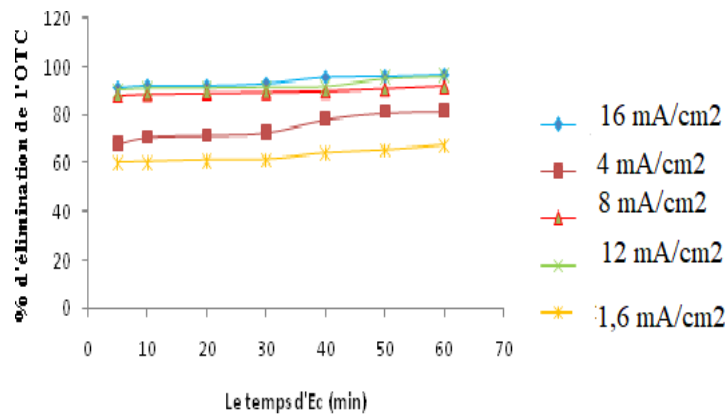


Figure. 3.2. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en fer) pour étude 1.

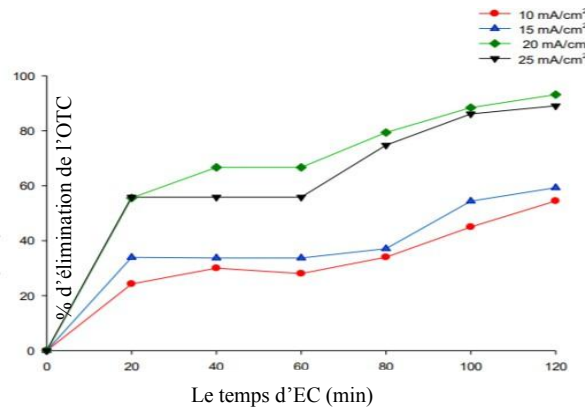


Figure. 3.3. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en fer) pour étude 2.

[OTC] = 50 mg/l ; [Na2SO4] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

Les résultats obtenus et illustrés dans les figures ci-dessus montrent que l'efficacité de traitement augmente avec l'augmentation de la densité de courant. Cette augmentation du rendement s'explique par l'augmentation de la dissolution des anodes ce qui entraîne à son tour une augmentation de la production des oxydes métalliques qui sont responsables de la floculation [137].

Concernant la première étude, on remarque une augmentation du rendement d'élimination de l'OTC de 1,6 mA /cm² à 16 mA /cm² de 61% à 90 %. Pour les trois densités de courant 8, 12 et 16 mA /cm², le même résultat a été trouvé, donc une densité de 8 mA /cm² a été retenu.

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

Il apparaît qu'au cours de cinq premières minutes de l'électrocoagulation on a un considérable abattement 88.17 % ensuite un palier constant. L'augmentation rapide de la vitesse d'abattement pourrait être liée à une concentration critique du coagulant dissous, cela permet de déstabiliser les matières colloïdales et conduit à la formation des floes plus dense. Un accroissement du temps d'électrolyse ne conduit pas à une amélioration notable de l'efficacité de traitement puisque on a obtenu à 60 min un rendement de 90 %, par conséquent le temps optimal de l'EC est environ 5 min dans ce genre de traitement.

Concernant la deuxième étude, Les résultats montrent que la densité de courant a un effet considérable sur l'efficacité d'élimination. L'efficacité d'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate a augmenté avec une densité de courant croissante. Cette tendance peut être attribuée à la libération de plus de coagulant dans l'eau [138,139].

Par exemple, avec 10 mA / cm² densité de courant et 120 min, une efficacité d'élimination de 54,48% a été atteinte, alors que lorsque 20 mA / cm² de la densité de courant a été employée sur la même période, l'efficacité d'élimination était de 93,17%. Cependant, lorsque la densité de courant augmentait au-dessus de 20 mA / cm², l'efficacité d'élimination ne s'améliorait pas davantage. Plus précisément, avec une densité de courant de 25 mA / cm², l'élimination était de 89,1% après 120 min, c'est-à-dire qu'elle avait de nouveau diminué. Ainsi, 20 mA / cm² est la densité de courant optimale pour une combinaison d'anode en fer et de cathode en acier inoxydable. Le temps était également un facteur clé dans cette réaction: par exemple, à 60 min avec 20 mA / cm² l'efficacité d'élimination était de 66,71%, à la même densité de courant et après 120 min, il atteint 93,17%. L'augmentation du rendement d'élimination de l'OTC avec le temps de réaction a également été observée pour d'autres densités de courant. Cette amélioration pourrait s'expliquer par le fait que plus de coagulant serait libéré dans l'eau avec le temps [139]. Le temps optimal pour l'électrocoagulation était de 120min.

1.2. Influence de la concentration initiale de l'OTC:

Différentes concentrations de l'oxytétracycline chlorhydrate de 5, 10, 20, 50 et 100 mg/l pour l'étude 1 et 50, 100, 150 et 200 mg / L pour la deuxième étude ont été préparées. Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (3.4) et (3.5).

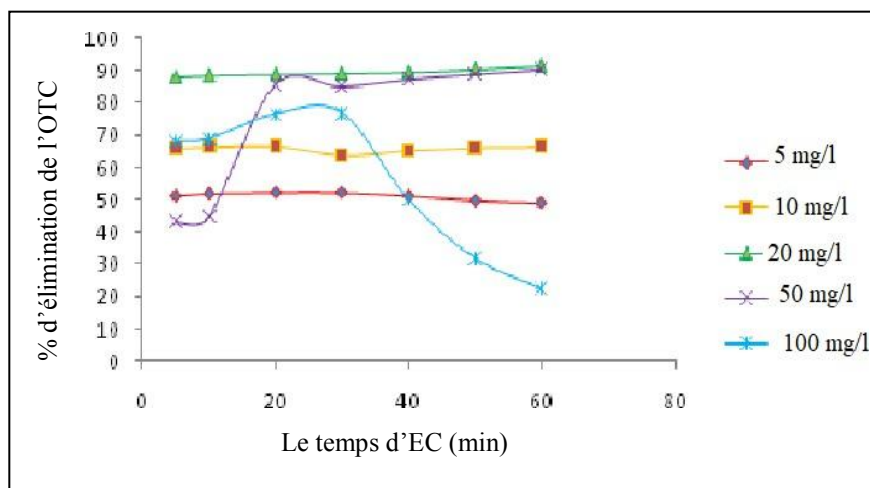


Figure.3.4. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en fer)-étude 1.

Densité de courant = 8 mA/cm²; [NaCl] = 0,5 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm

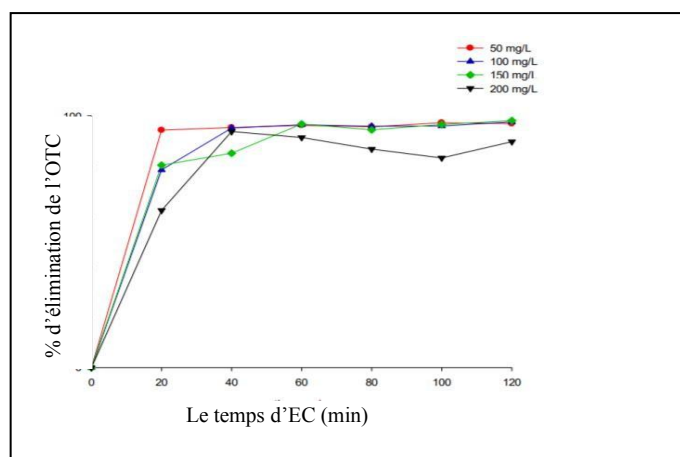


Figure.3.5. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en fer)-étude 2.

Densité de courant = 20 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

Pour des concentrations de 20 et 50 mg/l en antibiotique (figure 3.4), on obtient une meilleure élimination de l'OTC, avec les électrodes de fer. Une diminution du pourcentage d'élimination à une concentration de 100 mg/L, ceci peut être dû à la formation insuffisante des complexes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de l'antibiotique présent à une concentration élevée de 100 mg/l. Il apparaît que le traitement

Chapitre 3 : Élimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

de solution de plus en plus concentrée nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination, ce qui est normal.

Concernant la deuxième étude, l'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate était assez élevée et très rapide pour tous échantillons, et indépendamment de la concentration initiale (figure 3.5). Plus précisément, l'efficacité était de 96,9% et 89,8% avec 50 mg / L et 200 mg / L après 120 min, respectivement. Cela montre que l'élimination de l'OTC diminuait légèrement lorsque la concentration passait de 50 mg / L à 200 mg / L. En règle générale, l'efficacité de l'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate était indépendante de la concentration. Comme autre exemple, les rendements d'élimination de l'OTC étaient de 94,32% et 96,89%, avec 50 mg/L comme concentration initiale et après 20 et 120 min, respectivement. Cependant, les efficacités d'élimination étaient de 62,44% et 89,76% avec une concentration initiale de 200 mg / L et après 20 min et 120 min, respectivement. Cela montre que l'efficacité d'élimination à des concentrations plus élevées a légèrement diminué, en particulier au début de la réaction.

2. Électrodes en aluminium et en acier inoxydable:

2.1. Influence de la densité de courant:

Pour trouver la densité de courant optimale, plusieurs essais ont été effectués à différentes densités de courant de 1,6 à 16 mA/cm² avec une concentration en NaCl de 1 g/l pour l'Al pour l'étude 1 et de 10 à 25 mA/cm² pour 10 g/l en Na₂SO₄ pour l'étude 2. Les résultats obtenus sont représentés par les figures (3.6) et (3.7).

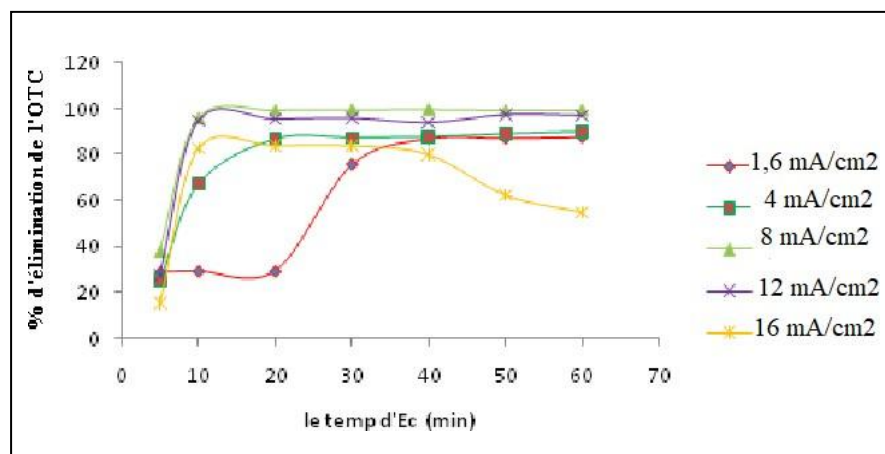


Figure. 3.6. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en aluminium)-étude 1.

[OTC] = 20 mg/l ; [NaCl] = 1 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm

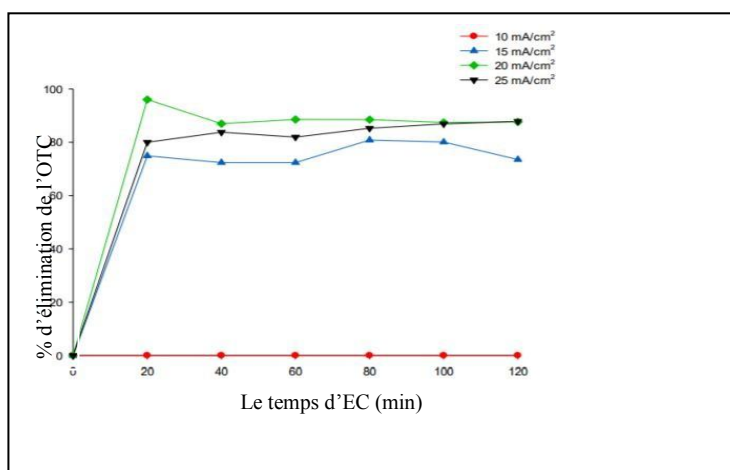


Figure. 3.7. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en aluminium)-étude 2.

[OTC] = 50 mg/l ; [Na₂SO₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

D'après la figure (3.6), on remarque une augmentation du rendement d'élimination de 1,6 mA/cm² à 8 mA/cm² de 29,27% à 95,59 %, après une diminution du rendement jusqu'à 82,76 % pour une intensité de 16 mA/cm². Les résultats trouvés suggèrent que les densités de courant élevées, conduisent à des rendements de floculation élevés. Ces résultats sont confirmés par Song et al. [137], Daneshvar et al. et Ait Ouassa et al.. La valeur de 8 mA/cm² est la densité optimale, car à partir de la quelle on obtient le maximum d'élimination de l'antibiotique.

D'après la figure (3.7) L'efficacité d'élimination est très élevée, sauf pour 10 mA / cm² à laquelle aucune élimination a été obtenue. L'élimination a été réalisée très rapidement dans les 20 premières minutes et est restée constante. L'élimination de l'OTC avec une anode en aluminium a été améliorée par augmentation de la densité de courant. Par exemple, des rendements d'élimination de 73,53% et 87,68% après 120 min ont été atteints avec 15 mA / cm² et 20 mA / cm², respectivement. Comme mentionné précédemment, à des densités de courant plus élevées, plus de coagulant est libéré dans l'eau; donc plus d'élimination du polluant [140]. L'élimination maximale de l'oxytétracycline chlorhydrate a été atteinte 87,68% à 120 min avec 20 mA / cm² et 50 mg / L. Néanmoins, avec 25 mA / cm², le rendement d'élimination de l'OTC n'est pas amélioré. Ainsi, la densité optimale est de 20 mA / cm² avec une anode en aluminium.

2.2. Influence de la concentration initiale de l'OTC:

Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures (3.8) et (3.9)

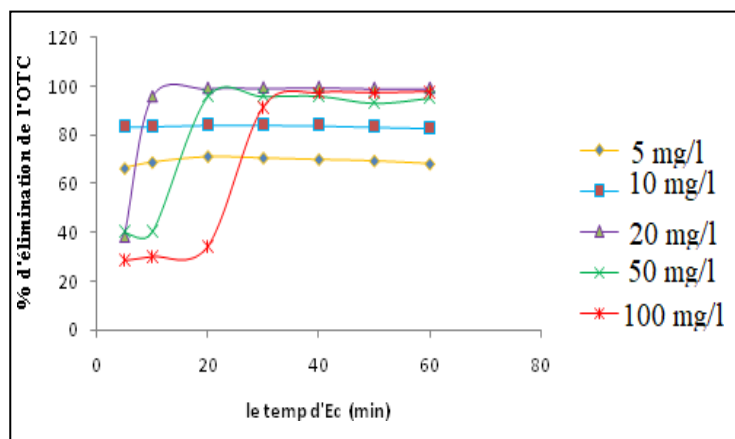


Figure. 3.8. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en aluminium)- étude 1. Densité de courant = 8 mA/cm²; [NaCl] = 1 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm

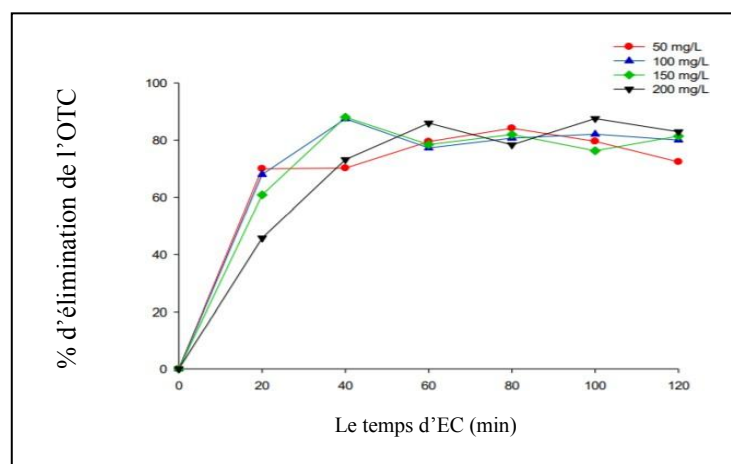


Figure. 3.9. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en aluminium)- étude 2. Densité de courant = 20 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

Les résultats trouvés (figure (3.8)) montrent que l'augmentation de la concentration initiale de l'OTC $C_0=5$ mg/l, $C_0=10$ mg/l et $C_0=20$ mg /l c'est-à-dire faible concentrations conduit à l'augmentation du rendement d'élimination de 68.60 % à 95,59 % et $C_0=50$ mg/l, $C_0=100$ mg/l (fortes concentrations) conduit à la diminution du rendement de l'EC. Il apparaît que le traitement de solution chargée en antibiotique nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination. Concernant les résultats obtenus dans la deuxième étude (figure (3.9)), la concentration initiale de l'OTC n'a aucun effet sur l'efficacité d'élimination avec une anode en aluminium et une cathode en acier inoxydable. Plus précisément, l'élimination de

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

l'oxytétracycline chlorhydrate était de 80,04% et 82,96% avec 100 mg / L et 200 mg / L, respectivement. Cependant, le rendement d'élimination dans les 20 premières minutes a diminué lorsque la concentration de l'OTC a augmenté. Plus précisément, le rendement était de 70%, 68,02%, 60,87% et 45,78% pour 50, 100, 150 et 200 mg / L dans les 20 premières minutes, respectivement. Cependant, l'efficacité d'élimination avec une concentration initiale de 200 mg / L a augmenté de 45,78% à 20 min à 73,21% à 40 min de temps de réaction.

3.4.2. Etude comparative entre les deux études:

On propose dans ce paragraphe de faire une étude comparative entre les deux études. Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau suivant (tableau 3.3)

Tableau 3.3 : étude comparative entre les deux études

Paramètres	Etude 1		Etude 2	
	Anode : Al Cathode : Al	Anode : Fe Cathode : Fe	Anode : Al Cathode : acier inoxydable	Anode :Fe Cathode : acier inoxydable
Concentration de l'électrolyte	1 g/l de NaCl	0,5 g/l de NaCl	10 g/l de Na ₂ SO ₄	10 g/l de Na ₂ SO ₄
Temps optimal de l'EC	10 minutes	5 minutes	20 minutes	120 minutes
Densité de courant optimale	8 mA/cm ²	8 mA/cm ²	20 mA/cm ²	20 mA/cm ²
Rendement d'élimination	95, 57 %	88,17 %	87,68%	93,17%

3.5. Elimination de l'oxytétracycline chlorhydrate par différents procédés :

Le tableau (3.4) récapitule les différents procédés utilisés pour l'élimination de l'OTC, ainsi les résultats obtenus

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

Tableau.3.4.1. Un aperçu comparatif de l'élimination de l'oxytétracycline avec différentes méthodes.

Méthode d'élimination	avantage	Inconvénient	référence
Coagulation /floculation	-Economique -travail à pH7,4 -40 mg / L decoagulant	-un faible rendement d'élimination 47 % 47% -Utilisation des produits -Grande quantité de boue	[141]
POA (UV, UV / H ₂ O ₂)	<ul style="list-style-type: none"> • plusefficace 	-Possibilité de production de sous- composés toxique et Les UV seuls ont une faible efficacité d'élimination (<30%) -Besoin de plus composés tels que H ₂ O ₂ pour améliorer son efficacité d'élimination -Ce processus est coûteux.	[141, 142].
POA (UV 254-320 nm)	-Est plus efficace (100% après 120min)	-Possibilité de production de sous-composés toxique	[141, 142]
Électro-oxydation (Ti / RuO ₂)	-Efficace en 2 heures, 100% efficacité d'élimination	-Toxicité du sous composésgénérés	[142]
oxydation électrochimique (Ti / IrO ₂)	-Fonctionne avec concentration initiale:100 mg/L efficacité 99,3%	-Toxicité des sous composés générés	[143]
membrane Osmose	-Fonctionne à pH 6,7-6,8 -efficacité> 92,4%	-encrassement de la membrane	[144]
Adsorption avec colonne de lit fixe	-Fonctionne dans un large concentration initiale : 10, 25 et 40 mg / L -Réaction rapide:0,5h -Qe = 28,3 mg /g	-Faible élimination efficacité:55,6%	[145]

Chapitre 3 : Elimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation

Tableau.3.4.2. Un aperçu comparatif de l'élimination de l'oxytétracycline avec différentes méthodes.

Méthode d'élimination	avantage	Inconvénient	référence
résine Échangeuse d'ion	-Efficace > 80% -Fonctionne à pH 7 avec 10 mg / L de l'oxytétracycline	-Long temps de réaction: 1-15 jours	[146]
Fibre de charbon actif	-Il est bien établi -Qe = 312,5 mg /g	-Fonctionne à pH acide de 2 -La régénération est difficile -coûte cher	[141, 147]
charbon actif en poudre	-Il est bien établi -Fonctionne à pH 7	-Faible Qe = 10 µg / L -La régénération est difficile -coûte cher -disposer en raison de sa haute -toxicité de l'adsorbant	[141, 147]
charbon actif commercial	-Il est bien établi -Qe élevé = 413,2 mg /g	-Fonctionne à pH 4-5 -La régénération est difficile -coûte cher	[141, 147]
Na-kaolinite	-Efficace dans une large plage de concentration initiale plage: 4,6-234,82 mg /L -Qe: 6-13,5 mg /g	-La réaction est longue:24heures -un faible Qe: 6-13,5mg /g	[148]
Na-Montmorillonite	-Efficace dans un large plage de concentration: 4,6 à 234,82 mg /L -Qe: 26.71–33.15 mg /g	-La réaction est longue: 24 heures	[148]
Électrocoagulation	-Méthode prometteuse pour l'élimination de l'oxytétracycline avec Élimination élevée -Efficacité: Fer –acier inoxydable : 93,17%, Qe = 25,64 mg /g -Aluminium-acier inoxydable: 87,68%, Qe =93,46 mg / g	-Besoin d'énergie électrique	[141] et Le travail Actuel

Conclusion générale et perspectives
Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques est un problème environnemental émergent, l'un des produits pharmaceutiques les plus nocifs sont les antibiotiques en raison de leur forte production dans le monde et leurs larges utilisations. Le problème des antibiotiques, est qu'ils possèdent une faible biotransformation, ce qui signifie qu'ils sont excrétés presque inchangée dans l'urine ou les fèces. L'entrée principale des antibiotiques dans l'environnement, est par les eaux usées, car ils ne sont pas éliminés au cours de son traitement dans les stations d'épuration des eaux usées communs, ce qui engendre leur pénétration et leur accumulation dans l'écosystème aquatique. Le traitement de cette pollution devient un enjeu sociétal ; la dégradation de ces résidus est donc nécessaire avant leur rejet dans l'environnement.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre générale de la dépollution des eaux usées, a eu pour objectif d'appliquer la technique électrochimique appelée procédé d'électrocoagulation (EC) pour le traitement des eaux contaminées par des résidus d'antibiotiques. Cette technique, basée sur la génération in situ des hydroxydes métalliques comme agent coagulant par des réactions électrochimiques, a été appliquée à l'antibiotique l'oxytétracyclinechlorhydrique.

Ce travail aussi a pour but de faire une comparaison entre deux travaux qui ont été faites par R. GUELIL et qui a été dirigé par S.CHERIFI en 2019 (étude 1) et par E Nariyan en 2017 (étude 2) concernant l'élimination de l'oxytétracycline par électrocoagulation, la différence réside dans l'utilisation des différents matériaux d'électrodes, ainsi que le type d'électrolyte utilisé.

Dans ces études, des séries d'expériences en batch ont été menées. L'efficacité d'élimination a été étudiée dans différentes conditions expérimentales telles que le temps de réaction, la concentration initiale en OTC et l'intensité du courant.

Les résultats obtenus ont permis d'obtenir des taux d'élimination d'antibiotique pouvant atteindre 95.57% d'une durée d'électrolyse de 10 minutes pour une dose de 1g/l de NaCl, une densité de courant 8mA/cm² pour les électrodes (anode : Al, cathode : Al). Concernant le traitement par les électrodes (anode : Al, cathode : acier inoxydable), des taux d'élimination de 87,68 % ont été obtenu pour 10 g/l de Na₂SO₄, une densité de 20mA/cm² pour une durée de 20 minutes. Donc on conclue que l'électrocoagulation est un processus rapide et efficace. C'est une technique prometteuse puisque des rendements très satisfaisants ont étéobtenus.

Afin de compléter ce travail réalisé sur la dépollution des eaux usées par électrocoagulation, nous suggérons d'étudier ultérieurement quelques aspects en plus tels que :

1) La caractérisation des boues générées lors de l'application de ce procédé et ce pour connaître leur structure et leur composition susceptibles de nous fournir plus d'informations sur les mécanismes fondamentaux de l'élimination de l'antibiotique par électrocoagulation en procédant par diverses analyses telles que, la diffraction aux rayons X (DRX) et la fluorescence X ainsi que l'analyse infrarouge.

2) Etude des paramètres économiques du procédé et ce pour estimer la consommation énergétique et celle des électrodes utilisées.

Références et bibliographiques

Références et bibliographiques

Références bibliographiques

- [1]. Lindberg, C. F., 1997 Control and estimation strategies applied to the activated sludge process. Mémoire de master: Department of Materials Science Systems and Control Group, Uppsala University, Sweden.
- [2] Jeppsson, U., 1996 Modelling Aspects of Wastewater Treatment Processes. Department of Industrial Electrical Engineering and Automation (IEA), Lund Institute of Technology (LTH), Lund University, Sweden.
- [3] SEDDIK KHODJA. B « Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret », mémoire de magister, universite des sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf,2015
- [4]A.GRINI « Etude cinetique de l'electrocoagulation d'un colorant cationique et test a l'adsorption sur des composes a base de fer » memoire de magister, universite de blida 1
- [5] Liao, P., Zhan, Z., Dai, J., Wu, X., Zhang, W., Wang, K. & Yuan, S. 2013 Adsorption of tetracycline and chloramphenicol in aqueous solutions by bamboo charcoal: a batch and fixed-bed column study. *Chemical Engineering Journal* 228,496–505
- [6] Oladipo, A. A., Abureesh, M. A. &Gazi, M. 2016 Bifunctional composite from spent 'Cyprus coffee' for tetracycline removal and phenol degradation: solar-Fenton process and artificial neural network. *International Journal of BiologicalMacromolecules* 90, 89–99
- [7] Khodadadi, M., Ehrampoush, M. H., Ghaneian, M. T., Allahresani, A. &Mahvi, A. H. 2018 Synthesis and characterizations of nanocomposite and its application in photocatalytic degradation of tetracycline in simulated wastewater. *Journal of MolecularLiquids* 255,224–232
- [8] Cao, M., Wang, P., Ao, Y., Wang, C., Hou, J. & Qian, J. 2016 Visible light activated photocatalytic degradation of tetracycline by a magnetically separable composite photocatalyst: graphene oxide/magnetite/cerium-doped titania. *Journal of Colloid and Interface Science* 467,129–139
- [9] GoletE. M., Alder A. C., Hartmann A., Ternes T. A. et Giger W. 2001. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solidphaseextractionand liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chem.* 73(15):3632-3638.
- [10] Andreozzi, R., Raffaele, M. and Nicklas, P.2003.Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment.*Chemosphere*, 50 (2003), pages 1319-1330.
- [11] Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D.2006. Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* (2006), 386, (4), 941-952.

Références bibliographiques

[12] Karthikeyan K.G. et M.T. Meyer (2006). Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities in Wisconsin, USA. *Sci. Total Environ.*, 361, 196-207.

[13] Vieno, N., Tuhkanen, T., Kronberg, L., 2006. Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation. *Environ. Technol.* 27 (2), 183–192.

[14] Tamtam F. 2008. Sources et devenir des antibiotiques dans le bassin versant de la Seine première approche pour une évaluation des risques environnementaux. Thèse de doctorat. Université de pierre et marie curie.

[15] Bennajah M (2007) Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift. (Institut National Polytechnique de Toulouse).

[16] İrdemez Ş et al. (2006) The effects of current density and phosphate concentration on phosphate removal from wastewater by electrocoagulation using aluminum and iron plate electrodes. *Separation and Purification Technology* 52(2):218-223.

[17] Fouzia. C, Nabil. T « Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation » Mémoire de Master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2013/2014.

[18] Pereira, M.F.R., Soares, S.F., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L, 2003, Adsorption of dyes on activated carbons: influence of surface chemical groups, *Carbon*, 41(4), 811-821.

[19] L'adsorption des produits pharmaceutiques par interactions organo-minérales : processus et applications environnementales (Thomas Thiebaut) Thèse ; Université d'Orléans, 2015.

[20] Berthet, J., Amar-Costesec, A., 2005. Dictionnaire de biologie / Jacques ; en collaboration avec Alain Amar Costesec ; [préface de Christian de Duve]. De Boeck, Bruxelles.

[21] Lardy-Fontan, S., 2008 Les substances émergentes dans les écosystème aquatique français : une application aux alkylphénole-polyéthoxylés et aux substances pharmaceutique Thèse de Doctorat , Université Bordeaux 1, France.

[22] ALOUANE. L & BELKADI. S, « Etude de l'activité antibactérienne de certaines souches de bactéries lactiques vis-à-vis des bactéries pathogènes résistantes aux antibiotiques », mémoire de master. Université Akli mohandoulhadj – bouira, 2019.

[23] Benabbou, T-A. (2012). Antibiorésistance des bactéries lactiques isolées de produits artisanaux algériens. Thèse de magister, université d'Oran, Algérie. 113p.

[24] Ramdani Bouguessa, N., Belouni, R., Benslimani, A., Seghier, M. (2011). Manuel de microbiologie. 3ème édition, office des publications universitaires. 279p. Cohen, Y., Jacquot C. (2008). Pharmacologie. 6ème édition : Elsevier Masson, Paris, 487p.

Références bibliographiques

[25] 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.

[26] Sarmah, A.K., M.T. Meyer, and A.B.A. Boxall, A global perspective on the use,sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere*, 65(5), (2006), p.725-759.

[27] Schwarz, S., C. Kehrenberg, and T.R. Walsh, Use of antimicrobial agents in veterinary medicine and food animal production. *International Journal of Antimicrobial Agents*, 17(6), (2001), p.431-437.

[28] Jean-Marie Hagnuenoer,«Lesrésidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique ?» [article], *Santé Publique* 2010/3 (Vol. 22), pages 325 à342.

[29] E. S. Mitema, G.M.K.H.C.W.K.S., An assessment of antimicrobialconsumption in foodproducinganimalsin Kenya. *Journal of VeterinaryPharmacology&Therapeutics*, 24(6), (2001), p.385-390.

[30] MAURIN Max, Antibiotiques, antibiorésistance et environnement, encyclopédie de [31] l'environnement, 2018.

[32]] Hosein IK, Hill DW, Jenkins LE, Magee JT. (2002). *Clinical significance of the emergence of bacterial resistance in the hospital environment*. *J ApplMicrobiol*, 92 Suppl:90S-7S.

[33] Singer AC, Shaw H, Rhodes V, Hart A. (2016). *Review of Antimicrobial Resistance in the Environment and Its Relevance to Environmental Regulators*. *Front Microbiol*. 7:1728.

[34] A.B.A. Boxall, P. Johnson, E.J. Smith, C.J. Sinclair, E. Stutt, L.S. Levy, Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants, *J. Agric. Food Chem*. 54 (2006) 2288–2297. doi:10.1021/jf053041t.

[35] Togola, A., Budzinski, H., Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of ChromatographyA*, 1177 (2008),150-158.

[36] Lekshmi M, Ammini P, Kumar S, Varela MF. (2017). *The Food Production Environment and the Development of Antimicrobial Resistance in Human Pathogens of Animal Origin*. *Microorganisms*.5(1).

[37] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225 (1999),109-118.

Références bibliographiques

[38] « *Streptomycine contre le feu bactérien* » [archive], Office fédéral de l'agriculture OFAG (Suisse) (consulté le 15 juillet 2014).

[39] Antibiotiques en agriculture : réduire leur usage tout en limitant les risques sanitaires et socioéconomiques au Sud François ROGER - Christian DUCROT, mai 2017.

[40] Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llompart, M., García-Jares, C., Rodriguez, I., Gómez, M., Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38 (2004), 2918-2926.

[41] Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Joss, B., Siegrist, H., Giger, W., Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372 (2007), 361-371.

[42] Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18 (2007), 4164-4176.

[43] Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225 (1999), 109-118.

[44] Kolpin, D.W., Furlong, E.T., Meyer, M.T., Thurman, E.M., Zaugg, S.D., Barber, L. B., Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (2002), 1202-1211.

[45] Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J. L., Budzinski, H., Elbaz-Poulichet, F., Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchments. *Environmental Sciences & Technology*, 40 (2006), 5282-5288.

[46] B. Seddik Khodja. Élimination d'Antibiotiques Des Eaux Épurées De La STEP de Tiaret. Mémoire de Magister, Université des sciences et de la technologie Mohamed Boudiaf, Oran, Algérie, 2015.

[47] H. Dolliver, K. Kumar, S. Gupta, Sulfamethazine uptake by plants from manure-amended soil., *J. Environ. Qual.* 36 (2007) 1224–1230. doi:10.2134/jeq2006.0266.

[48] « L'antibiorésistance : pourquoi est-ce si grave ? » 2018.

[49] « Antibiotiques : une utilisation raisonnée évite le développement de résistances ».

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

[51] TLILI Ines ; « Développement analytique et suivi dans l'environnement des traces des antibiotiques à usage humain et vétérinaire », thèse de doctorat, université de Carthage, 2016.

Références bibliographiques

- [52] Jean-Michel Pépin ; « impacts écotoxicologiques de certains médicaments dans l'environnement » Essai effectué en vue de l'obtention du grade de maître en environnement Université de Sherbrooke, Mai2006
- [53] J. S. Jeong, W. Song, W.J. Cooper, J. Jung, J. Greaves, Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes, *Chemosphere*, 78, pp 533–540, (2010).
- [54] Heberer T, Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicol Lett* 131, (2002),5–17.
- [55] Tjørnelund, J. and S.H. Hansen, Determination of impurities in tetracycline hydrochloride by non-aqueous capillary electrophoresis. *Journal of ChromatographyA*, 737(2), (1996), p.291-30
- [56] O.A. Arikan, «Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves», *J. Hazard. Mater.* 158 (2008).485-490.
- [57] S.D. Brown, R. Tauler, B. Walczak, eds., Subject Index, in: *Compr. Chemom.*, Elsevier, Oxford, (2009).541-634.
- [58] Kolpin,D.W.,Furlong,E.T.,Meyer,M.T.,Thurman,E.M.,Zaugg,S.D.,Barber, L. B., Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science &Technology*, 36 (2002), 1202-1211.
- [59] N.M.Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, «Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant», *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007).5077-5084.
- [60] Sako Agaïchatou Assagaye DICKO « La qualité en 2009 des Oxytétracyclines injectables à usage vétérinaire disponibles au Mali », Diplôme d'Etat, l'Université de Bamako, le 14 Août 2010*
- [61] Tabak, H., Brunch, R., 1970. Steroid hormones as water pollutants I. Metabolism of natural and synthetic ovulation inhibiting hormones by micro-organisms of activated sludge and primary settled sludge. *Develop Ind Microbiol* 11,367{376.
- [62] Norpoth, K., Nehr Korn, A., Kirchner, M., Holsen, H., Teipel, H., 1973. Untersuchungen zur Frage der Löslichkeit und Stabilität von Ovulationshemmenden in Wasser, Abwasser und Belagtschlamm. *Zbl Bakt Mikrobiol Hyg I Abt Orig* 156,500{511.
- [63] Garrison, A., Pope, J., Allen, F., 1976. In : Keth, c.h. (eds.), identification and analysis of organic pollutants in water. Ann Arbor Science, Ann Arbor, MI , pp. 517{566.
- [64] Ternes, T., 1998. Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers. *Water Res* 32 (11),3245{3260.

Références bibliographiques

- [65] Zuccato, E., Bagnatir, R., Fioretti, F., Natangeleo, M., Calamari, D., Fanelli, R., 2001. Kummerer, K. (eds.), *Parmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*. Springer, Heidelberg, Ch. Environmental loads and detection of pharmaceuticals in Italy.
- [66] Poiger, T., Buser, H., Muller, M., 2001. Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake : pathway, field measurements, and mathematical modeling. *Environ Toxicol Chem* 20 (2), 256-263.
- [67] Heberer, T., Butz, S., Stan, H., 1995. Analysis of phenoxy-carboxylic acids and other acidic compounds in tap, ground, surface and sewage water at the low ppt level. *Int J Environ Anal Chem* 58, 43-54.
- [68] Scheytt, T., Heberer, T., Stan, H., 2000. Weigert, B., Steinberg, C., Bruggemann, R. (eds.), *Schriftenreihe Wasserforschung*, vol 6 *Chemische Stressfaktoren in aquatischen Systemen*. Berlin, Ch. Vorkommen und Verhalten von Arzneimittelwirkstoffen im Grundwasser. *Schriftenreihe Wasserforschung*, pp. 13-22.
- [69] Buser, H., Muller, M., Theobald, N., 1998. Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecopropin in various Swiss Lakes and in the North Sea. *Environ Sci Technol* 32 (1), 188-192.
- [70] Kummerer, K., 2001. Drugs in the environment : emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere* 45 (6-7), 957-969.
- [71] Recherches sur l'action des antibiotiques du groupe de la tétracycline sur les plantes [article].
- [72] W. Xu, G. Zhang, S. Zou, X. Li, Y. Liu, Determination of selected antibiotics in the Victoria Harbour and the Pearl River, South China using high-performance liquid chromatography-electrospray ionization tandem mass spectrometry, *Environ. Pollut.* 145 (2007) 672-679. doi:10.1016/j.envpol.2006.05.038.
- [73] Bliefert, Claus, and Robert Perraud. "Chimie de l'environnement." *Air, eau, sols, déchets* _ 2ème édition. De (2001).
- [74] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, «Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014). 219-226

Références bibliographiques

- [75] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, *J. Environ. Eng.* 128 (2002) 253–260.
- [76] P.E.Stackelberg,J.Gibs,E.T.Furlong,M.T.Meyer,S.D.Zaugg,R.L.Lippincott, «Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals and other organic compounds», *Sci. Total Environ.* 377 (2007) 255–272
- [77] E.K. Putra, R. Pranowo, J. Sunarso, N. Indraswati, S. Ismadji, «Performance of activated carbon and bentonite for adsorption of amoxicillin from wastewater», mechanisms, isotherms and kinetics, *Water Res.* 43 (2009).2419-2430.
- [78]M.J. Ahmed, S.K. Theydan, «Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis», *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014). 219-226
- [79] W.-R. Chen, C.-H. Huang, «Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide», *Chemosphere.* 79(2010).2419-2430.
- [80] P.R. Gogate, A.B. Pandit, A review of «imperative technologies for wastewater treatment II: hybrid methods», *Adv. Environ. Res.* 8 (2004).553-597.
- [81] M. Henze, ed. «Wastewater treatment: biological and chemical processes» , 3rd ed, Springer, Berlin ; New York, (2002).
- [82] T. Robinson, G. McMullan, R. Marchant, P. Nigam, « Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour.* Technol. 77 (2001).247-255.
- [83] Y. Ait Ouaisa, M. Chabani ,A. Amrane, A. Bensmaili. Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2 (2014)177–184.
- [84] F. Chikh, N. Touahri, Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation, université A. Mira Bejaia, 2014.
- [85] G. Chen, 2004, Electrochemical technologies in wastewater treatment, *Separation and Purification Technology*, 38,11–41
- [86] S. Vasudevan, J. Jayaraj, J. Lakshmi, and G. S. Korean, 2009, Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies, *Journal of chemical engineering*, 26, 1058-1064
- [87]. E. Vik. D. A. Carlson. A. S. Eikumi et E. T. Gjessing. 1984. Electrocoagulation potable Water. *Water Research.* 18. 1355-1360.
- [88]M.Y.A.Mollah et al. / *J. Hazard. Mater.*, B114 (2004) 199–210.
- [89] N. Mameri, A R. Yeddou, H. Lounici, D.Belhocin, H. Ghrib, H. Bariou (1998): Defluoruration of septentrional Sahara water or North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminum electrodes. *Wat. Res.* 32, No.5, 1604 –1612
- [90] M.F. Pouet, A. Grasmick / *Water Science and Technology*, 31 (3-4) (1995)275-283.

Références bibliographiques

- [91] TIR Mohamed, « Utilisation des techniques électrochimique dans le traitement des emulsions Hydrocarbures/eau ».Thèse de Doctorat, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Universités de M'hamedBougara-Boumerdès,209
- [92] Picard, T. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation. Thèse de doctorat (2000), Université deLimoges.
- [93].Zongo. 2009. Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie. Thèse de doctorat. Université de Nancy, France.
- [94].H. A. Moreno-Casillas. D. L. Cocke. J. A. G. Gomes. P. Morkovsky. J. R. Parga .E. Peterson. 2007.Electrocoagulation mechanism for CODremoval,Separation and purification Technology. 56. 204-211.
- [95]<http://www.kaselco.com>
- [96]S. E. Sadek. 1970. An electrochemical method for phosphates from wastewaters. Federal Water Quality Administration of United States.Deprt of interior ,Rapport PB-217.27.
- [97] .C. A. Backes. E. Pourboire. 1987. Aluminium Complexation by aquatieHumie fraction under acidie conditions. Water Research. 21.211-216.
- [98]. M. Bennajah. 2007. Traitement des rejets inustriels liquides par électrocoagulation électroflotation en réacteur airlift. Thèse de Doctorat. Université de Tonlouse. France.
- [99] M.Bennajah, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation / électroflotation en réaction airlift Thèse de doctorat, institut national polytechnique de Toulouse, France (2007).
- [100]S.Zodi,Étude de l'épuration d'effluents de compositioncomplexe par électrocoagulation et des couplagesintervenants entre le traitement électrochimique etl'étape de séparation : application à l'industrie textile et papetière, thèse de doctorat, universite de lorraine, 2012.
- [101] Emamjomeh ,M. Sivakumar, M. Denitrification using a monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process. Journal of Environmental Management 91 (2009, b)516-522.
- [102] E.A.Vik et al. / Water Research, 18(11) (1984) 1355-1360, TRAITEMENT D'UNE EAU DE SURFACE PAR ELECTROCOAGULATION Thèse de magister, Université 08 mai 1945Guelma(2010)
- [103] Zodi S, Étude de l'épuration d'effluents de composition complexe par électrocoagulation et des couplages intervenants entre le traitement électrochimique et l'étape de séparation: application à l'industrie textile et papetière, Thèse de Doctorat (2012), Université de Lorraine.
- [104] J.-M. Rovel, Epuration électrique des eaux résiduaires des industries agroalimentaires, Industries Alimentaires et Agricoles 91 (1947)1243-1248.

Références bibliographiques

- [105] Zongo I, Etude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: application au traitement de deux effluents textiles et d'un effluent simulé de tannerie, Thèse de Doctorat (2009), Université de Nancy
- [106] M.Y.A Mollah., R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke (2001) : Electrocoagulation (EC) - science and applications. *Journal of Hazardous Materials*, B84 29 -41.
- [107] M.Y.A Mollah., P. Morkovsky, J.A.G Gomes, M. Kesmez, J. Parga, D.L. Cocke (2004) Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials*, B114 199 - 210.
- [108] M. Murugananthan, G. Bhaskar Raju, S. Prabhakar, Separation of pollutants from tannery effluents by electro flotation, *Separation and Purification Technology* 40 (2004a) 69-75.
- [109] Hosni A.Y, 1996. séparation of oil from oil water emulsions by electroflotation technique. *septechnol* 6:9-17.
- [110] N. Modirshahla et al. , *Dyes Pigments* 74 (2007)249–257.
- [111] J.A.G. Gomes et al, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007)220–231.
- [112] U.B.Ogutveren et al. / *J. Environ. Sci. Health. A* 27(5)(1992)1237–1247.
- [113] N. Balasubramanian, K. Madhavan / *Chem. Eng. Technol.* 24 (5) (2001)519–521.
- [114] P.R. Kumare et al. / *Chemosphere* 55(9)(2004)1245–1252.
- [115] L.M. Balmer, A.W. Foulds / *Filtr. Sep.* (1986)366–370.
- [116] M.Y.A. Mollah, R. Schennach, J.R. Parga, D.L. Cocke, Electrocoagulation (EC)- Science and applications, *Journal of Hazardous Materials B* 84 (2001) 29-41.
- [117] Abuzaid, N.S. Bukhari, A.A. Al-Hamouz, Z.M. Removal of bentonite causing turbidity by electro-coagulation. *Journal of Environmental Science and Health - Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 33 (1998) 1341-1358.
- [118] S. Irdemez, Y.S. Yildiz, V. Tosunoglu, 2006, Optimization of phosphate removal from Wastewater by electrocoagulation with aluminum plate electrodes, *Separation and Purification Technology*, 52,394-401
- [119] P. Debillemont, *Eaux résiduares: Traitements biologiques et physicochimiques, Récents Progrès en Génie des Procédés* 10 (1996)129-13

Références bibliographiques

[120] T. Picard, G. Cathalifaud-Feuillade, M. Mazet, C.Vandesteendam (2000) : Cathodic dissolution in the electrocoagulation process using aluminium electrodes Journal of Environmental Monitoring, 2, 77 –80

[121](Chen G (2004) Electrochemical technologies in wastewater treatment. Sep Purif Technol 38: 11-41).

[122] Kobya M, Can OT, Bayramoglu M (2003) Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes. J Hazard Mater 100:163-178.

[123] GhernaoutD, Ghernaout B (2010) From chemical disinfection to electrodisinfection: The obligatory itinerary? Desalin Water Treat16:156-175.

[124] Ghernaout D (2018) Disinfection and DBPs removal in drinking water treatment: A perspective for a green technology. Int J AdvApplSci5:108-117

[125] Koparal AS, Ögütveren ÜB (2002) Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation. J Hazard Mater B89:83-94.

[126]Fan L, Zhou Y, Yang W, Chen G, Yang F (2008) Electrochemical degradation of aqueous solution of Amaranth azo dyeon ACF under potentiostaticmodel. Dyes Pigments 76:440-446.

[127] RuotoloLAM, Gubulin JC (2011) A mathematical model to predict the electrode potential profile inside a polyaniline-modified reticulate vitreous carbon electrode operating in the potentiostatic reduction of Cr(VI). ChemEng J 171:1170-1177.

[128]N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, N. Djafarzadeh. Decolorization of basic dye solutions byelectrocoagulation: An investigation of the effect of operationalparameters. Journal of HazardousMaterials, B129 (2006)116–122.

[129] Y. AitOuassa, M. Chabani ,A. Amrane, A. Bensmaili. Removal of tetracyclineby electrocoagulation: Kinetic and isothermmodelingthrough adsorption. Journal of EnvironmentalChemical Engineering, 2 (2014) 177–184.

[130] GOUSMI Nawel « Etude paramétrique du traitementde microémulsions d’huile de coupeparle procédé d’électrocoagulation » mémoire de magister, UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE-alger,2011.

[131] N. Daneshvar, H. AshassiSorkhabi , M. B. Kasiri. Decolorization of dye solution containingAcidRed 14 by electrocoagulationwitha comparative investigation of differentelectrode connections. Journal of HazardousMaterials, B112 (2004)55–62

[132]P.K. Holt (2002): Electrocoagulation: unraveling and synthesizing the mechanisms behind a water treatment process. Thesesin Chemical Engineering. University ofSydney, Sydney, Australia

[133] N. Mameri, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, D.L. Piron, Y. Yahiat(2001):

Références bibliographiques

- Defluoridation of Sahara water by small plant electrocoagulation using bipolar aluminum electrodes. *Separation and Purification Technology*, 24(1-2). 113 – 119.
- [134] M.Y.A.Mollah, R.Schennach, J.R.Parga, D.L.Cocke. Electrocoagulation (EC) - Science and applications, *Journal of Hazardous Materials B* 84- 29- 41,2001
- [135] K.L. Dubrawski, M. Mohseni, In-situ identification of iron electrocoagulation speciation and application for natural organic matter (NOM) removal, *Water. Res.*, 47 (2013)5371-5380.
- [136] B. Yang, J. Zuo, L. Gan, X. Yu, F. Liu, X. Tang, Y. Wang, Advanced treatment of cephalosporin pharmaceutical wastewater by nano-coated electrode and perforated electrode, *J. Environ. Sci. Health, Part A:Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, 49 (2014) 1258-1264.
- [137] Y.A. Ouaisa, M. Chabani, A. Amrane, A. Bensmaili, Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, *J. Environ. Chem. Eng.*, 2 (2014)177-184.
- [138] O. Legrini, E. Oliver's et Braum. Photochemical process for water treatment.(1993)
- [139] P. Aswathy, R. Gandhimathi, S.T. Ramesh, P.V. Nidheesh, Removal of organics from bilge water by batch electrocoagulation process, *Sep. Purif. Technol.*, 159 (2016) 108-115.
- [140] S. Vasudevan, J. Jayaraj, J. Lakshmi, G. Sozhan, Removal of iron from drinking water by electrocoagulation: Adsorption and kinetics studies, *Korean J. Chem. Eng.*, 26 (2009)1058-1064
- [141] V. Kuokkanen, T. Kuokkanen, J. Rämö, U. Lassi, Electrocoagulation treatment of peat bog drainage water containing humic substances, *Water Res.*, 79 (2015) 79-87.
- [142] J.T. Alexander, F.I. Hai, T.M. Al-aboud, Chemical coagulation-based processes for trace organic contaminant removal: Current state and future potential, *J. Environ. Manage.*, 111 (2012)195-207.
- [143] J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, *Chemosphere*, 93 (2013)1268-1287.
- [144] A.S. Naje, S. A. Abbas, Electrocoagulation Technology in Wastewater Treatment A Review of Methods and Applications, *Civil and Environmental Research*, 3 (2013) 29- 42.
- [145] W.Y. Li, Q. Wang, Q.F. Xiao, B.Z. Dong, Removal of Tetracycline and Oxytetracycline in Water by a Reverse Osmosis Membrane, in: 2009 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, 2009, pp.1-4.41
- [146] J. dos Santos Ferreira da Silva, D. Lopez Malo, G. Anceschi Bataglion, M. Nogueira Eberlin, C. Machado Ronconi, S. Alves Junior, G.F. de Sa, Adsorption in a Fixed-Bed Column and Stability of the Antibiotic Oxytetracycline Supported on Zn(II)-[2-Methylimidazole] Frameworks in Aqueous Media, *PLoS One*, 10 (2015)e0128436.

Références bibliographiques

- [147] M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: Progress and challenges, *Sci. Total Environ.*, 532 (2015) 112- 126.
- [148] R.A. Figueroa, A. Leonard, A.A. Mackay, Modeling Tetracycline Antibiotic Sorption to Clays, *Environ. Sci. Technol.*, 38 (2004) 476-483.

Liste des tableaux

Tableau.1.1. Les principales classes d'antibiotiques.....	07
Tableau.1.2. Présence des principales classes d'antibiotiques dans les eaux	12
Tableau.1.3. Concentrations des tétracyclines détectées dans l'environnement	17
Tableau. 1.4. Les propriétés physiques de l'OTC	17
Tableau. 2.1. Historique du procédé de l'électrocoagulation.....	25
Tableau. 2.2. Matériaux d'électrodes utilisés en EC	28
Tableau 3.1. Produits chimiques utilisés dans le procédé	47
Tableau.3.2. Caractéristiques du réacteur d'EC	49
Tableau 3.3. étude comparative entre les deux études	57
Tableau. 3.4. Un aperçu comparatif de l'élimination de l'oxytétracycline avec différentes méthodes	58

Figure. 1.1. Principaux modes d'action des antibiotiques.....	05
Figure. 1.2. Sources et voies de dissémination dans l'environnement des résidus de médicaments (Les flèches en trait gras représentent des voies majoritaires, les flèches en trait pointillé représentent des voies minoritaires ou accidentelles)	09
Figure. 1.3. Structure générale de la tétracycline	15
Figure. 1.4. Structure moléculaire de la tétracycline et les valeurs des pK_a	16
Figure. 2.1. Diagramme de Venn des principaux processus formant le procédé d'électrocoagulation	27
Figure. 2.2. Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	28
Figure 2.3: Schéma de la cellule électrolytique à deux électrodes	30
Figure 2.4 : Configuration des électrodes	30
Figure 2.5 : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH... ..	32
Figure 2.6 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH.....	35
Figure 2.7: Répartition molaire du fer (III) en fonction du pH ($\Sigma Fe = 10^{-2}$ en traits fins ; $\Sigma Fe = 10^{-5}$ mol/l en trait plein)	35
Figure. 3.1. Dispositif expérimental.	48
Figure. 3.2. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en fer) pour étude 1	51
Figure. 3.3. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en fer) pour étude 2. [OTC] = 50 mg/l ; [Na ₂ SO ₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d = 0,5 cm	51
Figure. 3.4. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentrations de l'OTC. (Électrode en fer)-	53

étude 1.Densité de courant = 8 mA/cm ² ; [NaCl] = 0,5 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm	
Figure.3.5. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en fer)-	53
étude 2.Densité de courant = 20 mA/cm ² ; [Na ₂ SO ₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm	
Figure. 3.6. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en aluminium)-	54
étude 1.[OTC] = 20 mg/l ; [NaCl] = 1 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm	
Figure. 3.7. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes densités de courant (électrode en aluminium)-	55
étude 2.[OTC] = 50 mg/l ; [Na ₂ SO ₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm	
Figure. 3.8. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en aluminium)-	55
étude 1.Densité de courant = 8 mA/cm ² ; [NaCl] = 1 g/l ; pH = 4,51 ; d= 1 cm	
Figure. 3.9. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en aluminium)-	56
étude 2.Densité de courant = 20 mA/cm ² ; [Na ₂ SO ₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm	

Liste des symboles et abréviations

STEP : Station d'épuration

C₀ : concentration initial

DCO : Demande chimique en oxygène

EC:Eléctro coagulation

HCl:Acide Chlorhydrique

MBR : bioréacteur à membrane

NaCl: Chlorure de sodium

Na₂SO₄: sulfate de soduim

OTC : OxyTétraCycline

POA: procédés d'oxydation avancée

pH: potentiel d'hydrogène

TCs: Les tétracyclines