

République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
جامعة الجيلالي بونعامة خميس مليانة
Université Djilali Bounaâma de Khemis Miliana
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 théorique de l'élimination des produits
pharmaceutiques par le procédé
d'électrocoagulation

Devant le jury composé de :

- M^r L. TOUAFRI Président
- M^{me} S. CHERIFI..... Promotrice
- M^r M. Hammoudi Examineur

Présenté par :

- M^{elle} TEBIB Hanane
- M^{elle} CHEREF Dhehbiya

Année universitaire : 2019 / 2020



DÉDICACES

*Avec l'aide et la protection D'ALLAH
S'est réalisé ce travail*

*Je dédie ce travail à l'âme de mon père
A ma mère symbole de courage et de volonté, qui a sacrifié sa vie
pour mon bien être.*

*A mes très chers frères : Mahdi, Kamel, Mourad, Moustafa,
Ridha, Sadam, Mohamed*

*A mes très chères sœurs : Hafidha, Latifa
Je n'oublie pas Wessem*

*A mon binôme Dhehbiya avec elle j'ai partagé le bon et
les durs moments
A ma formidable amie Hamida*

A tous ceux qui me sont chers. . .

✍ Hanane Tebib



DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail à :
Mes chers parents pour leurs tendresses, leurs encouragements.*

*A mon mari Nessissen Boulame qui est la personne la plus chère
qui m'a encouragé et soutenu dans mes moments difficiles.
A la famille de mon mari.*

*A mes très chers frères : Abd'Ellah, Abd'Elwaheb, Boumedieneet
Abd'Elrazak*

A mes chères sœurs : Cherifa, Donia, Meriem

*A mon binôme Hanane qui je la souhaite une longue vie pleine de
bonheur*

A toute ma famille et mes amis

A toute la promotion 2020

✍ Dhehbiya Charef



Remerciements

Avant tout, Nous remercions DIEU le tout puissant pour nous avoir donné le courage, la volonté et la force pour terminer ce travail.

Nous tenons à remercier notre promotrice M^{me} CHERIFI Souad d'avoir accepté d'encadrer ce travail et pour son aide, son soutien, sa générosité, sa compréhension et ses encouragements, ses précieux conseils et ses aides durant toute la période du travail.

Nous vifs remerciements à tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nos sincères remerciements vont également à tous les enseignants de notre faculté.

On témoigne notre reconnaissance à nos chers parents, familles qui nous ont soutenues tout le long de ces années d'études.

En fin sans oublier tous ceux qui ont participé de loin ou de près à la réalisation de ce mémoire.

ملخص:

على مدى العقد الماضي تم قياس المزيد والمزيد من بقايا المستحضرات الصيدلانية بشكل رئيسي في المياه السطحية ولكن أيضا في المياه الجوفية والتربة والسماد الطبيعي والحيوانات وحتى في مياه الشرب بشكل وجودها وتراكمها في البيئة تلوثا يؤدي الى اضطراب النظم البيئية. الابحاث الحالية اثبتت بوضوح ان تقنيات معالجة مياه الصرف الصحي التقليدية لا تزيل هذه المركبات و/ او نواتجها بشكل كافي . ومع ذلك , يبدو ان العمليات الكهروكيميائية فعالة للغاية في ازالة هذه المواد . هذا العمل هو نهج نظري للتخلص من هذه المركبات باستخدام عملية اثبتت مؤخرا فعاليتها وهي التخثير الكهربائي.

الكلمات المفتاحية: مياه الصرف الصحي , منتج صيدلاني , الاساليب التقليدية , التخثير الكهربائي , الاقطاب الكهربائية

Résumé:

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produit pharmaceutique ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Leur présence et accumulation dans l'environnement constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes. Les recherches actuelles démontrent clairement que les technologies classiques de traitement des eaux usées n'éliminent pas suffisamment ces composés et/ou leurs métabolites. Cependant, les procédés électrochimiques semblent très efficaces pour l'élimination de ces substances. Ce travail est une approche théorique de l'élimination de ces composés bio réfraction en utilisant un procédé qui a prouvé récemment son efficacité qui est l'électrocoagulation.

Mots clés: eaux usées, produits pharmaceutiques, méthodes conventionnelles, electrocoagulation, électrodes

Abstract:

Over the last decade, more and more residues of pharmaceutical products have been measured, mainly in surface water but also in groundwater, soil, manure, and biota and even in drinking water. Their presence and accumulation in the environment constitute an emerging pollution leading to the disruption of ecosystems. Current research clearly shows that conventional wastewater treatment technologies do not sufficiently remove these compounds and /or their metabolites. However, electrochemical processes seem to be very efficient for the elimination of these substances. This work is a theoretical approach to the removal of these biorefractory compounds using a process that has recently proven its effectiveness which is electrocoagulation.

Keywords: wastewater, pharmaceuticals, conventional methods, electrocoagulation, electrodes.

Dédicaces

Remerciements

Résumé

Table de matière

Introduction Générale.....	01
 Chapitre 1 : Pollution des eaux par les rejets pharmaceutiques	
1.1. Introduction.....	04
1.2. Pollution des eaux.....	04
1.2.1. Définition.....	04
1.2.2. Les types d'eaux usées.....	05
1.2.2.1. Les eaux usées domestiques	05
1.2.2.2. Les eaux usées industrielles.....	05
1.2.2.3. Les eaux usées pluviales.....	06
1.2.2.4. Les eaux usées agricoles	06
1.3. Composition des eaux usées.....	06
1.3.1. Les matières en suspension.....	06
1.3.2. Les substances nutritives.....	07
1.3.3. Les micro-organismes	07
1.3.4. Les micropolluants organiques et non organiques.....	07
1.3.4.1. Éléments traces.....	07
1.3.4.2. Les micropolluants organiques.....	08
1.3.5. Composés pharmaceutiques	08
1.3.5.1. Définition.....	09
1.3.5.2. Classification des médicaments.....	09
1.3.5.3. Contamination environnementale.....	11
1. Contamination de l'atmosphère	11
2. Contamination des sols.....	11
3. Contamination des milieux aquatiques.....	12

1.3.5.4.	Sources de contamination par les résidus des médicaments.....	12
1.3.5.5.	L'origine des effluents liquides pharmaceutiques	13
a.	Les rejets d'origine domestiques.....	13
b.	Les rejets des établissements des soins	13
c.	Les rejets d'élevages.....	14
d.	Rejets d'origines industrielles.....	14
1.3.5.6.	Caractérisation des effluents	15
1.4.	Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement	15
1.5.	Les impacts des résidus pharmaceutiques.....	18
1.6.	Conclusion	19

Chapitre 2 : Traitement des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques

2.1.	Introduction.....	20
2.2.	traitement des effluents contaminés.....	20
2.2.1.	procédés classique.....	20
2.2.1.1.	traitement biologique	20
2.2.1.2.	procédés physique et physico-chimique.....	21
a.	L'adsorption.....	21
b.	Filtration membranaire.....	21
c.	Coagulation/floculation.....	22
2.2.2.	procédés avancés.....	22
1.	définition de l'électrocoagulation.....	22
2.	Historique de l'électrocoagulation (EC).....	23
3.	principe de l'électrocoagulation.....	24
4.	théorie de l'EC.....	25
5.	Mise en œuvre du procédé.....	26
6.	Types d'électrodes.....	27
7.	Aspect mécanistique.....	27
8.	les principales lois d'électrolyse.....	30
8.1.	loi de faraday.....	30
8.2.	rendement faradique et rendement énergétique.....	30
8.3.	énergie consommée	31
9.	technique de séparation des particules solides des eaux traitées par le procédé d'électrocoagulation.....	31

10. les principaux facteurs influençant le processus d'électrocoagulation.....	31
10. 1. Effet de la conductivité de la solution.....	32
10.2. Intensité du courant.....	32
10.3. Le pH.....	32
10.4. Influence du temps d'électrolyse.....	34
10.5. Nature des électrodes.....	35
10.6. Influence de l'écart entre les électrodes.....	35
10.7. Température.....	35
11. Utilisation de l'électrocoagulation.....	35
12. Avantages du procédé d'électrocoagulation.....	37
13. Désavantages de l'électrocoagulation.....	37

Chapitre 3 : Élimination des produits pharmaceutiques par électrocoagulation

3.1. Introduction.....	38
3.2. Caractéristiques des eaux usées pharmaceutiques.....	43
3.3. Procédé d'électrocoagulation pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques.....	45
3.3.1. Travaux scientifiques réalisés dans l'élimination des contaminants pharmaceutiques par électrocoagulation	45
3.3.2. Analyse technico-économique du processus d'électrocoagulation.....	52
Conclusion générale et perspectives.....	54
Références bibliographiques	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	

Introduction générale

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités industrielles, provoquent une pression grandissante sur les réserves en eau. Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur utilisation semble une alternative encourageante. Toutefois l'utilisation de ces eaux usées exige que ces eaux respectent les législations en vigueur. Certains de ces polluants comme les produits pharmaceutiques sont très stables et par conséquent difficiles à se dégrader.

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants [1,2]. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font des rejets médicamenteux un problème environnemental émergent [2,3]. Des résidus médicamenteux ont été retrouvés dans les eaux superficielles, eaux souterraines, eaux résiduaires, boues de station d'épuration mais aussi dans certains échantillons d'eau de boisson. Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures. . .), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations. Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus [4,5] (résistance bactérienne liée aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées ; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...), les conséquences sanitaires de la pollution environnementale par les rejets de médicaments présentent encore de nombreuses inconnues [6,7] et les méthodes pour les mettre en évidence sont difficiles, non standardisées et peu développées.

Les produits pharmaceutiques sont largement utilisés pour prévenir et traiter les maladies chez l'homme et en tant que médicaments vétérinaires. Ces produits chimiques biologiquement actifs sont considérés comme des contaminants émergents en raison de leur persistance et de leur effet nocif sur l'écosystème aquatique.

Par rapport aux nombreux autres polluants, le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations, et ne pouvant pas être traitées par les méthodes traditionnelles de dépollution tels que le traitement biologique qui est le procédé le plus économique à l'heure actuelle et considéré comme étant une des meilleures technologies

disponibles pour le traitement des eaux usées. Ces techniques ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à retraiter. Face à cette situation alarmante, la communauté scientifique s'est mobilisée autour des procédés innovants afin de mieux traiter ces polluants biorécalcitrants. Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés électrochimiques.

Les technologies électrochimiques sont potentiellement viable et largement répandus, et gagnent du terrain de plus en plus dans l'industrie en raison de leurs particularités multiples, parmi lesquels il ya la capacité réductrice et oxydante à la surface des électrodes et la génération d'un flux de bulles. Ils sont par conséquent, des alternatives prometteuses à l'égard des applications efficaces et économiques dans le traitement des effluents.

Parmi ces procédés, on peut citer l'électrocoagulation qui est caractérisée par un équipement simple et facile à maintenir, un temps de traitement court, sans ajout de produits chimiques et une faible production de boues. Le fer ou l'aluminium sont généralement utilisés comme matériaux d'électrodes sacrificielles. Les ions métalliques dissouts, à un pH approprié, peuvent former un large éventail d'espèce complexes métalliques qui déstabilisent et agrègent les particules en suspension où précipitent et adsorbent les contaminants dissous [9], pour les transformer finalement en floccs facilement extractibles par précipitation, filtration ou flottation [10].

Le procédé d'électrocoagulation est un procédé électrochimique qui suscité 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 [9].

L'objective de cette étude est de faire une évaluation systématique de la littérature sur l'élimination des contaminants pharmaceutiques dans les eaux usées par le procédé d'EC. Les contaminants pharmaceutiques trouvés dans une masse d'eau sont désignés et les problèmes de contamination d'eau sont examinés. L'efficacité du processus de l'EC sera discutée pour éliminer les contaminants pharmaceutiques. Ce procédé est affecté par divers paramètres de fonctionnement.

Ce mémoire est structuré en trois chapitres :

- ✚ Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique, il donne quelques généralités sur les eaux usées y compris les rejets de type pharmaceutiques et leurs impacts sur l'environnement.

- ✚ Le deuxième chapitre présentera les divers procédés conventionnels et avancés de traitement de ces effluents en général et l'électrocoagulation en particulier.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré à la présentation des travaux scientifiques récents effectués sur l'élimination des produits pharmaceutiques par électrocoagulation.
- ✚ Enfin on termine notre travail par une conclusion générale.

Chapitre I
Chapitre I
Pollution des eaux par
Pollution des eaux par
les rejets pharmaceutiques
les rejets pharmaceutiques

1.1. Introduction :

Les produits pharmaceutiques sont des éléments essentiels de la médecine moderne qui apportent d'importants bienfaits à la société. Environ 4000 principes pharmaceutiques actifs sont administrés à l'échelle mondiale dans les médicaments sur ordonnance, les médicaments thérapeutiques en vente libre et dans les médicaments vétérinaires [11].

Après usage, les produits pharmaceutiques sont excrétés sous leur forme native ou sous forme de métabolites et peuvent accéder aux systèmes aquatiques par différentes voies.

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s'interroger sur les conséquences sur l'environnement et la santé humaine de ces polluants. Plusieurs milliers de tonnes de médicaments à usage humain ou vétérinaire sont en effet utilisés chaque année dans le monde et rejetés, en nature ou après métabolisation, dans l'environnement. La contamination environnementale par des résidus de médicaments est aujourd'hui clairement démontrée par de nombreuses études de terrain et font un problème environnemental émergent [12]

Ce sont les eaux usées municipales qui constituent la source principale de contamination de l'environnement par les médicaments à usage humain. Les effluents des hôpitaux et de l'industrie pharmaceutique, ainsi que les lixiviats de décharge des centres d'enfouissement représentent aussi une source non négligeable. Ces produits pharmaceutiques sont plus ou moins éliminés par les stations de traitement de l'eau et se retrouvent dans les rivières, les lacs, les estuaires, voire plus rarement dans les eaux souterraines et l'eau potable. L'épandage de boues d'épuration contaminées peut également entraîner la pollution des sols et des eaux de surface par ruissellement. En outre, les produits pharmaceutiques à usage vétérinaire peuvent entrer dans les systèmes aquatiques à travers l'utilisation de fumier dans les champs, mais aussi directement en aquaculture. Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux volumes de produits pharmaceutiques utilisés, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [13].

1.2. Pollution des eaux :**1.2.1. Définition :**

Une eau est considérée comme « usée » lorsque son état et sa composition sont modifiés par les actions anthropiques, de manière à ce qu'elle soit difficilement utilisable pour tous ou

pour certains usages, auxquels elle devrait servir à l'état naturel. De manière générale, une eau usée, encore appelée eau résiduaire, est une eau qui a subi une détérioration après usage [14,15].

On peut définir la pollution de l'eau comme étant une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie, à travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physicochimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes [16].

1.2.2. Les types d'eaux usées:

Suivant l'origine des substances polluantes, on distingue quatre catégories d'eaux usées [17].

1.2.2.1. Les eaux usées domestiques:

Proviennent des différent usages domestique de l'eau et sont essentiellement porteuse de pollution organique. Elles se repartissent en :
 Eaux ménagères (qui ont pour origine les salles de bains et les cuisines), qui sont chargées de détergents, de graisses, de solvants de débris organiques.....
 Eaux vannes (provenant des sanitaires) contenant des matières organiques biodégradables et des micro-organismes , charges de diverses matières organique azotées et de germes fécaux. [18]

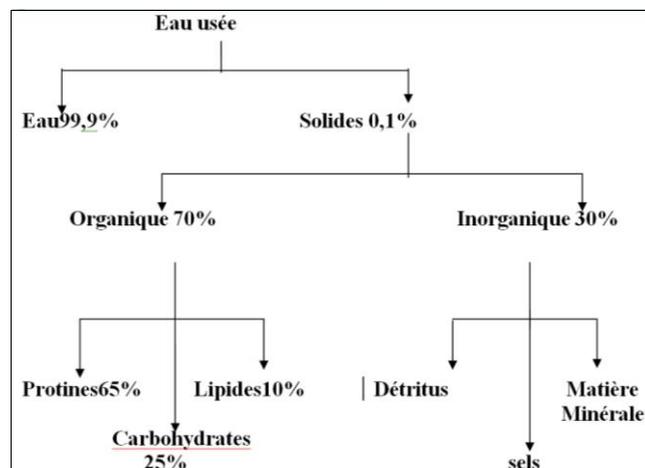


Figure 1.1 : composition d'une eau usée domestique

1.2.2.2. Les eaux usées industrielles:

Les eaux usées industrielles proviennent essentiellement des activités industrielles. Sa composition varie d'une industrie à l'autre. Les eaux usées industrielles contiennent divers métaux lourds (cadmium, zinc, plomb, chrome, mercure) qui sont nocifs à l'environnement. Elles contiennent également des matières organiques azotées ou phosphorées. En effet, des composés organiques synthétiques ou non difficilement biodégradables et des graisses y sont, aussi,

présents, souvent en grande quantité. Ces eaux peuvent être à caractère minéral dominant (comme dans le cas du traitement des minerais), à caractère organique dominant (pour les eaux usées issues des industries agroalimentaires, abattoirs, conserveries), à caractère toxique (pour certaines industries chimiques) ou tout simplement chaudes comme dans les centrales électriques [19,20].

1.2.2.3. Les eaux usées pluviales:

Elles sont synonymes des eaux claires collectées dans les réseaux d'assainissement. Elles constituent la cause d'une pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. Les eaux pluviales sont chargées d'impuretés et au cours de leur trajet, elles transportent des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds).

1.2.2.4. Les eaux usées agricoles:

L'utilisation en agriculture des engrais chimiques de synthèse (engrais phosphatés et azotés), des pesticides ainsi que les effluents des élevages constituent des sources diffuses de pollution des eaux d'origine agricole à travers les sols (lessivage, percolation, lixiviation). Ces substances chimiques peuvent soit s'infiltrer dans le sol et atteindre la nappe phréatique, soit être lessivées par les eaux de pluie et drainées dans les eaux usées. Les engrais chimiques contiennent certains métaux et métalloïdes à l'état de trace, surtout le cas des superphosphates constituant ainsi une pollution du milieu récepteur.

1.3. Composition des eaux usées :

La composition des eaux usées, est extrêmement variable en fonction de leur origine. Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux microorganismes. En fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et du danger sanitaire qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes : les matières en suspension, les micro-organismes, les éléments traces minéraux ou organiques, et les substances nutritives [21].

1.3.1. Les matières en suspension :

Les matières en suspension sont en majeure partie de nature biodégradable. La plus grande part des microorganismes pathogènes contenus dans les eaux usées est transportée par les

MES (matières en suspension). Elles donnent également à l'eau une apparence trouble, un mauvais goût et une mauvaise odeur.

1.3.2. Les substances nutritives :

L'azote, le phosphore, le potassium, et les oligo-éléments, le zinc, le bore et le soufre, indispensables à la vie des végétaux, se trouvent en quantités appréciables, mais en proportions très variables par rapport aux besoins de la végétation, dans les eaux usées épurées ou non. D'une façon générale, une lame d'eau résiduaire de 100 mm peut apporter à l'hectare [22] :

- ✓ 16 à 62 kg d'azote,
- ✓ 2 à 69 kg de potassium,
- ✓ 4 à 24 kg de phosphore,
- ✓ 18 à 208 kg de calcium,
- ✓ 9 à 100 kg de magnésium,
- ✓ 27 à 182 kg de sodium.

1.3.3. Les micro-organismes:

Les eaux usées contiennent toutes les micro-organismes extraites avec les matières fécales, ils sont accompagnés d'organismes pathogènes, l'ensemble de ces organismes peut être classé en quatre grands groupes : les bactéries, les virus, les protozoaires et les helminthes.

1.3.4. Les micropolluants organiques et non organiques :

Les micropolluants sont des éléments présents en quantité infinitésimale dans les eaux usées. La voie de contamination principale, dans le cas d'une réutilisation des eaux usées épurées, est l'ingestion. C'est la contamination par voie indirecte qui est généralement préoccupante. Ainsi, certains micropolluants, comme les métaux lourds ou les pesticides, peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants, et notamment dans les plantes cultivées. Il peut donc y avoir une contamination de la chaîne alimentaire et une concentration de ces polluants dans les organismes [21].

1.3.4.1. Éléments traces :

Les métaux lourds que l'on trouve dans les eaux usées urbaines sont extrêmement nombreux ; les plus abondants (de l'ordre de quelques $\mu\text{g/l}$) sont le fer, le zinc, le cuivre et le

plomb. Les autres métaux (manganèse, aluminium, chrome, arsenic, sélénium, mercure, cadmium, molybdène, nickel, etc.) sont présents à l'état de traces [23].

Certains éléments traces, peu nombreux, sont reconnus nécessaires, en très faibles quantités, au développement des végétaux : le bore, le fer, le manganèse, le zinc, le cuivre et le molybdène. L'irrigation, à partir d'eaux usées épurées, va apporter ces éléments si elle est utilisée avec précaution [22].

1.3.4.2. Les micropolluants organiques :

Les micropolluants d'origine organique sont extrêmement nombreux et variés, ce qui rend difficile l'appréciation de leur dangerosité. Ils proviennent de l'utilisation domestique de détergents, pesticides, solvants, et également des eaux pluviales : eaux de ruissellement sur les terres agricoles, sur le réseau routier, etc.

Ils peuvent aussi provenir de rejets industriels quand ceux-ci sont déversés dans les égouts ou même des traitements de désinfections des effluents par le chlore [24]. Les principales familles de la chimie organique de synthèse sont représentées : Hydrocarbures polycycliques aromatiques, chlorophénols, phtalates, avec une concentration de l'ordre de 1 à 10 µg/l dans les effluents.

Dans le sol, ces micropolluants restent liés à la matière organique ou adsorbés sur les particules du sol. Cependant, quelques composés ioniques (pesticides organochlorés, solvants chlorés) peuvent être entraînés en profondeur. En raison de la faible solubilité de ces éléments organiques, on les retrouvera concentrés dans les boues et c'est surtout lors de l'épandage de ces dernières que leurs teneurs devront être contrôlées [22].

Les pesticides sont les éléments traces les plus surveillés, et une étude d'impact et de métabolisme est obligatoire avant leur mise sur le marché. Par contre, le danger représenté par tous les autres polluants organiques est encore mal apprécié actuellement. Les contrôles de routine ne permettent pas de repérer toutes les toxines [21].

1.3.5. Composés pharmaceutiques :

Les sources d'émission possibles de produits pharmaceutiques dans l'environnement s'étendent de la production de médicaments jusqu'à leur utilisation. Les industries chimiques, pharmaceutiques, mais aussi les différents élevages intensifs d'animaux et pisciculture jusqu'aux établissements hospitaliers sont tous susceptibles de rejeter des substances pharmaceutiques dans le milieu naturel. Les déjections animales, de manière directe, dans les champs, le fumier, les purins, l'épandage des boues de stations d'épuration, les déversements accidentels sont autant de

sources de contamination des sols. Les produits pharmaceutiques récemment reconnus comme étant une nouvelle classe de polluants font, depuis les années 1990, l'objet d'un intérêt croissant de plusieurs scientifiques [25, 26].

Un grand nombre d'études ont été consacrées aux effets et risques de ces espèces xénobiotiques [27, 28]. Ces études ont permis de mieux comprendre, qu'après consommation et excrétion, les produits pharmaceutiques peuvent atteindre les stations d'épuration d'eaux usées. En raison de la faible biodégradabilité de certains de ces produits, les procédés de traitement couramment employés sont peu ou pas efficaces, et le rejet des effluents traités dans le milieu récepteur peuvent conduire à la contamination par ces micropolluants. En conséquence, des eaux de surface contiennent des traces de substances médicamenteuses. Ces concentrations, aussi bien dans les effluents de stations d'épuration que dans les eaux de surface, se sont révélées suffisamment élevées pour provoquer des effets toxiques.

1.3.5.1. Définition:

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

- l'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques...),
- leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine...),
- leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants) [29].

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (ANP, 2008). Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre [29].

1.3.5.2. Classification des médicaments:

On peut définir des classes de médicaments de différentes manières : classes selon leurs origines, leurs compositions ou leurs structures chimiques, classes pharmacologiques selon leurs actions sur l'organisme, classes thérapeutiques selon les pathologies traitées.

En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc recours à un système hétérogène de classes pharmaco thérapeutiques qui allie les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique [30,31]. Dans le tableau 1.1, on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe.

Tableau 1.1. Quelques classes thérapeutiques de médicaments [31].

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	-Aspirine -Paracetamol	Anticancéreux	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
	-Phenazone -Tramadol	Anticoagulants	-Warfarine
		Anticonvulsivants	-Carbamazépine
Antiarythmiques -	-Amiodarone	Anti-diabétiques	-Metformine
Anti-asthmatiques	-Salbutamol	Antifongiques	-Amphotéricine B
Antibiotiques	Aminoglycosides	Antigoutteux	-Allopurinol
	-Apramycine -Kanamycine	Antihistaminiques	-Cimetidine
	β -Lactamines, Penicillines	Anti-hypertenseurs	-Propranolol
	-Amoxicilline -Ampicilline	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	-Aspirine -Acide salicylique -Ibuprofène
	Cephalosporines	Antiseptiques	- Triclosan
	-Cefaclor -Cefalexine	β -bloquants -Atenolol	-Bisoprolol -Carazolol
	Sulfonamides	Bronchodilatateurs	- Fenoterol
	-Sulfaméthoxazole Sulfachloropyridazine	Régulateurs Lipidiques	-Fénofibrate et acide Fénofibrique
	Fluoroquinolones	Stéroïdes et hormones	- Progestérone -Testostérone
	-Ciprofloxacine -Erythromycine		
	Macrolides		
	-Erythromycine -Tylosine		
Lincosanides			
-Clindamycine -Lincomycine			

	Phénicoles -Chloramphénicol Tétracyclines -Chlorotétracycline -Tétracycline Triméthoprim Polypeptides -Bacitracine -Néomycine	Stimulants cardiaques	-Digoxine
		Stimulants système nerveux centrale	-Caféine

1.3.5.3. Contamination environnementale :

La présence de résidus médicamenteux dans les milieux aquatiques a été détectée dans les années 1980 et a conduit les scientifiques à s’interroger sur les conséquences sur l’environnement et la santé humaine de ces polluants [32].

La contamination de l'environnement par les médicaments vient donc principalement de leur consommation par les humains ou par les animaux. Les gens qui consomment des médicaments vont en rejeter une portion significative intacte ou transformée à travers l'urine et les selles. Des quantités très significatives de plusieurs médicaments et de leurs métabolites se retrouvent dans les égouts et vont transiter vers les stations d'épuration urbaines avant d'être ensuite rejetées dans les cours d'eau environnants [33].

1. Contamination de l’atmosphère :

Les rejets de médicaments dans l'atmosphère concernent un nombre limité de molécules, et essentiellement des anesthésiques volatils de type fluothane qui sont utilisés en milieu hospitalier mais aussi des médicaments, Dans le cas des antibiotiques, les tensions de vapeur et les constantes de Henry sont faibles, ce qui indique qu'ils sont très peu volatiles et peu propices à se diffuser vers l’air à partir des milieux terrestres et aquatiques [34].

2. Contamination des sols :

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers et purins produits dans les étables. Comme les urines et fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, de fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des

substances éliminées par les animaux, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les composants écologiques des sols, notamment sur la microflore. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques [35].

3. Contamination des milieux aquatiques :

La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [36].

De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines, [37].

au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface [38].

Par rapport aux nombreux autres polluants environnementaux (pesticides, métaux lourds, hydrocarbures....), le risque sanitaire redouté est plus particulièrement lié à la spécificité des médicaments qui sont des substances présentant une forte activité biologique à de faibles concentrations. Si certains effets sur la faune et la flore sont aujourd'hui assez bien connus liés aux antibiotiques ; effets perturbateurs endocriniens des hormones et molécules apparentées; génotoxicité de nombreux médicaments anticancéreux...) [39].

1.3.5.4 Sources de contamination par les résidus des médicaments :

Les voies d'entrée des composés pharmaceutiques dans les compartiments environnementaux sont diverses (figure 1.2). Elles peuvent provenir des sources ponctuelles telles que les effluents de station d'épuration, des eaux usées industrielles ou encore de lixiviats de décharge. Elles peuvent aussi provenir de sources diffuses telles que des eaux de ruissellement, le lessivage des sols ou l'infiltration de lixiviats. Cependant, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont la principale source de dispersion de composés pharmaceutiques à usage humain dans l'environnement. En général, les concentrations mesurées dans les effluents de STEP sont de quelques ng/l à quelques µg/l. Dans l'eau de surface, ces concentrations varient entre 10-500 ng/l. Des résidus de ces substances ont été trouvés dans les eaux souterraines et l'eau potable [40].

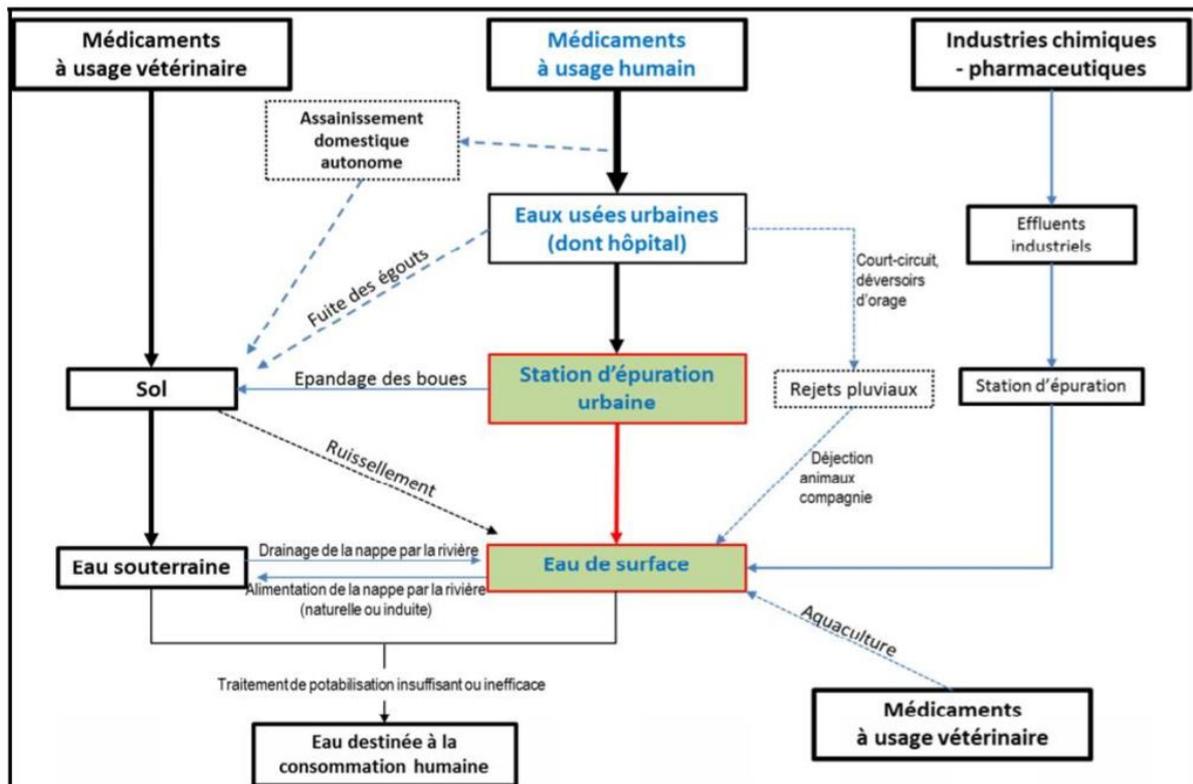


Figure 1.2. Voies d'introduction dans l'environnement des résidus de médicaments (ANSES, 2011).

1.3.5.5. L'origine des effluents liquides pharmaceutiques:

a. Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet: après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les oestrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % [41]

b. Les rejets des établissements de soins :

Ces établissements sont très intéressants du fait de la concentration de malades, d'où l'utilisation massive de médicaments. Ils constituent un pôle d'étude très instructif où les médicaments utilisés sont très variés. On distingue en particulier les anticancéreux radioactifs, seuls considérés comme déchets à risque et dont l'impact sur l'environnement pourrait être notable si aucune précaution n'était prise. Parmi ces anticancéreux, nous pouvons citer

notamment le radio-isotope 131 de l'iode (I^{131}), très utilisé en thérapie pour l'hyperthyroïdie, la carcinomie thyroïdienne et la tumeur surrénalienne maligne.

Les autres médicaments comme les antibiotiques, les analgésiques, les hormones ou les médicaments cardio-vasculaires ne sont, pour le moment, pas considérés comme des déchets à risque. Nous verrons qu'il en résulte une absence de réglementation pour les médicaments non radioactifs alors que la législation est plus stricte pour les substances radioactives. En outre, la détection et l'évaluation des résidus en sortie d'établissement sont très complexes et ne sont généralement pas réalisées. Par conséquent, alors que les centres de lutte contre le cancer traitent une partie de leurs effluents radioactifs, les hôpitaux "classiques" n'ont recours à aucune épuration [42].

c. Les rejets d'élevages :

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tylosine). Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux...) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacin sur des périodes assez longues, mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules [43].

d. rejets d'origines industrielles :

L'industrie chimique fine :

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits des réactions secondaires et ce malgré les progrès importants réalisés au cours des dernières années pour améliorer les rendements des réactions et utiliser moins de réactifs nocifs. Il n'apparaît aucune information qualitative ou quantitative sur les rejets aqueux qui sont, par ailleurs, contrôlés par les autorités, mais sur des paramètres trop globaux pour déceler les traces de médicaments. Le suivi de leurs rejets de médicaments qui représentent des sources ponctuelles n'est pas effectué systématiquement car il n'est pas considéré comme créant des pollutions significatives et, de plus, l'analyse est difficile [44].

L'industrie pharmaceutique :

L'industrie pharmaceutique peut être une source ponctuelle de contamination des milieux aquatiques bien qu'elle soit soumise au respect des bonnes pratiques de fabrication, des normes ISO 14000 et de la législation sur les Installations Classées pour la Protection de l'Environnement (ICPE). En effet, des rejets peuvent tout de même se produire, soit ponctuellement en raison d'accidents de fabrication, soit de manière plus régulière parce que les techniques d'épuration à un coût économique raisonnable ne permettent pas d'obtenir un rendement de 100% d'élimination. Par exemple, des industries pharmaceutiques sont en partie responsables de la contamination du lac Léman et plusieurs sites de production sont à l'origine de rejets de 45 Kg par jour dans le Rhin. Afin de vérifier et mesurer la pollution induite par ces flux, des études et suivis environnementaux sont effectués par les autorités de plus en plus fréquemment et permettent d'estimer la contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques [44].

1.3.5.6. Caractérisation des effluents :

Les effluents provenant de la fabrication des médicaments ont des caractéristiques particulières suivant la nature du procédé de production. Le plus souvent, les usines pharmaceutiques sont polyvalentes et leurs eaux usées varient en volume et en composition, en fonction du mode de production et des produits finis.

Les données concernant la caractérisation des eaux des usines pharmaceutiques sont rares. Les paramètres de DCO, DBO5, et MES (matières en suspension) sont les principaux paramètres caractérisant un effluent pharmaceutique.

En général le rapport DCO/DBO5 est compris entre 2 et 4, ce qui correspond à un effluent moyennement dégradé. Dans le cas où il excéderait 5, les procédés biologiques habituellement utilisés ne sont pas alors suffisants pour éliminer les polluants au-dessous des limites acceptables. [45]

1.4. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement:

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le $\mu\text{g/l}$ dans diverses matrices environnementales [38].

, incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc. [46]. Les composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement ainsi que leurs d'ordre de grandeur dans les différents compartiments de l'écosystème sont regroupés dans les tableaux 1.2 et 1.3.

Tableau 1.2: Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement [47].

Classe thérapeutique	Produits pharmaceutiques
Antibiotiques	Oflaxacin, , Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacine, Trometoprim, Lincomycin, Azithromycin, Clarithromycin, erythromycin, N4-Acety-Sulfamerthoxazole, Sulfamerthoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin
Antidépresseurs	Mianserin
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptiques	Carbamazépine
Anti inflammatoires/ Analgésiques	Acide acétylsalicylique (Aspirine), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phenazone, Fenoprofen, Paracétamol
Agent de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopamidol, Iopronide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine
Estrogènes et Hormones	17-β-estradiol, 17-α-éthynylestradiol, Diéthylstilbestrol, Estrone, Diéthylstilbestrol acetate
β – Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosémide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

Tableau 1.3: Ordres de grandeurs des concentrations de médicaments dans les différents compartiments [48].

Dans les urines	1 mg/l
Dans les eaux résiduaires (entrée STEP)	10 µg/l, soit 1 mg/100 l
Dans les eaux épurées (sortie station épuration)	1 µg/l, soit 1 mg/m ³
Dans les eaux superficielles (rivières, lacs, ...)	10 à 100 ng/l, soit 1 mg pour 10 à 100 m ³
Dans les eaux de consommation	1 ng/l, soit 1 mg pour 1 000 m ³

Les anticancéreux :

Les médicaments anticancéreux se retrouvent de façon sporadique dans les effluents des STEP via les eaux d'égouts domestiques car leur demi-vie d'élimination corporelle est assez longue. Un des problèmes à résoudre est qu'ils ne semblent pas bien éliminés par les stations d'épuration. Ces médicaments sont, de plus, très persistants dans l'environnement car très peu biodégradables [49].

Les antibiotiques :

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes.

La présence de traces de résidus d'antibiotiques dans les eaux est une réalité. Des antibiotiques ont été détectés dans les effluents d'élevage industriel ce qui n'est pas surprenant car on peut trouver jusqu'à plusieurs mg de tétracyclines par gramme de lisier [50].

Les hormones :

Les concentrations en estrogènes sont plus élevées dans les effluents domestiques que dans les effluents industriels [51]. Les stéroïdes sont facilement adsorbés sur les sédiments et peuvent, comme de nombreux composés non polaires, s'accumuler dans les organismes des poissons ou d'autres organismes du milieu aquatique ou dans les boues des stations d'épuration [38]. Des composés comme le 17β -estradiol, le 17α -estradiol, l'estrone, le 17α -éthynylestradiol sont présents dans les effluents des STEP [52].

Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) :

Les taux de destruction dans les stations d'épuration d'eaux usées varient de 26 % à 92 % respectivement pour le diclofénac et l'ibuprofène d'après leurs mesures en amont et en aval mais ces taux peuvent varier fortement d'une station d'épuration à l'autre [53] et aussi en fonction de l'âge des boues activées [54], ce qui ne facilite pas l'évaluation des risques. Le diclofénac est assez mal éliminé, avec des taux variables de 17 à 70 % dans les stations d'épuration, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface [55].

Les β -bloquants :

La plupart des bêta-bloquants comme le propranolol sont retrouvés dans les effluents des STEP sur le continent européen [56] et américain [57] voire dans les eaux de surface. Vieno et

al. (2006) indiquent des concentrations dans les effluents de trois STEP en Finlande de 910 à 1070 ng/L pour le métoprolol et de 40 à 440 ng/L pour l'aténolol.

1.5. Les impacts des résidus pharmaceutiques :

Sur l'environnement [58] :

La pollution de l'environnement par les antibiotiques est un problème mondial; ces substances possèdent généralement une activité biologique et une persistance élevées, ce qui détermine les risques écologiques potentiels inévitables pour l'environnement. En particulier, avec le développement rapide de l'élevage moderne, la menace que représentent les antibiotiques pour l'écosystème et la santé humaine augmente. Les antibiotiques ont un effet direct sur l'environnement en perturbant l'équilibre de l'écosystème. Les bactéries naturelles exposées à des antibiotiques résiduels pourraient modifier leur information génétique en développant une plus grande résistance aux antibiotiques et en produisant des souches multirésistantes de micro-organismes. En raison de leur nature antibactérienne, les résidus d'antibiotiques ou les eaux contaminées ne peuvent être éliminés efficacement par les méthodes biologiques traditionnelles.

Sur la santé humaine

Bien que présents en faibles concentrations, certains résidus pharmaceutiques traversent les traitements d'eau potable et se retrouvent ainsi dans les eaux de boisson. Le risque pour l'homme d'être exposé à ces substances, via sa consommation d'eau, est donc avéré. Il est d'autant plus important de le prendre en compte, que l'homme se trouve exposé, non seulement via sa consommation d'eau du robinet, mais aussi via les contacts corporels lors de baignade (hygiène quotidienne), ou encore, via l'ingestion de produits végétaux cultivés avec des eaux contaminées. Ce risque pourrait également s'accroître sous l'effet de la pression exercée sur la ressource en eau. Cette pression risque d'aboutir, à plus ou moins long terme, à une réutilisation maximale de l'eau, diminuant ainsi les intervalles de temps et d'espace, entre les eaux usées contaminées et les eaux brutes utilisées pour la production d'eau potable [59,60].

Chapitre II

Chapitre II,

Traitement des eaux usées,

Traitement des eaux usées

contaminées par les produits pharmaceutiques

contaminées par les produits pharmaceutiques

2.1. Introduction

Afin de protéger l'environnement aquatique, le traitement des eaux usées urbaines, industrielles et agricoles est indispensable. En matière de traitement des polluants organiques dans les eaux, il n'existe pas de procédé universel permettant d'obtenir une minéralisation complète et systématique de la matière organique. Si les industriels possèdent à l'heure actuelle une assez large panoplie de procédés, plusieurs paramètres sont à prendre en considération afin de développer le traitement le plus adapté pour l'eau à traiter. La nature du polluant organique est un paramètre majeur, puisque sa toxicité et la force de son caractère récalcitrant orienteront nécessairement l'utilisateur vers un type de traitement particulier. En effet, si les procédés biologiques «classiques» utilisant des boues activées sont réputés pour être les plus intéressants économiquement, ils deviennent inefficaces en présence de composés bio-réfractaires et toxiques pour les microorganismes [61, 62]. Il existe donc de nombreuses autres alternatives dont les paramètres économiques et bien sûr les objectifs, les réactifs et les conditions opératoires vont varier. Dans cette partie, nous ferons un rapide tour d'horizon des principales techniques utilisées à l'heure actuelle afin d'en tirer les avantages et les inconvénients majeurs. Nous nous attarderons tout particulièrement sur les procédés électrochimiques pour le traitement des eaux.

2.2. Traitement des effluents contaminés:

2.2.1. Procédés classiques:

2.2.1.1. Traitement biologique: Les procédés d'épuration par voie biologique sont couramment utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [63,64] car moins coûteux et aisés à mettre en place. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très 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 procédés de purification conventionnels. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport $DCO/DBO_5 < 3$, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 [65]. Le rapport DCO/DBO_5 , appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dérivabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. Les procédés, basés sur l'activité bactérienne dégradant les composés organiques, sont classés en deux groupes selon le genre de bactéries présent dans l'eau :

- Les procédés aérobies nécessitant la présence d'oxygène,

- Les procédés anaérobies se développant en absence d'oxygène.

Le traitement le plus utilisé pour diminuer la fraction biodégradable de la demande chimique en oxygène est le système à boues activées classique. Les inconvénients de cette technique sont [66]:

- ✓ Des polluants moins concentrés, mais dangereux même en faible quantité, sont peu ou pas éliminés par ce traitement comme les hormones, les pesticides, les fongicides et les herbicides qui entraînent la mort des microorganismes ;

- ✓ Production de grandes quantités de boues à retraiter. Le couplage de réacteurs à membranes avec la boue activée offre une vraie synergie et peut minimiser les inconvénients présents dans les systèmes classiques de boues activées. Sa caractéristique la plus importante est la sécurité par rapport à la présence de composés toxiques dans l'eau à épurer et la rétention de biomasse offerte par la barrière membranaire.

2.2.1.2. Procédés physiques et physico-chimiques :

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

a. L'adsorption :

L'adsorption est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [67-61]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [66].

b. Filtration membranaire:

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. 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 [61].

c. 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) [68]. 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.

2.2.2. Procédés avancés:

Traitement électrochimique:

Les traitements électrochimiques sont de plus en plus développés dans les domaines des technologies environnementales. Ils sont reconnus pour leur efficacité de traitement et d'assainissement des eaux. Les techniques électrolytiques se caractérisent par un aspect non polluant et une facilité d'automatisation et constituent l'une des méthodes visant à réduire l'emploi de réactifs. En fait, les techniques électrochimiques sont de plus en plus sollicitées parce que les techniques biologiques sont parfois limitées pour traiter différents composés plus réfractaires ou bio-résistants [69]. Une alternative intéressante à ces procédés, consiste à former in situ un agent coagulant qui permettrait d'éliminer l'ajout de produit chimique tout en agissant directement sur l'eau brute, même si celle-ci est fortement chargée. La technique qui présente ces deux avantages se nomme l'**électrocoagulation (EC)** [70].

1. Définition de l'électrocoagulation:

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. En effet, l'électrocoagulation est un procédé électrochimique complexe qui met à profit un éventail de phénomènes physiques et chimiques

pour entraîner l'abatement des polluants disséminés dans l'effluent. Ce procédé s'opère à l'aide d'électrodes (anodes et cathodes), lesquelles sont plongées dans le milieu aqueux [71],

2. Historique de l'électrocoagulation (EC) :

L'électrocoagulation (EC) est une technique de traitement développée avant le 20^{ème} siècle. Un pilot a été construit à Londres en 1889 pour traiter de l'eau de mer par électrolyse. Une demande de licence a été déposée par A.E. Dietrich en 1906 pour le traitement des eaux usées de manufactures.

En 1909, Harries reçut une licence des USA pour le traitement des eaux usées par des électrodes de fer et d'aluminium [72].

En 1912, deux autres stations de traitement des eaux usées furent construites sur ce principe, aux Etats-Unis. Cependant leur fonctionnement fut stoppé quelques années plus tard (1930) en raison du cout qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique [73].

En 1940, Matteson et al décrivait un "coagulateur électronique " qui consistait à faire dissoudre une anode en aluminium pour ensuite former avec hydroxydes produits à la cathode, des hydroxydes d'aluminium qui flocculent et coagulent en entraînant les matières en suspensions et purifient l'eau. Un procédé similaire a été développé en Grand Bretagne pour traiter les eaux de rivière par des électrodes de fer [72].

En 1946, Stuart étudia plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico- chimique et le procédé électrochimique, il observa que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique.

Bollina (1947), se Base sur les résultats de Stuart et réalisa une comparaison économique des deux procédés [73].

L'EC a été utilisée pendant toutes ces années sans véritablement connaître un succès et sans qu'elle ne soit acceptée par les populations et les industriels. Cependant, ces dernières années, on constate un regain d'intérêt, et son utilisation s'est accrue et bon nombre d'industriels font appel à elle pour le traitement de leur effluent. La technologie a été optimisée pour minimiser la consommation énergétique et pour augmenter l'efficacité du traitement. Son efficacité a été démontrée sur divers polluants. Il est efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pd , Cd Cr et As ; les métaux tels que Mn , Cu , Zn , Ni , Al , Fe , Sn , Mg , Se , Mo , Ca et Pt ; également des anions tels que CN^- , PO_4^{3-} , SO_4^{2-} , NO_3^- , F^- , Cl^- ; les non métaux tels que le phosphore et des composés organique , Hydrocarbures totales de pétrole, toluène ,

Benzène et Xylène, Méthyle tert-butyle éther, DBO , MES , Minéraux colorants organique , huiles et graisses tout des effluents industrielles variés [72].

L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants;

- DCO: Demande chimique en oxygène
- DBO; demande biologique en oxygène
- COT: carbone organique totale
- MES: Matières en suspensions
- TDS: Taux de solides dissous
- TAC: Taux alcalimétrique complet
- Les métaux lourds
- ABS: coloration liée à l'absorbance de l'effluent [74].

3. Principe de l'électrocoagulation:

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. il s'agit d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrode (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ ,des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}) susceptibles de former un coagulant en solution et de provoquer une coagulation- floculation des polluants qu'on souhaite éliminer.

La figure (1.2) présente le principe du procédé d'électrocoagulation avec les électrodes d'aluminium. Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différent configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaque, de fil, de tige ou tube. Les électrodes planes offrent un montage et une facilité de nettoyage faciles surtout lorsque la dimension du réacteur atteint une certaine taille.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium. L'EC consomme l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrificielle [75].

Au cours du traitement, plusieurs processus électrochimiques, physicochimiques et chimique peuvent être observés:

- L'électrophorèse (déplacement de particules chargées sous l'effet du champ électrique):
- La réduction cathodique et chimique des composées organique et inorganique ainsi que la formation de dépôts métalliques à la cathode;

- Les interactions chimiques entre les ions Fe^{2+} ou (Al^{3+}) générés par dissolution anodique, et les anions présents dans les eaux usées (sulfures, phosphates, etc.), lesquelles entraînent la formation de composés insolubles;
- La flottation de particules solides et d'impuretés dissoutes dues à la présence de bulles de gaz d'hydrogène (H_2) générées à la cathode;
- L'adsorption des polluants à la surface des hydroxydes ferreux (ou des hydroxydes d'aluminium), les quels possèdent une forte capacité d'adsorption [76].

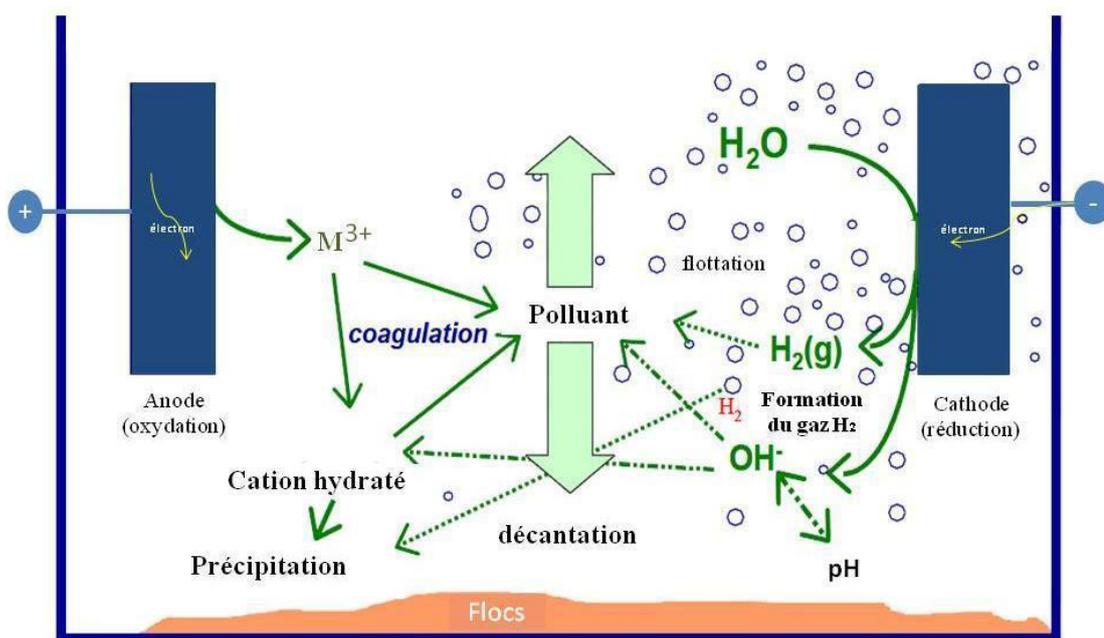


Figure 1.2 : schéma du principe de l'électrocoagulation [77].

4. Théorie de l'EC

La théorie de l'EC a été discutée par nombreux auteurs. Il est généralement admis que le processus d'EC comporte trois étapes successives:

- a) Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- b) Déstabilisation des contaminants, suspension de particules et rupture d'émulsions.
- c) Agrégation des phases déstabilisées pour former des flocs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, la suspension de particules et la rupture des émulsions ont été décrites en grandes étapes et peuvent être résumés comme suit:

- Compression de la double couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions des ions générés par la dissolution de l'électrode sacrificielle, due au passage du courant à travers la solution.
- Neutralisation de la charge des espèces ioniques présentes dans le rejet aqueux.

- Formation du floc : le floc formé crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux [78].

5. Mise en œuvre du procédé :

Plusieurs technologies d'EC existent. Les cellules électrochimiques peuvent être montées en série ou en parallèle seules ou associées à d'autres types de procédés tels que les méthodes biologiques, les filtres, des décanteurs ou d'autres méthodes physiques de traitement.

On distingue trois modes de connexion électrique:

- Le mode mono polaire en série;
- Le mode bipolaire en série;
- Le mode mono polaire en parallèle.

Les différences entre ces trois modes se trouvent dans la connexion entre les électrodes qui entraîne une différence des expressions des tensions et des intensités de courant dans les cellules

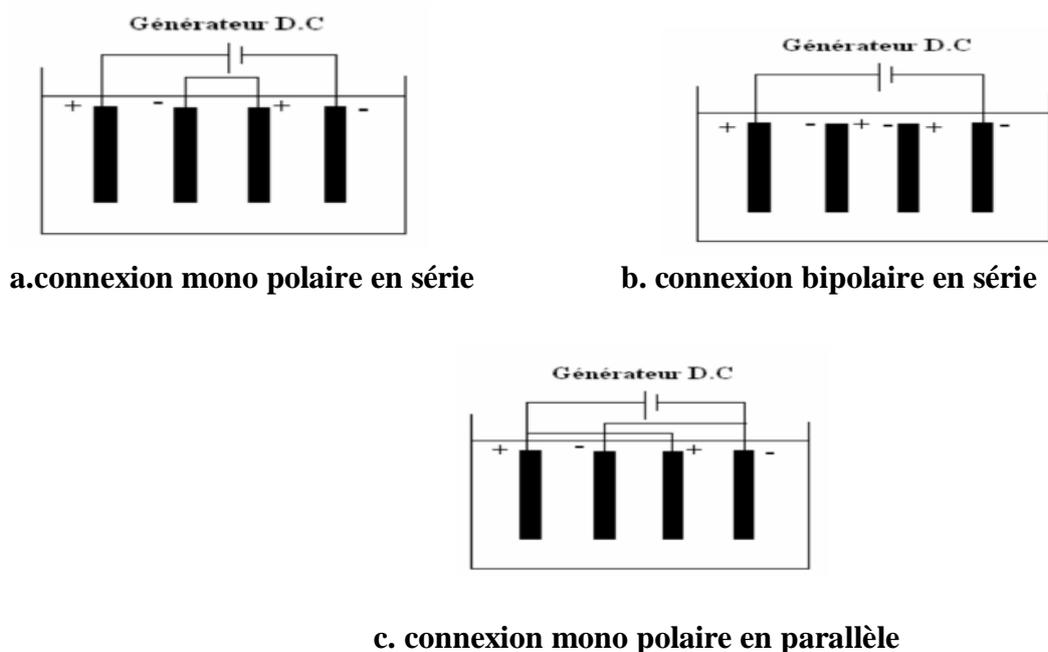


Figure 2.2: différents types de connexions entre les électrodes

Si on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexions, on constate que, pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent.

En mode en série l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes) pour travailler en mode parallèle, il faudrait disposer d'un générateur permettant de

délivrer un courant élevé, sous une faible tension alors qu'en mode en série, il faudrait un générateur permettant d'imposer des intensités relativement faibles et des tensions plus élevées. D'où, il est judicieux de travailler en mode bipolaire en série car celui-ci nécessite le branchement que de deux (quel que soit le nombre d'électrodes), il en résulte donc une moindre consommation d'énergie [79].

6. Types d'électrodes :

Deux types d'électrodes peuvent être utilisés dans le traitement des eaux par électrocoagulation: des électrodes de fer (acier doux) et des électrodes d'aluminium. Dans les deux cas, les matériaux utilisés peuvent être de qualité secondaire, ce qui diminue les couts d'achat d'équipement. Ces matériaux sont choisis parce qu'ils permettant la production importante d'hydroxydes lors de l'imposition du courant, ce qui favorise la coagulation. L'anode soluble est donc composée d'un métal qui se dissous facilement sous le passage du courant, comme c'est le cas du fer ou de l'aluminium. De son coté, la cathode peut être également constituée de fer ou d'aluminium ou encore d'un autre métal. Lors de l'électrolyse, il n'ya pas de décomposition de la cathode induit par le courant électrique puisque le potentiel appliqué n'est pas excessif. [80].

7. Aspect mécanistique

Dans un réacteur d'EC simple (figure 3.2) composé d'une anode (fer ou aluminium) et d'une cathode, l'application d'un potentiel à partir d'une source d'alimentation externe entraine une oxydation au niveau de l'anode, alors que la cathode subit une réduction. Le courant électrique appliqué peut causer la dissolution des plaques du métal contenant le fer ou l'aluminium dans l'eau usée. Cette dissolution anodique produit des espèces cationique: des ions ferreux (Fe^{2+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) qui réagissent immédiatement avec les ions hydroxydes (OH^-) présentent en solution pour produire $Al(OH)_3$ ou $Fe(OH)_2$. Les principales réactions en solution qui se produisent, en utilisant une électrode d'aluminium, à l'anode sont les suivant [81].

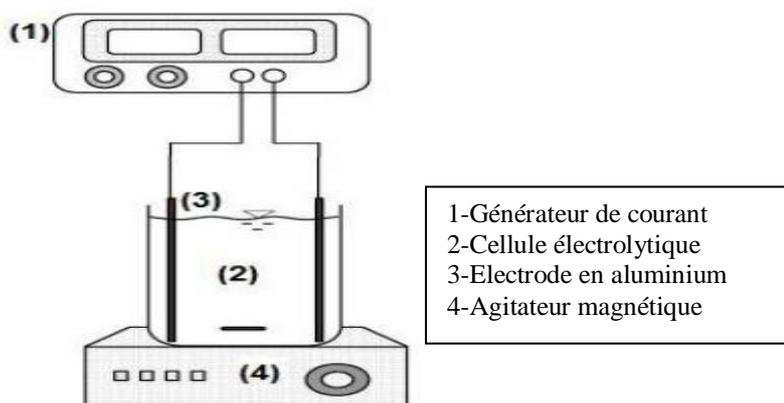
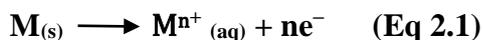


Figure 2.3: cellule d'électrocoagulation [82].

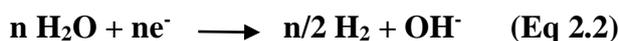
Les principales réactions mises en jeu pour des électrodes en métal soumises à un courant continu sont les suivantes [83]:

A l'anode : lieu d'oxydation, le métal va passer de l'état solide à l'état ionique selon la réaction



M : Matériel de l'anode n : Nombre d'électrons mis en jeu (oxydation / réduction)

A la cathode: l'eau est réduite suivant la réaction :



Les ions métalliques libérés à l'anode, se complexent aux ions hydroxydes libérés par l'électrolyse de l'eau et génèrent des hydroxydes de métal, selon la réaction suivante :



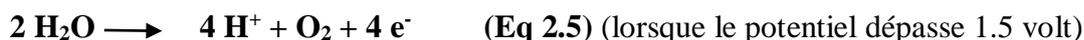
Les cations métalliques issus de la solubilisation de l'anode, forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Ces complexes jouent le rôle de coagulant. Ils s'adsorbent sur les particules et annulent ainsi les charges colloïdales ce qui conduit à les déstabiliser. Ce rôle est similaire à celui des coagulants chimiques dans les traitements chimiques classiques. La différence réside donc dans la source des réactifs qui est chimique pour les procédés classiques et électrochimiques pour l'électrocoagulation.

✚ Electrodes en aluminium:

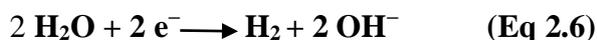
✓ A l'anode:



Catonné précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau:



A la cathode, la principale réaction conduit à la réduction de l'eau suivant l'équation :



Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques. On peut distinguer:

On trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques [84]:

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

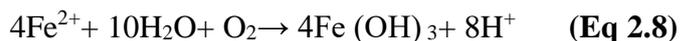
✚ Electrodes en fer :

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+} .

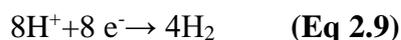
Dans le processus électrolytique le fer est oxydé en hydroxyde de fer, $\text{Fe}(\text{OH})_n$, où n est 2 ou 3. Deux mécanismes ont été proposés pour la formation de $\text{Fe}(\text{OH})_n$ [85] :

✚ Mécanisme 1

- Anode:



- Cathode:



-Réaction globale

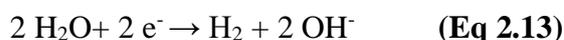


✚ Mécanisme 2 :

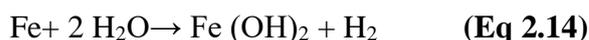
- Anode:



- 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 [86]: $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$, $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de floccs facilement éliminables. [87].

Au voisinage de la cathode, la réduction de l'eau provoque la formation de gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, dont le diamètre est estimé à environ 10 à 100 μm , et qui contribuent à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant-polluant) et favorisent leur flottation [88].

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours s'intéressent peu aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu [87].

8. Les principales lois d'électrolyse:

8.1. Loi de faraday

L'électrolyse est la conversion de l'énergie électrique en énergie chimique dans le but de convertir des substances par oxydation ou réduction afin que les produits soient formés comme des éléments ou des composés appropriés. Michal Faraday a été le premier, en 1832 à déterminer la relation entre la charge traversant le système et la quantité de substance oxydée ou réduite à une électrode.

La loi quantitative de faraday (1855) est ordinairement utilisée pour calculer la quantité de matériel d'une électrode par électrolyse. Cette loi montre que la quantité d'ion métallique dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis.

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont [89 ,90] :

- 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 :

$$m = \frac{ItM}{nf} \quad (\text{Eq 2.15})$$

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 ($96500 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$).

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

8.2. Rendement faradique et rendement énergétique

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

$$R_{\text{anode}} = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{thé}}} \cdot 100 \quad (\text{Eq 2.16})$$

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_2 : la masse de l'anode après l'essai d'électrocoagulation.

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

8.3. Energie consommée :

La consommation d'énergie dans le procédé d'électrocoagulation est calculée par l'équation suivante [31 ,32] :

$$E = \frac{IUt_{EC}}{V} \quad (\text{Eq 2.17})$$

Avec :

E : énergie consommée (KWh/m³)

U : tension d'électrolyse (volt)

I : intensité de courant (A)

t_{EC} : temps d'électrolyse(h)

V : volume de l'eau traitée (m³)

9. Techniques de séparation des particules solides des eaux traitées par le procédé d'électrocoagulation :

Après coagulation et floculation, l'effluent traité doit subir une étape de séparation des solides (agrégats et floes) avant le rejet subséquent dans un milieu récepteur. Il existe plusieurs techniques de séparation des solides dont, la filtration, la centrifugation, la flottation et la décantation. Le procédé d'électrocoagulation, de par ses caractéristiques et conditions opératoires, peut induire naturellement deux de ces techniques: la flottation et la décantation. Elles sont d'ailleurs sollicitées dans la majorité des procédés d'électrocoagulation conçus à ce jour [93].

10. Les principaux facteurs influençant le processus d'électrocoagulation :

Les paramètres qui peuvent influencer le procédé d'électrocoagulation sont :

10.1. Effet de la conductivité de la solution :

La conductivité de la solution touche l'efficacité du courant, la tension et la consommation de l'énergie électrique dans une cellule électrolytique [92 ,93]. La conductivité du milieu doit être assez élevée pour assurer un bon transfert ionique dans l'effluent à traiter. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est trop forte, ce qui oblige à appliquer une tension très élevée pour faire passer le courant. Dans ce cas, et pour éviter des coûts de traitement élevés, l'utilisation d'un électrolyte est nécessaire pour améliorer la conductivité électrique. Le NaCl est le sel le plus souvent utilisé parce que d'une part, il est non toxique et, d'autre part, son coût est relativement faible [94]. De plus, une augmentation de la conductivité de la solution en utilisant le NaCl a d'autres avantages, les ions chlorures évitent le phénomène de l'inhibition par la déposition du magnésium et de calcium à la surface de l'électrode [95].

10.2. Intensité du courant :

L'intensité du courant imposée au système est un paramètre déterminant l'efficacité de la technique à éliminer les polluants des eaux usées. 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. L'efficacité du courant pour la dissolution d'une électrode d'aluminium par exemple a été calculée en utilisant la loi de Faraday [90].

10.3. Le pH:

Le pH détermine l'état du métal dans l'eau à traiter et conditionne à cet effet le rendement du processus. La performance du traitement dépend de la nature des polluants avec une meilleure élimination des polluants trouvés près de pH de 7. La consommation d'énergie est cependant plus élevée à pH neutre en raison de la variation de la conductivité. Lorsque la conductivité est élevée, l'effet du pH n'est pas significatif [96].

La figure (2.5) représente le diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH. A partir de ce diagramme, on remarque que :

- A $\text{pH} < 3$, l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($\text{pH} > 6$).
- La forme ionique $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présents) vers un $\text{pH}=5$.
- Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ avec un maximum de 95 % vers $\text{pH}=6,5$. Il existe également les cations $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$.
- L'ion $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 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 $\text{Al}(\text{OH})_3$ et de $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$.
- En milieu alcalin ($\text{pH} > 11$), on trouve deux complexes anioniques $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ et $\text{Al}(\text{OH})_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $\text{pH} > 12$.

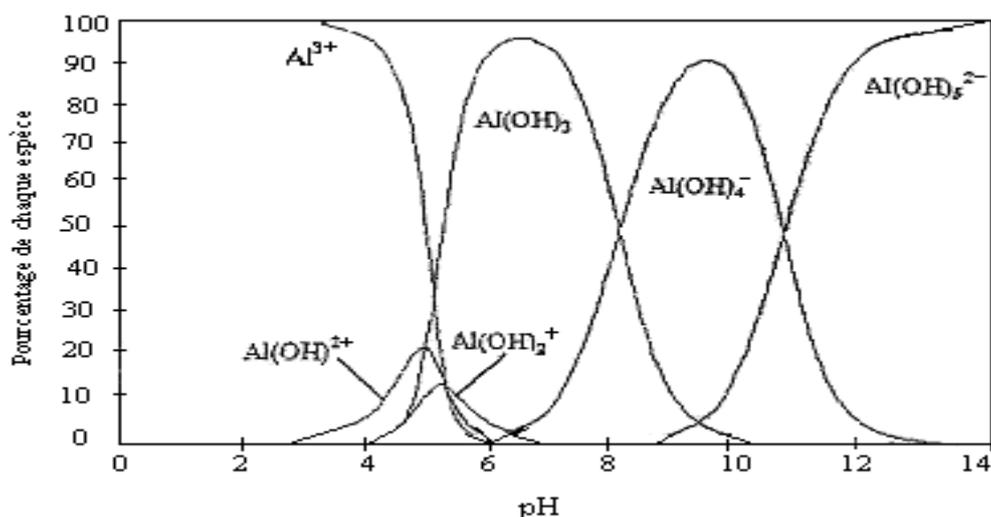


Figure 2.4 : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH [97].

De même que l'aluminium les ions ferriques produits par oxydation électrochimique d'électrode de fer peuvent former des espèces monomériques tel que $\{Fe(\text{OH})^{2+}, Fe(\text{OH})_2^+, Fe(\text{OH})_6^{3+}, Fe(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}^{2+}, Fe(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}_2^+, Fe(\text{OH})_3 \text{ et } Fe(\text{OH})_4^-\}$ et des espèces polymériques $\{Fe_2(\text{H}_2\text{O})_8\text{OH}_2^{4+}, Fe_2(\text{H}_2\text{O})_6\text{OH}_4^{2+}\}$ selon le pH du milieu aqueux dans le procédé de l'EC. Les complexes (c.-à-d. produits d'hydrolyse) ont une tendance prononcée pour polymériser à pH 3.5-7.0. Dans des conditions très acides ($\text{pH} < 2.0$), $Fe(\text{OH})_6^{3+}$ reste en solution, mais comme le pH ou la concentration de coagulant augmente, l'hydrolyse du fer se produit pour former $Fe(\text{OH})_{3(s)}$.

Pour baix a déterminé, à l'aide d'un diagramme potentiel- pH du fer (Figure 2.6) pour une concentration en fer dissout de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$, le domaine de stabilité d'espèces générées par les

réactions électrochimique entre les métaux et l'eau. Pourbaix a supposé que, dans l'eau, les espèces prédominantes issues du fer ($Fe_{(s)}$) sont : $Fe^{2+}_{(aq)}$, $Fe^{3+}_{(aq)}$, $Fe(OH)_{3(aq)}$.

D'après ce diagramme, on distingue trois zones :

- la zone de stabilité thermodynamique du métal dite d'immunité ;
- la zone de corrosion où il y a une attaque du métal avec formation d'ions (libres ou complexes);
- la zone de passivation où la surface du métal se recouvre d'une couche d'hydroxydes de fer en absence d'agitation.

Les ions $Fe^{2+}_{(aq)}$ et $Fe^{3+}_{(aq)}$ n'existent qu'à *pH* acide. A *pH* basique, ils s'hydrolysent pour former les hydroxydes de fer $Fe(OH)_{2(s)}$, $Fe(OH)_{3(s)}$ insolubles (constante de solubilité à 20°C : $K_{S(Fe(OH)_{2(s)}}) \approx 1,6 \cdot 10^{-14}$ et $K_{S(Fe(OH)_{3(s)}}) \approx 10^{-36}$).

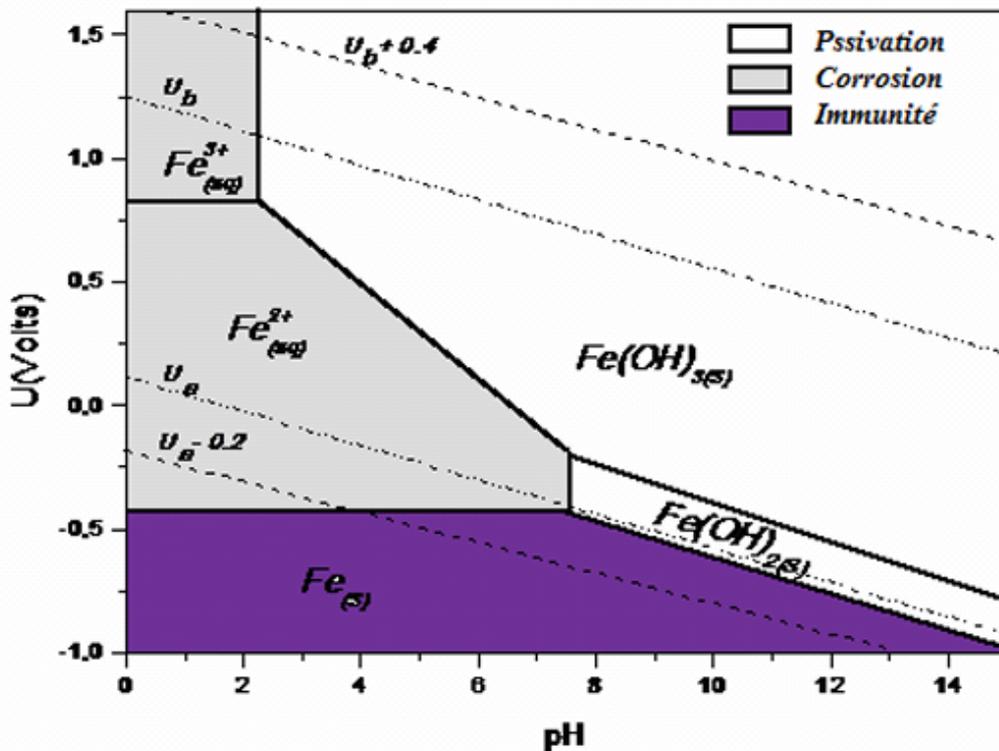


Figure 2.5 : Diagramme potentiel-pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ [98].

10.4. Influence du 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. Ait Ounissa et al. [89]. 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 [89] rapporte un taux d'élimination de 98% de la tétracycline en solution au bout de 12 min de traitement.

10.5. Nature des électrodes :

Dans chaque nouvelle technologie, les matériaux jouent un rôle important [100]. Les électrodes constituent le cœur d'une installation de traitement électrochimique et le choix approprié du ou des matériaux les constituant est très important [100].

10.6. Influence de l'écart 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 [100] 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.

10.7. Température :

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 métallique. Etant donné que, les valeurs des potentiels standards de réduction et les constantes de solubilité sont établies à 25°C, la plupart des chercheurs préfèrent maintenir la température de leur unité d'électrocoagulation à température oscillant de 20 à 25°C [101]

11. Utilisation de l'électrocoagulation:

- ✓ L'EC a été largement appliquée avec succès par différents auteurs pour le traitement d'effluent de natures diverses, et notamment en Algérie. Ainsi, (mammeri N. et al) ont étudié l'élimination des ions fluorures dans les eaux du sud Algérien par

électrocoagulation (type bipolaire) en utilisant des électrodes en aluminium, ils sont arrivés à diminuer la concentration en fluorures de 6.0 mg/l à moins de 0.8 mg/l avec un taux d'élimination de fluor est de 90%.

- ✓ L'EC à été utilisée pour l'élimination des nitrates et des phosphates retrouvés dans les eaux de surfaces, surtout dans les zones ou l'agriculture est la principale industrie, ces eaux sont responsables d'un problème majeur qui est le phénomène de l'eutrophisation.
- ✓ Le traitement de l'eau polluée par les rejets d'une industrie de raffinage mécanique et chimique , caractérisée par une teneur élevée en matières en suspensions, une DCO supérieure à 500 mg/l une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/l, a permis d'atteindre 99% d'élimination du cuivre et 75% de DCO en utilisant des électrodes en fer et en aluminium respectivement.
- ✓ L procédé d'EC a été utilisé pour le traitement des solution colorées telles que le bleu de méthylène et jaune éosine.
- ✓ Des chercheurs thaïlandais ont isolé des produits naturels à partir des plantes par EC: celle-ci donne des résultats meilleurs que, l'extraction par solvants ou des solvants organiques toxique utilisés en grandes quantités et qui peuvent engendrer éventuellement d'autres contaminations/
- ✓ M . Kobyta et al ont traité par EC des rejets d'usine du traitement des pommes de terre très chargés en composés organique incluant des carbohydrates, de l'amidon , des protéines, des vitamines, des pectines et des sucres qui sont responsables d'une grande partie de la charge caractériser par la DCO, DBO et de matière en suspension.
- ✓ Les résultats obtenus suite à l'élimination de la lignine et du phénol des effluents de papeteries par EC ont prouvé que celle-ci peut être une alternative efficace pour le traitement de ce genre d'effluent.
- ✓ Hosny (1996) a démontré que l'ajout de NaCl à une émulsion (huile/eau) diminue la consommation d'énergie pendant le processus d'électro flottation par une augmentation de la conductivité de la solution à traiter.
- ✓ Aoudj A.et al martinez-huil C.A. et al. Ont appliqué le procédé d'EC pour le traitement des eaux usées contenant des colorants textiles industrielles.
- ✓ Essadki AH, Gourich B. et al ont procédé à la comparaison entre les procédés d'électrocoagulation/ flottation et un réacteur agité à la défloration de l'eau potable.

[102]

12. .Avantages du procédé d'électrocoagulation.

- Le procédé est très efficace pour des pollutions dues à des colloïdes très fins. Avec d'autres procédés (coagulation chimique) ces polluants imposent des étapes plus lentes et des quantités de coagulant plus élevées
- Les boues obtenues dans le procédé d'EC sont plus denses et moins hydrophiles. Cela rend la flottation et la décantation plus aisées et diminue le volume des boues. [103]
- L'ajout de substances chimiques n'est pas exigé dans le procédé d'électrocoagulation. Seule l'augmentation de la salinité de l'effluent peut s'avérer nécessaire pour accroître la conductivité électrique de l'effluent [99].
- L'utilisation de l'EC permet de réduire le temps de traitement ; ce procédé permet un grand gain de compacité des installations et une possibilité d'automatisation.
- Le champ électrique entre les électrodes conduit à la destruction de certaines souches de bactéries et cela a été prouvé en utilisant des électrodes en titane [100].
- l'électrocoagulation permet une réduction remarquable de métaux, de MES et une réduction notable de DCO
- coût de fonctionnement souvent plus faible que les stations classiques qui nécessitent l'ajout périodique de réactif [104].
- Concernant l'efficacité épuratoire du traitement, il est à noter qu'il est possible d'éliminer 60 à 80% de la charge polluante. Les odeurs et la couleur de l'effluent peuvent également être éliminées [105], ce qui diminue énormément les besoins de traitements biologiques subséquents qui sont plus lents et coûteux [106].

13. Désavantages d'électrocoagulation:

- Les anodes sacrificielles sont dissoutes en solution à cause de l'oxydation et doivent être remplacées à intervalle régulier.
- La conductivité de la suspension d'eaux usées doit être élevée.
- L'électricité peut ne pas être facilement disponible et chère dans certaines régions
- L'efficacité de l'unité d'électrocoagulation diminue en raison d'un film d'oxyde imperméable formé sur la cathode. IL est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes à l'aide de solutions acides. La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé [107]

Chapitre III

Chapitre III

Elimination des produits

Elimination des produits

pharmaceutiques par électrocoagulation

pharmaceutiques par électrocoagulation

3.1. Introduction :

Les produits pharmaceutiques jouent un rôle essentiel dans l'amélioration de la qualité de vie des peuples. De grandes quantités de ces produits sont utilisées chaque année par les êtres humains et les vétérinaires pour le traitement de la fièvre, des infections, du stress mental et physique, prévention de la grossesse et aussi stimuler la croissance agricole [108]. Il y a beaucoup des produits pharmaceutiques qui sont particulièrement utilisés pour des problèmes de santé et sont retrouvés dans les eaux usées qui sont en train de devenir contaminants persistants [109] .

Il est à noter que l'industrie des médicaments et les hôpitaux sont les plus importantes sources de la pollution des eaux usées. Ces composés pharmaceutiques sont généralement générés dans différentes opérations par l'industrie pharmaceutique, où un volume d'eau important est nécessaire pour le lavage de l'équipement utilisé [110] .

Les eaux usées hautement contaminées par les produits de processus de fabrication des composés pharmaceutiques contiennent une grande variété de composés toxiques préjudiciable aux semences des plantes, aux nouveau-nés, aux enfants et à la personne adulte [111]. L'existence éventuelle de composés pharmaceutiques dans l'eau consommée par l'homme a deux sources naturelles (a) le processus de production de l'industrie pharmaceutiques, et (b) l'usage courant de produits pharmaceutiques, ce qui se traduit par leur présence dans les eaux usées urbaines et agricole. Ces composés toxiques sont fréquemment détecté dans différents plans d'eau et également dans l'eau potable en raison de leur caractère non biodégradable qui peuvent persister et rester contaminés, entraînant des risques potentiels pour la santé et l'environnement [112]. Cela peut également établir un danger possible pour l'écosystème aqueux, ainsi que les effets sur la vie de l'animal et des êtres humains qui existent à long terme [113] , donc un traitement de ce type de rejet s'avère nécessaire.

En effet, pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques, les principales méthodes de traitement sont les méthodes physico-chimiques et biologiques. Comparativement, la méthode de traitement biologique est rentable mais n'est pas aussi efficace dans les eaux usées pharmaceutiques [114], car les eaux usées générées par l'industrie pharmaceutique ont une odeur sale, une DCO élevée et une faible DBO [114]. Ces propriétés présentent des obstacles pour les méthodes de traitement anaérobie ou aérobie car la présence de leurs composants peut inhiber l'activité des microbes [115]. L'application de la méthode de la boue activée est également effectuée pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques qui est devenue infructueuses et abouti à la libération des eaux usées dans l'écosystème et l'infiltration des ces eaux dans le sol et enfin contaminée les eaux souterraines.

En fait, la méthode de traitement physico-chimique ou biologique unique n'est pas suggérée comme système de traitement combiné, ce n'est pas si efficace à cause de leur propriétés complexes de sorte que les procédés de traitement des eaux usées conventionnels ne peuvent pas éliminer complètement les composés pharmaceutiques actifs [116]. Le tableau (3.1) montre plusieurs avantages et inconvénients des différentes technologies de traitement des eaux usées pharmaceutiques.

Tableau.3.1 : principaux avantages et inconvénients de plusieurs technologies de traitement des eaux usées.

Technologie de traitement	Avantages	Inconvénients	Références
traitement biologique	<ul style="list-style-type: none"> *Une bonne efficacité d'élimination peut être obtenue dans le système, même à des taux de charge élevés et à basse température. *La construction et l'exploitation de ces réacteurs sont relativement simples. * La bioénergie est produite par ce processus sous forme de méthane. 	<ul style="list-style-type: none"> * Les agents pathogènes et les nutriments sont partiellement éliminés, et donc un post-traitement est nécessaire. * Le processus prend beaucoup de temps en raison de la longue période de l'adaptation des espèces biologiques pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques. *Production de sulfure d'hydrogène H₂S. * Un post-traitement des effluents est généralement nécessaire pour détruire les microbes et d'agents pathogènes 	[117, 118, 119]
Processus d'adsorption	<ul style="list-style-type: none"> *Une élimination élevée des contaminants pharmaceutiques est obtenue. * Une faible consommation d'énergie. *un fonctionnement simple. * production de faible quantité de boues. 	<ul style="list-style-type: none"> * Problème de recyclage et la gestion des résidus. 	[120, 121, 122, 123]

<p>Processus d'électrocoagulation</p>	<p>* Peut être traité pour de grands volumes et des charges plus importantes.</p> <p>*Très bonne efficacité d'élimination des ions et des matières colloïdales.</p> <p>*Electroflottation de particules par des bulles d'hydrogène.</p> <p>*Le coût des électrodes est relativement faible.</p> <p>*Il est probable que l'opération se déroule en mode continu.</p> <p>*C'est un processus de traitement rapide.</p>	<p>* L'électrode est dissoute et doit être remplacée.</p> <p>*Production de la boue.</p> <p>*Peut séparer uniquement les contaminants.</p>	<p>[124, 125, 126]</p>
<p>Processus de filtration membranaire</p>	<p>*Une plus grande quantité peut être traitée.</p> <p>*Une Meilleure efficacité d'élimination des sels et des matières organiques.</p> <p>*C'est un processus moyennement rapide.</p>	<p>* Le cout des membranes est relativement élevé.</p> <p>*Des problèmes comme l'encrassement des membranes.</p>	<p>[127, 128, 129]</p>
<p>Les procédés d'oxydations avancées (POA)</p>	<p>* Ils peuvent éliminer efficacement les composés organiques en phase aqueuse malgré la collecte ou le transfert de polluants.</p> <p>*En raison de la réactivité remarquable de $\cdot\text{OH}$, il réagit pratiquement avec presque tous les polluants aqueux.</p>	<p>* Le coût des POA est assez élevé et nécessite $\cdot\text{OH}$ et d'autres réactifs proportionnels à la quantité de contaminants à éliminer.</p> <p>* Certaines techniques nécessitent un prétraitement pour garantir des performances du procédé d'OA qui sont en</p>	<p>[130, 131, 132, 133]</p>

		<p>fait coûteuses et précisément exigeantes.</p> <p>* Il n'est pas rentable d'utiliser les AOP uniquement pour traiter une grande quantité d'eaux usées</p>	
Processus d'ozonation	<p>* Excellente efficacité de l'élimination des produits pharmaceutiques.</p> <p>*Un bon oxydant pour la désinfection et la stérilisation.</p> <p>* Les contaminants organiques peuvent être efficacement éliminés.</p>	*Un emploi restreint dans l'élimination des contaminants pharmaceutiques.	[134, 135, 136]
Processus d'échange d'ions	<p>*Méthode très utile et efficace pour l'adoucissement de l'eau.</p> <p>* Aucune perforation de substances dans l'eau douce.</p> <p>* Les eaux usées traitées produites par le processus d'échange d'ions sont également utilisées dans plusieurs domaines.</p>	<p>* Le niveau d'acidité de l'eau peut être augmenté pour l'entrée des ions sodium dans l'eau adoucie, ce qui peut rendre l'eau peu sûre à utiliser.</p> <p>* Les machines utilisées pour adoucir l'eau doivent être nettoyées pour un niveau de saturation élevé.</p> <p>* Les échangeurs de fer nécessitent un coût opérationnel élevé</p>	[137, 138, 139]

En fait, le processus d'électrocoagulation a été plus efficace pour éliminer les contaminants pharmaceutiques [140].

L'objectif de cette étude est de faire une évaluation systématique de la littérature sur l'élimination des contaminants pharmaceutiques dans les eaux usées par le procédé d'EC. Les contaminants pharmaceutiques trouvés dans une masse d'eau sont désignés et les problèmes de contamination d'eau sont examinés. L'efficacité du processus de l'EC sera discutée pour éliminer les contaminants pharmaceutiques. Ce procédé est affecté par divers paramètres de fonctionnement.

3.2. Caractéristiques des eaux usées pharmaceutiques :

Le tableau (3.2) représente les caractéristiques des eaux usées pharmaceutiques

Tableau. 3.2 : Caractéristiques des eaux usées pharmaceutiques

Types d'eaux usées pharmaceutiques	DCO (mg/l)	N _T (mg/l)	P _T (mg/l)	TDS (mg/l)	pH	Références
Rejets d'antibiotiques	15365±1214	1422±173	1763±36.6	22168±37757	7-8	[141]
	16249±714	1612±353	188±29	29450±1209	7.02	[142]
	15476±1614	1472±453		26450±1732	7.02	[143]
Usine de production d'antibiotiques	10000-43000	-	-	-		[144]
Rejets d'antibiotiques provenant de nettoyage des machines de production	16547±1827	1568±314	-	24899±1758	7.26	[145]
Usine pharmaceutique à base de plantes	5000-80000	135-1250	30-120	-	4,2-4,5	[146]
Usine pharmaceutique de synthèse chimique	40000-60000	800-900	3-6	900-1000	5.5±0.1	[146]
Industrie pharmaceutique de la pénicilline G	12500±1070	1250±25	38±1.9	-	7.5±0.3	[147]

Actuellement, il n'existe pas un système légal de contrôle des contaminants pharmaceutiques dans l'environnement aquatique en raison de leur effet inconnu sur la santé humaine et l'environnement aquatique. En se basant sur la valeur de protection, la directive-

de l'Union européenne a mise à jour tous les quatre ans une liste de substances provenant des produits pharmaceutiques en tant que contaminants possibles [148] .

Il est reconnu que l'ensemble du processus de traitement classique des eaux usées appliqués dans les stations d'épuration (STEP) ne peut pas éliminer la plupart des contaminants des produits pharmaceutiques. Le tableau (3.3) regroupe les différents contaminants pharmaceutiques qui peuvent présentés dans l'entrée et la sortie de diverses stations d'épuration, où tous les contaminants ne peuvent pas être complètement éliminés en succès par les différents systèmes de traitement des eaux usées

Tableau. 3.3 : Substances pharmaceutiques présentées dans les eaux usées avant et après traitement [149]

Type de produit pharmaceutique	Substance détecté	Entrée de la STEP (mg/l)	Sortie de la STEP (mg/l)
Analgésiques et Anti-inflammatoires	Ketoprofen	491	318
	Naproxen	99	108
	Ibuprofen	516	266
	Diclofenac	250	215
	Acetaminophen	10194	2102
Médicaments hypolipidémians	Bezafibrate	23	10
	Clofibrate	72	28
	Gemfibrozil	155	120
Antiépileptiques	Carbamazepine	420	410
Antiacides	Ranitidine	188	135
Antibiotiques	Azithromycin	152	96
	Metronodazole	80	43
	Sulfamethoxazole	590	390
	Trimethoprim	1172	290
β - bloquants	Atenolol	400	395
	Sotalol	185	167
	Propanolol	290	168

Réellement, le procédé de traitement étudié actuellement n'est pas entièrement capable d'éliminer une grande quantité des contaminants présents dans les eaux usées pharmaceutiques, donc il faut plus des systèmes de traitement opérationnels et précis qui sont importants pour diminuer l'impact écologique des déchets et se conformer à une réglementation de plus en plus stricte. Le processus de traitement tertiaire des eaux usées comprend un processus biologique d'élimination de l'azote, la précipitation chimique pour l'élimination du phosphore, l'adsorption sur charbon actif pour l'élimination des

contaminants organiques et inorganiques, la distillation pour l'élimination des composés organiques volatils et l'oxydation avancée pour l'élimination des substances organiques toxiques, par la production de radicaux, principalement le radical hydroxyle, grâce à un processus oxydatif. Tous ces procédés de traitement sont encore à l'étude et seront mis en œuvre à l'échelle, bien qu'ils doivent manquer de mécanismes, de paramètres de fonctionnement, de cinétique de réaction et de conception du réacteur.

3.3. Procédé d'électrocoagulation pour l'élimination des contaminants pharmaceutiques

L'EC est considérée comme un processus étendu d'application en fournissant des résultats satisfaisants pour de nombreux traitements des eaux usées car elle est respectueuse de l'environnement et facile à utiliser [150]. Le coût d'installation et d'exploitation est comparativement moins élevé par rapport aux autres techniques de traitement des eaux usées. Elle représente plusieurs avantages qui sont cités dans le chapitre 2.

3.3.1. Travaux scientifiques réalisés dans l'élimination des contaminants pharmaceutiques par électrocoagulation :

Le procédé d'EC s'est avéré efficace pour le traitement des eaux usées industrielles, ménagères, de restauration et pharmaceutiques.

✚ L'élimination des contaminants des eaux usées pharmaceutiques est de 72% pour la réduction de la DCO et l'amélioration du rapport DBO/DCO de 0,18 à 0,3 avec une électrode en fer ce qui indique l'amélioration de la biodégradabilité [151].

✚ Un travail de grande envergure a été rapporté que pour des eaux usées pharmaceutiques hautement concentrées provenant d'une industrie de fabrication de médicaments avec une valeur DCO de 34 g/l, une DBO de 16 g/l et une couleur de 775 unités Pt-Co à un pH de 6,8 à 7.2 [152]. L'étude expérimentale de l'EC a été réalisée pour le traitement des eaux usées dans un réacteur discontinu agité ayant une capacité de 150 ml avec des paires d'électrodes Al / Al de 25 cm² (acier doux avec acier doux et acier inoxydable avec paires d'acier inoxydable). La densité électrique est de 8 mA .cm² a révélé que la réduction de la DCO était de 24%, 25% et 33% à 25 minutes, 120 minutes et 120 minutes. Les valeurs finales du rapport DBO / DCO étaient respectivement de 0,546, 0,519 et 0,538. L'élimination finale de la couleur était à 235, 325 et 490 unités Pt-Co respectivement.

✚ Les résidus pharmaceutiques dans les eaux usées ont été traités par EC avec une dégradation complète. Il a montré une compétence d'élimination agréable du COT avec une anode en diamant dopé au bore (BDD). L'élimination de presque 100% du COT était possible. Environ 97% de l'élimination du COT a été détectée dans le diclofénac et les eaux usées à pointe de paracétamol par traitement BDD [153].

✚ Le processus d'EC combiné à la photocatalyse a montré l'élimination de la DCO de 86% dans les effluents chimiques de synthèse. L'utilisation de la photocatalyse a amélioré la biodégradabilité des eaux usées [154].

✚ Le procédé d'EC peut également être utilisé comme un prétraitement des eaux usées pharmaceutiques. La combinaison d'un prétraitement par EC avec un réacteur anaérobie à lit fixe (AFFBR) est récemment considérée comme un traitement efficace pour l'élimination du contaminant des eaux usées pharmaceutiques. L'élimination finale de la valeur de DCO est de 23 à 24% et la valeur de DBO est de 35 à 37% en appliquant 4, 8 et 12 mA / cm² en utilisant une cellule Al / Al [155]. L'élimination optimale de la DCO était de 80 % et celle de la DBO de 85 % dans l'AFFBR pour des eaux usées prétraitées par EC qui contiennent à un taux de charge organique de 4,0 kg de DCO par m³ et par jour et avec un temps de rétention de 2 jours. Cette performance peut être due à l'augmentation de la biodégradabilité des produits dans le prétraitement par EC. Ce résultat montre une nouvelle innovation et la future recherche sur le couplage de l'EC et d'autres systèmes de traitement utilisant une petite quantité d'électricité au prétraitement par EC pour réduire la consommation d'énergie là où une période beaucoup plus longue est requise pour le traitement biologique lorsqu'il est utilisé seul.

✚ Selon Nariyan et al, il a été constaté dans l'EC que l'électrode métallique en aluminium est assez efficace pour éliminer l'oxytétracycline chlorhydrate que l'électrode en fer. la densité de courant optimale a été trouvée pour l'électrode en Fe, et Al 20 mA/cm² et leur efficacité d'élimination était respectivement de 93,2% et 87,75% c. La concentration initiale de l'oxytétracycline chlorhydrate (OTC) a été augmentée jusqu'à 200 mg/L et aucun effet notable n'a été constaté sur son élimination [156]. Les figures (3.1) et (3.2) représentent le rendement d'élimination de l'OTC en fonction du temps pour différentes concentrations.

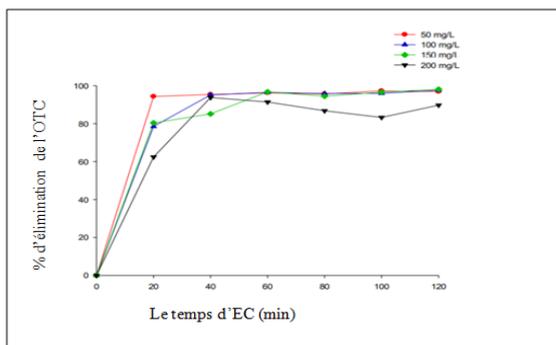


Figure.3.1. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en fer)
 Densité de courant = 20 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

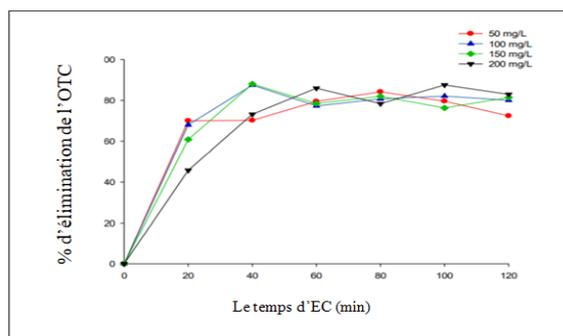


Figure.3.2. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en Al)
 Densité de courant = 20 mA/cm²; [Na₂SO₄] = 10 g/l ; pH = 4,51 ; d= 0,5 cm

✚ Le procédé d'EC a été étudié pour éliminer efficacement les contaminants de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP) à environ 88,57 % dans différentes conditions de travail idéales : distance entre les électrodes de 10 mm, pH de 7,78, temps de réaction de 20 minutes, densité de courant de 12,5 mA/cm², dose d'électrolyte NaCl de 0,07 M et avec 32. 5mg/L de concentration initiale où le résultat prédite était de 90,34%, et donc elle est assez satisfaisante [157]. En conséquence l'énergie électrique et la consommation d'électrodes ont été trouvées à 0,613 kWh/m³ et 66,80 g/m³. Les résultats de l'analyse des échantillons ont révélé que la concentration initiale de CIP des eaux usées hospitalières était de 154 ± 6 g/l est devenu zéro pour l'application ultérieure du processus d'EC, donc l'élimination du CIP par électrocoagulation a également été étudiée en tant que technologie verte [158]. L'étude expérimentale a été réalisée sur la base du RSM-CCD pour évaluer les différents effets des paramètres du processus et leurs relations pour atteindre le rendement maximal, le résultat a été montré dans la figure (3.3). L'efficacité a été de 100% dans les conditions optimales suivantes: pH de 7,5, distance entre les électrodes de 15 mm, temps de réaction de 20 minutes, densité de courant de 15 mA/cm² et avec une concentration initiale de 60 mg/l et une dose d'électrolyte de NaCl 0,07 M. Le coût d'exploitation était également raisonnable pour consommer 0,062 g d'électrode métallique et 0,522 kWh/m³ d'énergie dans chaque opération pour l'élimination du CIP.

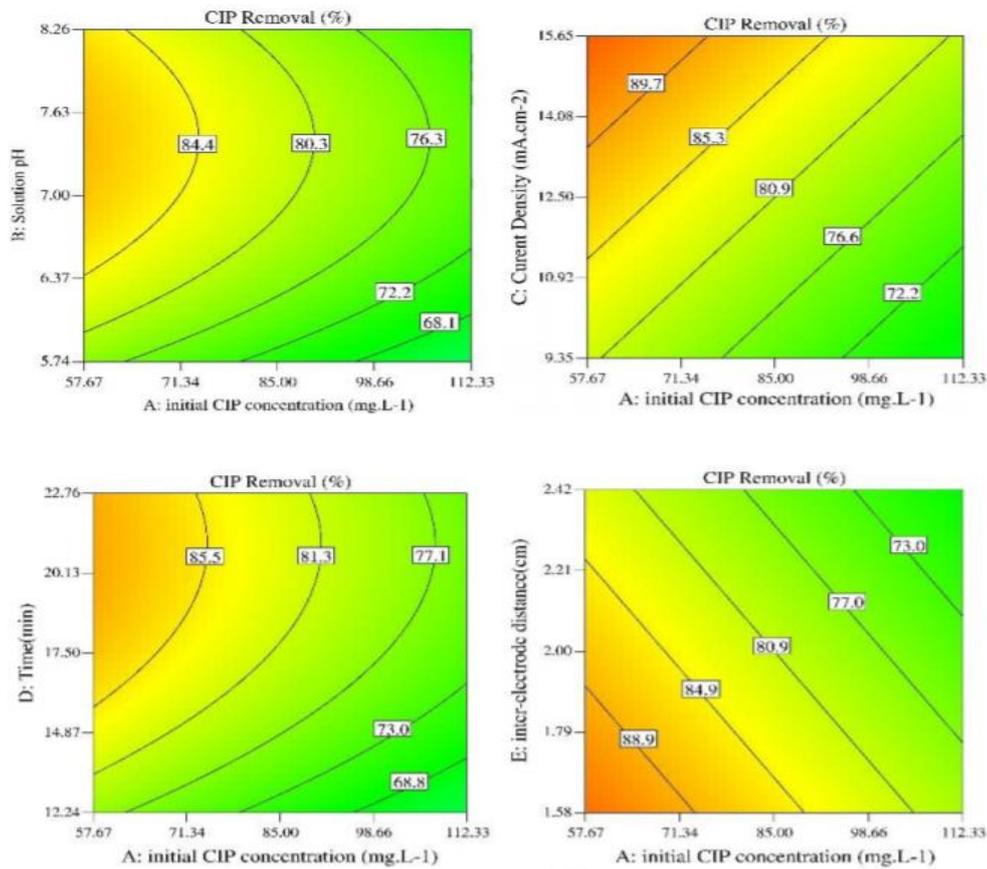


Figure .3.3. Optimisation du processus de l'EC pour l'élimination du CIP [158]

À partir de la figure (3.4), il peut être facilement comprendre que le traitement des eaux usées pharmaceutiques ayurvédiques (APW) par EC a trouvé une élimination maximale de la DCO de 78,88% avec des électrodes en acier inoxydable, l'élimination la plus élevée de la couleur était de 99,88% et une consommation minimale d'énergie était de 27,12 kWh/kg utilisant des électrodes métalliques en aluminium (Singh et al., 2016). Les paramètres de fonctionnement optimaux étaient $j = 99,81 \text{ A/ m}^2$, $C = 1,5 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 6,0$ et $t = 120 \text{ min}$ pour les électrodes en aluminium et $j = 125,5 \text{ A/m}^2$, $C = 1,25 \text{ g/l}$, $\text{pH} = 7,5$ et $t = 120 \text{ min}$ pour électrode en acier inoxydable. Pour des valeurs élevées de densités électriques, il ya plus de formation des ions métalliques puis conduit à la formation des complexes métalliques qui participe à l'adsorption du polluant. Des particules de taille relativement petite sont rassemblées pour formuler de grosses particules sur chaque électrode et à la fin, les grosses particules sont précipitées au fond du réacteur, ce qui améliore les capacités d'élimination soit pour la DCO ou pour la couleur.

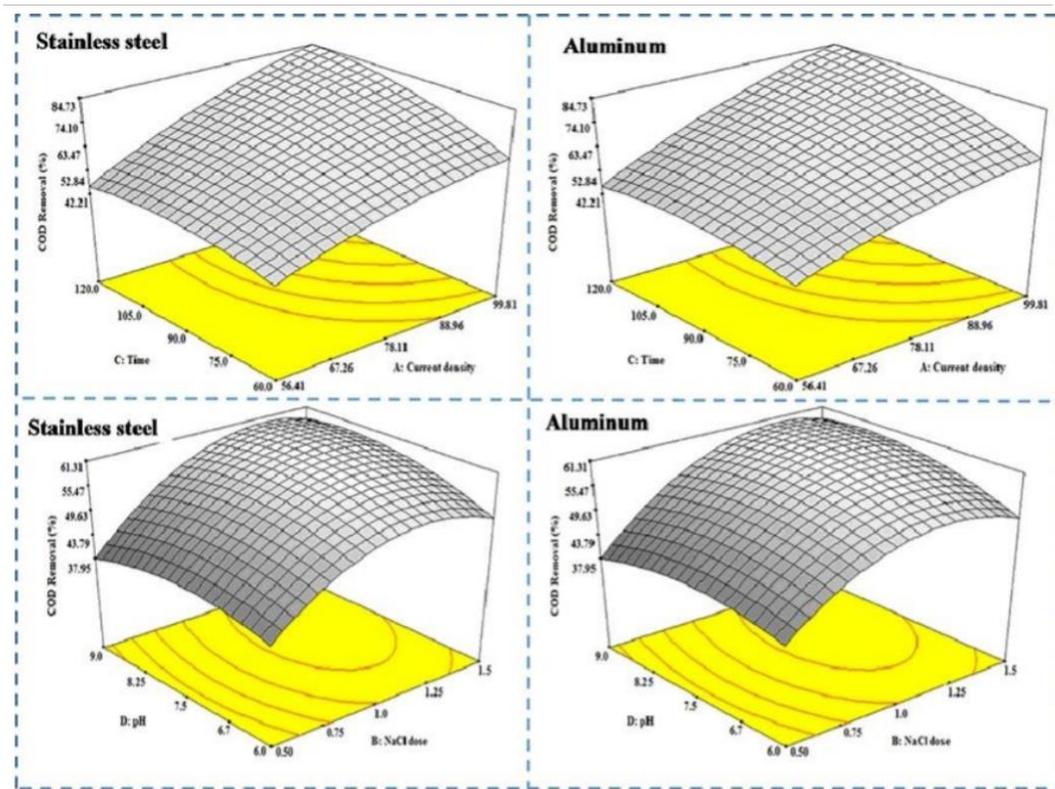


Figure.3.4 : effet de différents paramètres sur l'élimination de la DCO pendant le traitement par EC de l'APW sur l'électrode Al et acier inoxydable [159]

✚ Selon l'étude du métronidazole (MNZ) par Ahmadzadeh et al., L'une des meilleures efficacité d'élimination a été trouvée à 100% sous différents paramètres opérationnels idéaux de concentration initiale de métronidazole de 21,6 mg/l, densité de courant de 6,0 mA/cm², pH de 8,2 et 3,0 cm de distance interélectrode et ayant 14,60 min de temps de réaction [160]. Les résultats obtenus à partir de ces paramètres opérationnels optimaux ont révélé que la consommation d'énergie électrique, par g d'élimination de MNZ et par kg d'électrode de Fe pour le traitement des eaux usées pharmaceutiques était de 0,516 kWh/m³, 0,0234 kWh. g/l et 0,0436 kWh .kg/l. Le tableau (3.4) suivant montre différents types d'élimination des contaminants provenant de différentes sources d'eaux usées et leurs observations.

Tableau. 3.4: synthèse des différentes conditions opératoires du traitement des eaux usées pharmaceutiques par procédé d'électrocoagulation.

Source d'eaux usées	Contaminants pharmaceutiques	Conditions expérimentales	Rendement d'élimination (%)	Observations	Références
station de traitement des eaux usées.	*Turbidité *DCO *Doxycycline	*pH = 6 *Temps d'électrolyse= 36 min *Courant = 10 mA *densité de courant: 18mA / m ² . *temps de sédimentation: 30min.	78-84 58-68 92	*Au cours de l'EC, doxycycline a subi une dégradation oxydative *La doxycycline résiduelle présentée après EC est moins active contre les microbes par rapport à l'antibiotique initial.	[161]
Eaux usées municipales	*Diclofinac (DCF) *Carbamazepine (CBZ) *Amoxicillin (AMX)	*anode: aluminium (5x16x0,2cm). cathode: acier inoxydable (6x16x0.2cm). *densité de courant: 0,3, 0,5, 1,15, 1,8 mA / cm ² . *concentration initiale: 0,91, 4, 10 mg / L. *durée de l'électrolyse: 3, 6, 19 h. *Mode d'application: continue.	22-45	*Le CBZ a tendance à être adsorbé sur les coagulants. *L'AMX et le DCF sont plus susceptibles d'être éliminés par neutralisation de charge et électro-flottation. *Les composés organiques, les nutriments, les substances aromatiques et humiques sont éliminés par adsorption.	[162]
Eaux usées	*Demande chimique en	*Anode et cathode: aluminium (150 cm ²).	34.2	*Le processus d'élimination de la DCO	[114]

Chapitre 3 Elimination des produits pharmaceutiques par électrocoagulation

pharmaceutiques	oxygène (DCO)	<ul style="list-style-type: none">*distance entre les électrodes: 25 mm.*pH: 3-9.*densité de courant: 1,7-1,9mA / cm².*Tension électrique: 40 V.*Temps de réaction: 60 min.*consommation d'énergie: 65,06 kWh / kg.		<p>peut impliquer une précipitation et une adsorption.</p> <p>*Le mécanisme principal est la neutralisation de charge par le monomère cationique de fer et la coagulation par adsorption avec de l'hydroxyde de Fe amorphe.</p> <p>* la densité de courant affecte le temps de traitement et elle a une forte influence sur la séparation des polluants.</p>	
-----------------	---------------	---	--	--	--

3.3.2. Analyse technico-économique du processus d'électrocoagulation :

Dans le processus EC, la consommation d'énergie électrique est une caractéristique importante affectant le prix de fonctionnement. Cette technique devrait être économiquement fiable pour la rendre industriellement évolutive [163].

Il est recommandé que si la densité de courant électrique est supérieure au niveau optimal, des effets indésirables se produiront, un surplus d'oxygène et une augmentation de l'énergie, ce qui augmentera le coût de fonctionnement [164]. La consommation d'énergie électrique dans un processus d'EC peut être considérée à partir de la tension, du courant et du temps de réaction de la cellule, comme indiqué dans l'équation (3.1).

En fait, l'analyse technico-économique joue un rôle important dans toute méthode de traitement des eaux usées car elle doit être rentable. Les trois principaux composants utilisés dans le calcul du coût de fonctionnement d'un système électrochimique sont les coûts de l'énergie, des électrodes sacrificielles et des produits chimiques [165, 166, 167].

Les coûts du procédé EC comprennent le coût de la consommation d'énergie, le coût total de dissolution des électrodes, tout coût d'addition chimique (amélioration de la conductivité de la solution ou modification du pH de la solution) et les coûts de transport et d'élimination des boues. Le calcul complet des coûts d'exploitation à l'aide du procédé EC a été présenté par Gosh et al. [168]. Les équations suivantes calculent le coût opérationnel en utilisant la méthode de traitement EC.

- consommation d'électrode (ENC) (kg / m³) = $\frac{Kg\ d'\text{électrode dissous}}{m^3\ d'\text{effluent}} = \frac{ItM}{nFV}$ Eq (3.1)

- consommation d'énergie (ELC) (kwh / m³) = $\frac{UIt}{V}$

- consommation chimique (CHC) (kg / m³) = $\frac{Kg\ de\ produit\ chimique\ utilisé}{m^3\ d'\text{effluent}}$ Eq (3.2)

- coût d'exploitation (par m³) = **a**ENC + **b**ELC + **c**CHC + cout de la boue Eq (3.3)

Ici, a, b et c sont l'électrode consommée par mètre cube d'eaux usées (kg / m³), la consommation d'énergie par mètre cube d'eaux usées (kWh / m³) et le produit chimique consommé par mètre cube d'eaux usées (kg / m³).

Avec :

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g.mol⁻¹).

F : constante de Faraday (96500 C.mol⁻¹).

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

En fait, la charge opérationnelle du procédé EC utilisant des électrodes métalliques en aluminium est supérieure à celle des électrodes métalliques en fer. Singh et al ; a ont rapporté que les coûts d'exploitation utilisant l'EC pour les électrodes métalliques en aluminium et en acier inoxydable ont été trouvés par kg d'élimination de DCO d'environ 6,64 \$ et 4,93 \$, respectivement [159]. Par conséquent, les coûts d'exploitation ont permis de garantir que le processus EC est un processus bon marché et faisable pour le traitement des eaux usées extrêmement contaminées qui sont produites par plusieurs petites industries.

La technique EC produit moins de boues car il n'y a pas d'utilisation de substances chimiques supplémentaires et il n'y a donc pas de contamination secondaire. L'EC semble généralement être une méthode respectueuse de l'environnement et rentable, en particulier lorsque la densité de courant est inférieure à 20 mA / cm². La production de boues pendant le fonctionnement EC n'est généralement pas aussi toxique, notamment en raison de l'absence d'agents chimiques, mais, la gestion des boues est un problème sérieux, le recyclage des boues pourrait donc être un choix favorable. Les boues récupérées après les opérations EC peuvent être utilisées efficacement comme coagulant ou adsorbant pour un traitement ultérieur des eaux usées à condition que les contaminants adsorbés ne soient pas confinés.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

La présence des produits pharmaceutiques à usage humain et vétérinaire dans les effluents des stations d'épuration, les eaux de surface et les eaux souterraines, est devenue un problème écologique sérieux. En effet, ces substances ne peuvent pas être traitées dans les stations d'épuration des eaux usées, 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.

Durant la dernière décennie, les procédés biologiques conventionnels ont été utilisés pour le traitement des eaux usées, mais ne semblent pas assez efficace pour le traitement des effluents contaminés par des résidus pharmaceutiques, à cause de la récalcitrance de ces composés. Par conséquent, le développement de méthodes de traitement efficaces pour la minéralisation des produits médicamenteux, avant qu'ils n'atteignent l'environnement est nécessaire.

Il devient ainsi prioritaire de développer des procédés innovants et performants permettant l'élimination d'une large gamme de polluants de ces effluents. Les procédés électrochimiques tels que l'électrocoagulation (EC) est récemment montré son efficacité pour le traitement de matrices industrielles complexes. Comparativement à certains procédés, celle-ci est simple d'opération et ne nécessite pas d'ajout de produits chimiques.

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général des plaques de fer ou d'aluminium, des ions de fer (Fe^{2+}) et (Fe^{3+}) ou d'aluminium (Al^{3+}) sont libérés pour produire des coagulants en solution et provoquer une coagulation – floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables contenus dans l'effluent. Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floes qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration).

L'analyse bibliographique a montré qu'elle a été utilisée pour traiter des effluents très variés tels que des eaux de manufacture de cigarettes, des effluents de l'agroalimentaire, des solutions de colorants, des eaux phosphatées, des eaux de consommation, etc. Elle permet aussi d'éliminer simultanément certaines pollutions organiques, minérales et métalliques. L'électrocoagulation s'opère par l'utilisation, le plus souvent, d'électrodes en fer ou en aluminium mais d'autres combinaisons d'électrodes telles que Pb/acier, Ti/Pt/Ir, Al/Mn, Fe/Al, Al/Fe, Ti/acier, Al/Cu, Fe/Cu, Al/Sn et Zn/Si ont été utilisées

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'évaluation du potentiel de l'électrocoagulation dans l'élimination des produits pharmaceutiques. L'objectif visé est de

Conclusion générale et perspectives

faire une évaluation systématique de la littérature sur l'élimination des contaminants pharmaceutiques dans les eaux usées par le procédé d'EC. Les contaminants pharmaceutiques trouvés dans une masse d'eau sont désignés et les problèmes de contamination d'eau sont examinés. L'efficacité du processus de l'EC sera discutée pour éliminer les contaminants pharmaceutiques.

D'après la synthèse bibliographique, on a constaté que l'électrocoagulation est une méthode prometteuse puisqu'elle permet de réduire 72 % de la DCO (demande chimique en oxygène) des contaminants pharmaceutiques. Un taux d'élimination de 93,2% de l'antibiotique l'oxytétracycline chlorhydrate en utilisant des électrodes en fer, élimination d'environ 88,57 % de ciprofloxacine (CIP). Une des meilleures efficacités d'élimination a été trouvée à 100% pour la métronidazole (MNZ), pour cela l'électrocoagulation est classé au tant qu'une technologie verte.

Afin de compléter ce travail réalisé sur le traitement des rejets pharmaceutiques par électrocoagulation, nous pensons que les aspects suivants de l'EC doivent être étudiés dans des travaux ultérieurs :

- ✚ Étudier la forme et la configuration des électrodes, les mécanismes d'EC, le réacteur convenable pour ce procédé, les paramètres de fonctionnement, les phénomènes de dissolution des électrodes, etc.
- ✚ Des efforts doivent être faits pour réaliser et explorer la possibilité du procédé CE à grande échelle en traitant les contaminants pharmaceutiques.
- ✚ Une étude de la possibilité de valorisation des boues d'électrocoagulation. On pense à une séparation des médicaments du floc. Il est quand même nécessaire d'étudier les possibilités de valorisation en fonction des produits pharmaceutiques impliqués. Un épandage de boues contenant uniquement du fer n'est pas néfaste comparé aux autres métaux.

Références bibliographiques

- [1] Cyclamed. Rapport d'activité 2009. <http://www.cyclamed>.
- [2] Fatta-Kassinos D, MERIC S, Nikolaou A. Pharmaceuticals residues in environmental waters and wastewater: current state of knowledge and future research. *Anal Bioanal Chem* 2011; 399: 251-75
- [3] Leibig M, Moltmann JF, Knacker T. Evaluation of measured and predicted environmental concentrations of selected pharmaceuticals and personal care products. *Environ Sci & Pollut Res* 2006; 13(2): 110-9
- [4] Kent K, Weston AA, Caminada D. Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquat Tox* 2006; 76: 122-59
- [5] Pal A, Yew-Hoong Gin K, Yu-Chen Li A, et al. Impacts of emerging organic contaminants on freshwater resources: review of recent occurrences, sources, fate and effects. *Sci Tot Environ* 2010; 408: 6062-9
- [6] Garric J, Ferrari B. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique. *Rev Sci Eau* 2005; 18(3): 307-30
- [7] Prescrire. La pollution des eaux par le médicament. *La Revue Prescrire* 2007; 27(284): 460-4
- [8] J.Chatterjee, N. Rai, S.K. Sar (2014) Kinetic isotherm of amoxicillin antibiotic through adsorption and its removal by electrocoagulation. *Orient. J. Chem.*, 30 : 775-784
- [9] S BESSIOUD « Traitement d'une eau de surface par électrocoagulation », mémoire de magister, Université 08 mai 1945 Guelma ,Année 2010.
- [10] F CHIKH, N TOUAHRI « Etude cinétique et modélisation par les plans d'expériences de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation », mémoire de master, Université A.MIRA-BEJAIA, 2014.
- [11] Frank-Andreas Weber, Tim aus der Beek, Axel Bergmann ,Alexander Carius et Gregor Grüttner Silke Hickmann, Ina Ebert, Arne Hein, Anette Küster, Johanna Rose, Juliane Koch-Jugl, Hans-Christian Stolzenberg . « **Les produits pharmaceutiques dans l'environnement- perspective à l'échelle mondiale présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICMM** » projet de recherche a été lancé et financé par l'Agence fédérale allemande pour l'environnement (UBA) dans le cadre du Plan de Recherche sur l'Environnement n° 3712 65 408, Décembre 2014
- [12] Thierry Moreau Defarges, Michel , Guerbel , Jacques Massol , et les participants à table ronde N°4 de Giens « Impact des médicaments sur l'environnement : Etat des lieux, évaluation des risques, communication . » article publié par EDP sciences DOL :10.2515 /Therapie/2011040 ,2011

- [13] L.KAABACHE ; M. ZENNACHE « Elimination de polluants d'origine pharmaceutique par adsorption sur des adsorbants préparés à partir de grignons d'olives. Adsorption seule et en mélange » mémoire de master, université A. MIRA – BEJAIA, 2018.
- [14] Djermakoyé M. M. H., 2005. Les eaux résiduaires des tanneries et des teintureries : caractéristiques physico-chimiques, bactériologiques et impacts sur les eaux de surface et les eaux souterraines. Mémoire de Thèse, Faculté de Médecine, Pharmacie et d'Odonto-Stamologie , Université de Bamako, 135 p
- [15] Ayo A., Evaluation des performances épuratoires de la station rénovée d'épuration des eaux usées du Camp-SIC Messa (Yaoundé). (2012) pp. 12-40
- [16] M. Abbas ; A. Messaad « Utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile. » mémoire de master, université MOHAMED BOUDIAF - M'SILA, 2017
- [17] Habib R., El Rhazi O., Incidence sanitaire de la réutilisation des eaux usées.Projet de fin d'études de Licence-SV, Université Cadi Ayyad Marrakech. 18 (2007) 55P
- [18] A. Belabbia ; K. Bel Miloud «Dimensionnement de la station d'épuration de la ville de Taz malt wilaya de Bejaia » mémoire de master, université Abderahmane Mira, Bejaia, 2015.
- [19] Bechac, J.P., Mercier, B., Nuer, P., Traitement des eaux usées. EYROLLES Pub.Paris (1983) 281p
- [20] Ndiaye M.L., Impacts des eaux usées-sur l'Évolution Chimique et microbiologique des sols: Étude de cas à Pikine (Dakar - Sénégal). Mémoire DESSNE n °110. Université de Lausanne. (2005) 102 p.
- [21] Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconie A, (2004), Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France. Rapport ORS, 220p.
- [22] Faby J.A., Brissaud F, (1997). L'utilisation des eaux usées épurées en irrigation.
- [23] Cauchi, Hyvrard, Nakache, Schwartzbrod, Zagury, Baron, Carre, Courtois, Denis, Dernas,Larbaigt, Derangere, Martigne, Seguret. (1996)., Dossier : la réutilisation des eaux usées après irrigation.
- [24] Xanthoulis D, Valorisation agronomique des eaux usées des industries agro-alimentaires, 1993.
- [25] I.Yahiaoui, «Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique », Université A. Mira-Bejaia, Algérie (2013)
- [26] S.Yahiat, «Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation » , Université de Rennes 1, (2010).

- [27] T.Heberer, « Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment», A Review of Recent Research Data. *Toxicol*, (2002). 5-17.
- [28] K.Kümmerer, « Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources », a review. *Chemosphere*, (2001). 937-969.
- [29] Roig, B.,. Knappe: présentation andsynthesis. Bruxelles. Commission Européenne, 45 p, 2008.
- [30] «Organisation Mondiale d la Sante »(O.M.S). Critère de sélection de médicaments essentiels. Comité O.M.I.S d'expert, 6^{ème} rapport technique, Genève, (1995). P-5-6.
- [31] A.Dirany, S.Ignasi, N.Oturan, M.Oturan, «Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water». *Chemosphere*. (2010). 594-602.
- [32] T.Moreau Defarges1, M. Guerbet 2, J. Massol 3 et les participants à la Table RondeN° 4 de Giens XXVI, «Impact des médicaments sur l'environnement : état des lieux, évaluation des risques», (2011), p 235.
- [33] Dr S.Sauvé, membre du cercle scientifique de la Fondation David Suzuki.les médicaments dans l'environnement, (2012).
- [34] E.Zuccato, S.Castiglioni, R.Fanelli, « Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment». *Journal of Hazardous Materials*, (2005). 205-209
- [35] J. Haguenoer, « Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique », *Santé Publique* 2010/3 (Vol. 22), p. 325-342.
- [36] Hignite, C., ET Aznaroff, D.L., 1977. Drugs and drugs metabolites as environmental contaminants : chlorophenoxyisobutirate and salicylic acid in sewage effluent. *Life Sciences*.
- [37] Miège, C., Favier, M., Brosse, C., Canler, J.P., Coquery, and M., 2006. Occurrence of beta blockers in effluents of wastewater treatment plants from the Lyon area and risk assessment for the downstream rivers. *Talanta*
- [38] Heberer, T. Occurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment, 2002.
- [39] J. Haguenoer, « Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique », *Santé Publique* 2010/3 (Vol. 22), p. 325-342.
- [40] Clémnce Coetsier, «Approche intégré de la gestion environnementale des produits pharmaceutiques dans des rejets de stations d'épuration urbaines et leur milieu recepateur occurrence, impact et traitement tertiaires d'élimination . » Thèse de doctorat , l'université Montpellier 2 , 2009.

- [41] Z. Bouguebina , « Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère *Daphnia magna*. » mémoire de master, université des frères Mentouri Constantine, 2015
- [42] «les substances médicamenteuses rejetées dans les eaux usées urbaines. » office international de l'eau ,2000
- [43] PIERINI, Elisabetta, FAMIGLINI, Giorgio, MANGANI, Filippo, *et al.* Fate of enrofloxacin in swine sewage. *Journal of agricultural and food chemistry*, 2004, vol. 52, no 11, p. 3473-3477.
- [44] Bocaly Y.Mellissa «impact des substances pharmaceutiques sur l'eau et les milieux aquatiques » synthèse documentaire, 2010
- [45] M.Lamara , , Chalal, A. « Récupération de la molécule du Diclofénac de sodium à partir de son effluent pharmaceutique suite à un traitement membranaire. » mémoire de Master, université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou , 2015
- [46] Gros, M., Pizzolato, T.M., Petrović, M., de Alda, M.J.L., Barceló, D.. Trace level determination of β -blockers in waste waters by highly selective molecularly imprinted polymers extraction followed by liquid chromatography-quadrupole-linear ion trap mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 1189 (1-2):374-384. *Toxicology Letters*, vol. 131, no 1-2, p. 5-179, , 2008.
- [47] Boulassel A., « Évaluation de la toxicité de deux médicaments : le Paracétamol et l'Ibuprofène, sur un modèle cellulaire : *Paramecium tetraurelia*. Essai à l'échelle subcellulaire », Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba, 2013.
- [48]. Chocat B., « Nos médicaments peuvent-ils être dangereux ? » Document, (LGCIE, INSA Lyon), 2014.
- [49] KÜMMERER, Klaus, STEGER-HARTMANN, Thomas, et MEYER, Michael. Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Research*, 1997, vol. 31, no 11, p. 2705-2710.
- [50] YANG, Shinwoo, CHA, Jongmun, et CARLSON, Kenneth. Quantitative determination of trace concentrations of tetracycline and sulfonamide antibiotics in surface water using solid-phase extraction and liquid chromatography/ion trap tandem mass spectrometry. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 2004, vol. 18, no 18, p. 2131-2145.
- [51] A.C.Belfroid, A. Van der Horset, A.D. Vethaak, A.J. Schäfer, G.B.J.Rijs, J. Wegener, W.P.Cofino .Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their glucuronides in surface water and waste water in the Netherlands. *The science of the total environment* 225(1999) 101-108.

- [52] TERNES, Thomas A., STUMPF, M., MUELLER, J., *et al.* Behavior and occurrence of estrogens in municipal sewage treatment plants—I. Investigations in Germany, Canada and Brazil. *Science of the Total Environment*, 1999, vol. 225, no 1-2, p. 81-90.
- [53] LINDQVIST, Niina, TUHKANEN, Tuula, et KRONBERG, Leif. Occurrence of acidic pharmaceuticals in raw and treated sewages and in receiving waters. *Water research*, 2005, vol. 39, no 11, p. 2219-2228.
- [54] JANEX-HABIBI, M.-L., BRUCHET, A., et TERNES, T. Effet des traitements d'eau potable et d'épuration des eaux usées sur les résidus médicamenteux. Résultats du projet Poseidon.TSM. *Techniques sciences méthodes, génie urbain génie rural*, 2004, no 11, p. 59-67.
- [55] Buser, H.R., Poiger, T., Muller, M. Occurrence and environmental behavior of chiral pharmaceutical drug ibuprofen in surface waters and wastewater. *Environmental Science & Technology*. 33(15), 2529-2535, 1999.
- [56] Ternes, T., Bonerz, M., ET Schmidt, T., 2001. Determination of neutral pharmaceuticals in Waste water and rivers by liquid chromatography–electrospray tandem mass spectrometry. *Journal of Chromatography A* 938(1/2):175–185. Andreozzi, R., Raffaele, M., Nicklas, P., 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their Solar photo degradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- [57] Duane B Huggett, Iftikhar Ahmed Khan, C M Foran Daniel Schlenk, . Determination of beta-adrenergic receptor bloking pharmaceuticals in united states wastewater effluent. *Environmental pollution* 121(2): 199-205. DOI: 10.1016/S0269-7491(02)00226-9.
- [58] Hamiche.Anissa, Bendellali.Thanina, « Elaboration et caractérisation d'un film composite de Chitosane/TiO₂(p25) :Application pour la dégradation de la tétracycline hydrochloride (TC)par le procédé photocatalytique Hétérogène »mémoire de Master ,université A.MIRA-BEJAIA, 2019
- [59] Romestaing Coline, « Impacts sur les écosystèmes des résidus de substances médicamenteuses dans les eaux »,synthèse technique , office international de l'eau ENGREF
- [60] Jean-Michel Pépin, Essai présenté au Centre Universitaire de Formation en Environnement en vue de l'obtention du grade de maître en environnement (M.Env.) , Centre universitaire de formation en environnement université de Sherbrooke , Québec, canada ; 2009
- [61] 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.
- [62] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.

- [63] Drillia, P., Dokianakis, S. N., Foutoulakis, M. S., Karnaros, M., Stamatelatou, K., Lyberatos, G., *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005) 259-265.
- [64] Gauthier, H., Yargeau, V., Gooper, D. G., *Science of the Total Environment*, 408 (2010) 1701-1706.
- [65] Loehr, R. C., *Pollution Control for Agriculture*. Academic Press, New York, NY, (1977) 382 P
- [66] I. Yahiaoui. « Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique » Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [67] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, université de Poitiers, France 2011.
- [68] I.Yahiaoui. « Dégradation de composés organique récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique. » These Doctorat, université A. Mira-Bejaia, Algérie, 2013.
- [69]DAGHRIR R, « Développement d'un procédé hydride d'oxydation électrolytique et d'électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires » Mémoire présente pour l'obtention du garde de maitre és sciences, université Québec, 2010.
- [70]M.Bennajah « traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation électroflottation en réacteur air lift. » Thèse de Doctorat en Génie des procédés et de l'environnement. Institut national polytechnique de Toulouse, 2007;pp10-13
- [71]:T. Picard. Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à L'électrocoagulation. Thèse de doctorat. Universités de Limoges (2000)
- [72] Inoussa Zongo, « étude expérimentale et théorique du procédé d'électrocoagulation: Application Au traitement de deux effluents Textiles et d'un effluent de Tannerie » pour l'obtention du titre de docteur de l'INPL. institut National polytechnique de lorraine, 2009 .
- [73] S. Bessioud, « traitement d'une eau de surface par électrocoagulation » mémoire de Magister, université 08 Mai 1945 Guelma, 2010
- [74] M. Bennajah, « traitement des rejet industriels liquide par électrocoagulation /électro flottation en réacteur airlift » pour l'obtention le titre de docteur de l'institut National polytechnique de Toulouse, école doctorale: Mécanique, énergétique, génécivile , procédés, 2019
- [75] I. Gharbi ; N. Gharbi « Etude physico- chimique par boue activée et par électrocoagulation application aux eaux usées de Guelma », Université 8Mai 1945 Guelma, 2019

- [76] A. Belayachi, « élimination d'un colorant anionique par adsorption, électrocoagulation, fention », mémoire présente pour l'obtention du diplôme de doctorante en sciences, université Abdelhamid Ibn Badis , Mostaganem, 2019
- [77] N. Gousmi « étude de l'application de différents procédés électrochimique et d'oxydation avancée pour le traitement du rejet de la raffinerie d'Alger », université des sciences et de la technologie Houari Boumediene (USTHB) ,2019
- [78] M. yousuf A . Mollah, Robert Schennach, Jose R . paraga , David L . Cocke , journal of Hazardous Materials B84(2001) 29-241
- [79] RAMELINA Andrianahasine Miharifeno « conception et realisation d'une cellule d'électro coagulation pour le traitement des eaux » ; université d'ANTANANARIVO , 2007
- [80] M. ASSELINE « utilisation de l'électrocoagulation dans le traitement des eaux usées industrielles chargées en matière organique » université de Qubec Institut Nationale de la Recherche scientifique centre eau terre environnement ; Mémoire pour l'obtention du garde de maitre sciences (M. Sc.), 2007
- [81] R . DAGHRIR "développement d'un procédé Hybride d'oxydation électrolytique et électrocoagulation pour le traitement des eaux usées non connectées à des infrastructures communautaires" , Mémoire présentée pour l'obtention du garde de maitre ès sciences (M. SC), Université du Québec Institut Nationale de la Recherche scientifique centre eau terre environnement, 2010
- [82] : Fatiha Hanafi, Nadia Sadif, Omar Assobhei et Mohammed Mountadar, « traitement des margines par électrocoagulation avec des electrodes plates en aluminium (olive oil mill wastewater treatment by means of electrocoagulation with punts aluminium electrodes) , revue des sciences de l'eau, université du Québec-INRS-Eau, Terre et Environnement (INRS-ETE), 2015
- [83] HANAFI F, SADIF N, ASSOBBHEL O et MOUNTADAR M , " traitement des margines par électrocoagulation avec des électrodes plates en aluminium", revue des sciences de l'eau/ journal of Water Science, vol.22,n° 4,p.473-485,2009.
- [84] Oussama Ishhak, « optimisation du traitement du phosphore des eaux usées par électrocoagulation" université de KARA » mémoire présente pour l'obtention du master de recherche, 2019
- [85] : N. Modirshahla et al. ,Dyes Pigments 74 (2007) 249–257.
- [86] : J.A.G. Gomes et al, J. Hazard. Mater. 139 (2007) 220–231.
- [87] SALIM ZODI "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 papetier, thèse de doctorat ,université de lorraine 2012.

[88] M. Abbas, A. Messaad « utilisation de l'électrocoagulation pour l'élimination de colorants des eaux usées de l'industrie textile » , université Mohamed Boudiaf-Msila, 2018

[89]: E. Dobolyi / Water Research, 12(12) (1978) 1113-1116.

[90] :CHATOU, «Performance d'électrocoagulation pour l'épuration d'une émulsion d'huile de coupe», MEFENSH, p553, 2005.

[91]: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.

[92]: Chen X., G. Chen et P.L. Yue (2000) Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater. Journal of Environmental Engineering, 126, 858-863.

[93]C.Proux / Thèse de maître ès sciences, Université Laval, France (2008).

[94]: Sanchez -Calvo L., J.P. Leclerc, G. Tanguy, M.C. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, A. Rostan et F. Lopicquea (2003) An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD. Environmental Progress,22(1),57-65.

[95]:Cames M.C., G. Tanguy, J.P. Leclerc, L. Sanchez-Calvo, G. Valentin, A. Rostan, P. Muller et P. Lopicque (2001) Design rules of a pilot cell for treatment of concentrated liquid wastes by electrocoagulation-electroflotation. 6thWorld Congress of Chemical Engineering, Melbourne, Australie, pp. 23 -27.

[96]:C.Guohua: Electrochemical technologies in wastewater treatment. Separation and Purification Technology, 2004, 38, pp 11-41.

[97]:Hosni A.Y, 1996.séparating oil from oil water emulsions by électroflotation technique .septechol 6:9-17.

[98]TIR Mohamed," Utilisation des technique électrochimique dans le traitement des emulsion hydrocarbures/eau". These de Doctorat, Faculté des Hydrocarbures et de la chimie, Universités de M'hamed Bougara-Boumerdes, 2009.

[99]Y. Ait Ouaiassa, 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.

[100] :GOUSMI Nawel « Etude paramétrique du traitementde microémulsions d'huile de coupepar le procédé d'électrocoagulation » mémoire de magister, UNIVERSITE HOUARI BOUMEDIENE-alger, 2011.

- [101] : O. Annane : Amélioration de la technique de défluoruration par le nouveau procédé d'électrocoagulation bipolaire. Thèse de Magister en Chimie de l'Environnement .Université de Tizi-Ouzou, 2011, pp33-54.
- [102] Aouchiche Sofiane, Bouferkas Mohammed El -Hadi, « Élaboration d'une réaction pour le traitement d'un effluent industriel par électrocoagulation : cas d'un effluent d'industrie de peinture (EFP) » Mémoire de Master, université de Bouira ,2017.
- [103] Fouzia Chikh ; Nabil Touahri « étude cinétique et modélisation par les plans d'expériences de la Tylosine par le procédé d'électrocoagulation », mémoire de Master; université A .Mira –Bejaia, 2014
- [104] Alinsafi A., M. Khemis, M.N. Pons, J.P.Leclerc, A. yaacoubi, A .Benhammou et A. Nejmeddine(2005) Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater. Chem. Eng. Proc., 44,461-470.
- [105] Do J,S et ;L, Chen (1994) Decolorization of dye-containing solution by electrocoagulation. J. Appl. Electrochem., 24,785-790.
- [106] Desjardins, R ., (1997). Le traitement des eaux, 2^{ème} édition polytechnique de Montréal, 304p.
- [107] Bernem F., Cordonnier, J., (1991). Traitement des eaux, édition Technique, Paris, 295p
- [108] Sofowora A, Ogunbodede E, Onayade A. The role and place of medicinal plants in the strategies for disease prevention. African Journal of Traditional, Complementary and Alternative Medicines 2013; 10: 210-229.
- [109] Liu Y-J, Lo S-L, Liou Y-H, Hu C-Y. Removal of nonsteroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs) by electrocoagulation–flotation with a cationic surfactant. Separation and Purification Technology 2015; 152: 148-154.
- [110] Gadipelly C, Pérez-González A, Yadav GD, Ortiz I, Ibáñez R, Rathod VK, et al. Pharmaceutical industry wastewater: review of the technologies for water treatment and reuse. Industrial & Engineering Chemistry Research 2014; 53: 11571-11592.
- [111] Verlicchi P, Al Aukidy M, Galletti A, Petrovic M, Barceló D. Hospital effluent: Investigation of the concentrations and distribution of pharmaceuticals and environmental risk assessment. Science of The Total Environment 2012 ; 430: 109-118.
- [112] Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M. Advanced oxidation process-mediated removal of pharmaceuticals from water: A review. Journal of environmental management 2018; 219:189-207.

- [113] Klavarioti M, Mantzavinos D, Kassinos D. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international* 2009; 35: 402-417.
- [114] Farhadi S, Aminzadeh B, Torabian A, Khatibikamal V, Alizadeh Fard M. Comparison of COD removal from pharmaceutical wastewater by electrocoagulation, photoelectrocoagulation, peroxi-electrocoagulation and peroxi-photoelectrocoagulation processes. *Journal of Hazardous Materials* 2012; 219-220: 35-42.
- [115] Gebhardt W, Schröder HF. Liquid chromatography–(tandem) mass spectrometry for the followup of the elimination of persistent pharmaceuticals during wastewater treatment applying biological wastewater treatment and advanced oxidation. *Journal of Chromatography A* 2007; 1160: 34-43.
- [116] Crouse BA, Ghoshdastidar AJ, Tong AZ. The presence of acidic and neutral drugs in treated sewage effluents and receiving waters in the Cornwallis and Annapolis River watersheds and the Mill Cove Sewage Treatment Plant in Nova Scotia, Canada. *Environmental Research* 2012; 112: 92-99.
- [117] Cecconet D, Molognoni D, Callegari A, Capodaglio AG. Biological combination processes for efficient removal of pharmaceutically active compounds from wastewater: A review and future perspectives. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2017; 5: 3590-3603.
- [118] Couto CF, Lange LC, Amaral MCS. Occurrence, fate and removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) in water and wastewater treatment plants—A review. *Journal of Water Process Engineering* 2019; 32: 100927.
- [119] Tiwari B, Sellamuthu B, Ouarda Y, Drogui P, Tyagi RD, Buelna G. Review on fate and mechanism of removal of pharmaceutical pollutants from wastewater using biological approach. *Bioresource Technology* 2017; 224: 1-12.
- [120] Garba ZN, Zhou W, Lawan I, Xiao W, Zhang M, Wang L, et al. An overview of chlorophenols as contaminants and their removal from wastewater by adsorption: A review. *Journal of Environmental Management* 2019; 241: 59-75,
- [121] Kyzas GZ, Fu J, Lazaridis NK, Bikiaris DN, Matis KA. New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials. *Journal of Molecular Liquids* 2015 a; 209: 87-93,.
- [122] Quesada HB, Baptista ATA, Cusioli LF, Seibert D, de Oliveira Bezerra C, Bergamasco R. Surface water pollution by pharmaceuticals and an alternative of removal by low-cost adsorbents: A review. *Chemosphere* 2019; 222: 766-780.

- [123] Siyal AA, Shamsuddin MR, Low A, Rabat NE. A review on recent developments in the adsorption of surfactants from wastewater. *Journal of Environmental Management* 2020; 254: 109797.
- [124] Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chemical Engineering Journal* 2013a; 228: 944-964.
- [125] Sirés I, Brillas E. Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review. *Environment International* 2012; 40: 212-229.
- [126] Song P, Yang Z, Zeng G, Yang X, Xu H, Wang L, et al. Electrocoagulation treatment of arsenic in wastewaters: A comprehensive review. *Chemical Engineering Journal* 2017; 317: 707-725.
- [127] Fonseca Couto C, Lange LC, Santos Amaral MC. A critical review on membrane separation processes applied to remove pharmaceutically active compounds from water and wastewater. *Journal of Water Process Engineering* 2018; 26: 156-175.
- [128] Janssens R, Mandal MK, Dubey KK, Luis P. Slurry photocatalytic membrane reactor technology for removal of pharmaceutical compounds from wastewater: Towards cytostatic drug elimination. *Science of The Total Environment* 2017; 599-600: 612-626.
- [129] Tan X, Acquah I, Liu H, Li W, Tan S. A critical review on saline wastewater treatment by membrane bioreactor (MBR) from a microbial perspective. *Chemosphere* 2019; 220:1150-1162.
- [130] Anjali R, Shanthakumar S. Insights on the current status of occurrence and removal of antibiotics in wastewater by advanced oxidation processes. *Journal of Environmental Management* 2019; 246: 51-62.
- [131] Fatta-Kassinos D, Vasquez MI, Kümmerer K. Transformation products of pharmaceuticals in surface waters and wastewater formed during photolysis and advanced oxidation processes – Degradation, elucidation of byproducts and assessment of their biological potency. *Chemosphere* 2011; 85: 693-709.
- [132] Michael-Kordatou I, Karaolia P, Fatta-Kassinos D. The role of operating parameters and oxidative damage mechanisms of advanced chemical oxidation processes in the combat against antibiotic-resistant bacteria and resistance genes present in urban wastewater. *Water Research* 2018; 129: 208-230.
- [133] Serpone N, Artemev YM, Ryabchuk VK, Emeline AV, Horikoshi S. Light-driven advanced oxidation processes in the disposal of emerging pharmaceutical contaminants in

aqueous media: A brief review. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 2017; 6: 18-33.

[134] Gomes J, Costa R, Quinta-Ferreira RM, Martins RC. Application of ozonation for pharmaceuticals and personal care products removal from water. *Science of The Total Environment* 2017; 586: 265-283.

[135] Mehrjouei M, Müller S, Möller D. A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater. *Chemical Engineering Journal* 2015; 263: 209-219.

[136] Wang J, Chen H. Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective. *Science of The Total Environment* 2020; 704: 135249.

[137] Ahmed MJ, Hameed BH. Insights into the isotherm and kinetic models for the coadsorption of pharmaceuticals in the absence and presence of metal ions: A review. *Journal of Environmental Management* 2019; 252: 109617.

[138] Krstić V, Urošević T, Pešovski B. A review on adsorbents for treatment of water and wastewaters containing copper ions. *Chemical Engineering Science* 2018; 192: 273-287.

[139] Mazur LP, Cechinel MAP, de Souza SMAGU, Boaventura RAR, Vilar VJP. Brown marine macroalgae as natural cation exchangers for toxic metal removal from industrial wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management* 2018; 223: 215-253.

[140] Ensano BMB, Borea L, Naddeo V, Belgiorno V, De Luna MDG, Ballesteros FC. Removal of Pharmaceuticals from Wastewater by Intermittent Electrocoagulation. 2017b; 9: 85.

[141] Ng KK, Shi X, Tang MKY, Ng HY. A novel application of anaerobic bio-entrapped membrane reactor for the treatment of chemical synthesis-based pharmaceutical wastewater. *Separation and Purification Technology* 2014; 132: 634-643.

[142] Ng KK, Shi X, Ng HY. Evaluation of system performance and microbial communities of a bioaugmented anaerobic membrane bioreactor treating pharmaceutical wastewater. *Water Research* 2015; 81: 311-324.

[143] Ng KK, Shi X, Ong SL, Ng HY. Pyrosequencing reveals microbial community profile in anaerobic bio-entrapped membrane reactor for pharmaceutical wastewater treatment. *Bioresource Technology* 2016; 200: 1076-1079.

[144] Degirmentas I, Deveci N. Anaerobic treatment of antibiotic production wastewater and kinetic evaluations. *Journal of biochemistry* 2004; 136: 177-182.

[145] Shi X, Lefebvre O, Ng KK, Ng HY. Sequential anaerobic-aerobic treatment of pharmaceutical wastewater with high salinity. *Bioresource Technology* 2014; 153: 79-86.

[146] Oktem YA, Ince O, Donnelly T, Sallis P, Ince BK. Determination of optimum operating conditions of an acidification reactor treating a chemical synthesis-based pharmaceutical

wastewater. *Process Biochemistry* 2006; 41: 2258-2263.

[147] Rodríguez-Martínez J, Garza-García Y, Aguilera-Carbo A, Martínez-Amador SY, Sosa-Santillan GJ. Influence of nitrate and sulfate on the anaerobic treatment of pharmaceutical wastewater. *Engineering in Life Sciences* 2005; 5: 568-573.

[148] Rivera-Utrilla J, Sánchez-Polo M, Ferro-García MÁ, Prados-Joya G, Ocampo-Pérez R. Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review. *Chemosphere* 2013; 93: 1268-1287.

[149] Petrović M, Hernando MD, Díaz-Cruz MS, Barceló D. Liquid chromatography–tandem mass spectrometry for the analysis of pharmaceutical residues in environmental samples: a review. *Journal of Chromatography A* 2005; 1067: 1-14.

[150] Vasudevan S, Oturan MA. Electrochemistry: as cause and cure in water pollution—an overview. *Environmental chemistry letters* 2014; 12: 97-108.

[151] Abhijit D, Lokesh K, Bejankiwar R, Gowda T. Electrochemical oxidation of pharmaceutical effluent using cast iron electrode. *J. Enviro. Sci. Eng.* 2005; 47: 21-24.

[152] Deshpande AM, Satyanarayan S, Ramakant S. Electrochemical pretreatment of wastewater from bulk drug manufacturing industry. *Journal of Environmental Engineering* 2009; 135: 716-719.

[153] Feng L, Van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. 2013b; 228: 944-964.

[154] Kanakaraju D, Glass BD, Oelgemöller M. Titanium dioxide photocatalysis for pharmaceutical wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters* 2014; 12: 27-47.

[155] Deshpande A, Satyanarayan S, Ramakant S. Treatment of high-strength pharmaceutical wastewater by electrocoagulation combined with anaerobic process. *Water Science and Technology* 2010; 61: 463-472.

[156] Nariyan E, Aghababaei A, Sillanpää M. Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies of isotherm and kinetic. *Separation and Purification Technology* 2017; 188: 266-281.

[157] Ahmadzadeh S, Asadipour A, Pournamdari M, Behnam B, Rahimi HR, Dolatabadi M. Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: optimization and modelling through response surface methodology. *Pro. Saf. Enviro. Prot.* 2017; 109: 538-547.

- [158] Yoosefian M, Ahmadzadeh S, Aghasi M, Dolatabadi M. Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption. *Journal of Molecular Liquids* 2017; 225: 544-553.
- [159] Singh S, Singh S, Lo SL, Kumar N. Electrochemical treatment of Ayurveda pharmaceuticals wastewater: optimization and characterization of sludge residue. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 2016; 67: 385-396.
- [160] Ahmadzadeh S, Dolatabadi M. Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole. *Chemosphere* 2018; 212: 533-539.
- [161] Baran W, Adamek E, Jajko M, Sobczak A. Removal of veterinary antibiotics from wastewater by electrocoagulation. *Chemosphere* 2018; 194: 381-389.
- [162] Ensano BMB, Borea L, Naddeo V, Belgiorno V, de Luna MDG, Balakrishnan M, et al. Applicability of the electrocoagulation process in treating real municipal wastewater containing pharmaceutical active compounds. *Journal of Hazardous Materials* 2019; 361: 367-373.
- [163] Asaithambi P. Studies on various operating parameters for the removal of COD from pulp and paper industry using electrocoagulation process. *Desalination and Water Treatment* 2016; 57: 11746-11755.
- [164] Aziz ARA, Asaithambi P, Daud WMABW. Combination of electrocoagulation with advanced oxidation processes for the treatment of distillery industrial effluent. *Process Safety and Environmental Protection* 2016; 99: 227-235.
- [165] Ilhan F, Kurt U, Apaydin O, Gonullu MT. Treatment of leachate by electrocoagulation using aluminum and iron electrodes. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 381-389.
- [166] Kobya M, Bayramoglu M, Eyvaz M. Techno-economical evaluation of electrocoagulation for the textile wastewater using different electrode connections. *Journal of Hazardous Materials* 2007; 148: 311-318.
- [167] Kobya M, Delipinar S. Treatment of the baker's yeast wastewater by electrocoagulation. *Journal of Hazardous Materials* 2008; 154: 1133-1140.
- [168] Ghosh D, Medhi C, Purkait M. Techno-economic analysis for the electrocoagulation of fluoride-contaminated drinking water. *Toxicological & Environmental Chemistry* 2011; 93: 424-437.

Chapitre 1 : Pollution des eaux par les rejets pharmaceutiques

Tableau 1.1. Quelques classes thérapeutiques des médicaments	10
Tableau 1.2. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement.....	16
Tableau 1.3. Ordres des grandeurs des concentrations de médicaments dans les différents compartiments.....	16

Chapitre 3 : Élimination des produits pharmaceutiques par électrocoagulation

Tableau.3.1. Principaux avantages et inconvénients de plusieurs technologies de traitement des eaux usées.....	40
Tableau. 3.2. Caractéristiques des eaux usées pharmaceutiques.....	43
Tableau. 3.3. Substances pharmaceutiques présentées dans les eaux usées avant et après traitement.....	44
Tableau. 3.4. Synthèse des différentes conditions opératoires du traitement des eaux Usées pharmaceutiques par procédé d'électrocoagulation.....	50

Chapitre 1 : Pollution des eaux par les rejets pharmaceutiques

Figure 1.1. Composition d'une eau usée domestique	05
Figure 1.2. Voies d'introduction dans l'environnement des résidus de médicaments.....	13

Chapitre 2 : Traitement des eaux usées contaminées par les produits pharmaceutiques

Figure 2.1. Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	25
Figure 2.2. différents types des connexions entre les électrodes.....	26
Figure 2.3. cellule d'électrocoagulation.....	27
Figure 2.4. diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH.	33
Figure 2.5. diagramme potentiel, pH du fer dans les conditions standard avec une concentration en fer de $10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$	34

Chapitre 3 : Élimination des produits pharmaceutiques par électrocoagulation

Figure.3.1. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en fer).....	47
Figure.3.2. Evolution du pourcentage d'élimination de l'OTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentration de l'OTC. (Électrode en Al).....	47
Figure.3.3. Optimisation du processus de l'EC pour l'élimination du CIP.....	48
Figure.3.4. Effet de différents paramètres sur l'élimination de la DCO pendant le traitement par EC de la'APW sur l'électrode Al et acier inoxydable	49

ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent

COT : Carbone organique totale

DCO : Demande chimique en oxygène

DBO : Demande biologique en oxygène

E : Energie consommée

EC : Electrocoagulation

F : Constante de Faraday

I : Intensité du courant

ICPE : Installations Classées pour la Protection de l'Environnement

MES : Matières en suspension

mg : Milligramme

min : Minute

N_T : Azote total

P_T : Phosphore total

pH: Le potentiel d'hydrogène

T : température

TAS : Taux de solides dissous

TDS : Taux de sels dissous

R : La résistance électrolytique

S : Surface active des électrodes

