

N° d'ordre

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE
LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou
FACULTE DES SCIENCES



Domaine

Science de la matière

Mémoire de Master

Option

Chimie de l'Environnement

Thème

Oxydation et biodégradation de l'antibiotique tétracycline par le procédé
Fenton

Présenté par :

Mlle : CHABNI Radia

Mlle : MOULAHSENE Khalida

Soutenu le 15/09/2016 devant les membres du jury composés par :

Mme FERRAG Fatiha	MCB	UMMTO	Promotrice
Mlle ALI Oumessaad	MCB	UMMTO	Examinatrice
Mlle CHEIKH Assira	MCB	UMMTO	Présidente
Mr LATEB Yacine	MAA	UMMTO	Examineur

2015 /2016

Remerciement

Bien que sur la couverture apparaisse le nom d'une seule personne, une thèse est en réalité le résultat de l'investissement de plusieurs personnes qu'on voudrait ici remercier.

*Tout d'abord, on voudrait exprimer une sincère gratitude a notre promotrice **madame FERRAG** pour Sa disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, et son soutien moral. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude.*

*Nous tenons à remercies également **Mlle CHEIKHE.A** maître de conférence (B) à l'université de Tizi-Ouzou, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*

*Nous gratitude s'adresse à l'ensemble de jury, **Mr Y. LATEB** et **Mlle O.ALI** qui malgré leur occupation nous ont fait l'honneur de participer au jury ont acceptant d'examiner ce travail*

Enfin on remercie tous les membres de laboratoire Master, notamment Mme Rabiaa, l'ingénieur du labo et ses collègues, aussi tous les camarades du laboratoire pour leur aide et sans oublier nos familles qui ont toujours été présentes

DEDICACES

A ma très chère mère

Aucune dédicace ne saurait être assez éloquente pour exprimer ce que tu mérites pour tous les sacrifices que tu n'as cessé de me donner depuis ma naissance, durant mon enfance et même à l'âge adulte.

Je te dédie ce travail en témoignage de mon profond amour. Puisse Dieu, le tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

A la mémoire de mon Père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour vous. Rien au monde ne vaut les efforts fournis jour et nuit pour mon éducation et mon bien être.

A mon très cher Yassine et lyna

Tes sacrifices, ton soutien moral, ta gentillesse sans égal, ton profond attachement m'ont permis de réussir mes études.

Sans ton aide, tes conseils et tes encouragements ce travail n'aurait vu le jour.

Que dieu réunisse nos chemins pour un long commun serein et que ce travail soit témoignage de ma reconnaissance et de mon amour sincère et fidèle.

A ma très chère sœur Massilia et chers frères Lyes et Sami

Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de bonheur, de santé et de réussite.

A toi Khalida et mes chères ami (e)s

En témoignage de l'amitié qui nous uni et des souvenirs de tous les moments que nous avons passé ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

RADIA

DEDICACES

*Je dédie ce travail en premier aux deux êtres qui
m'ont couvert d'amour, d'encouragement, de patience
et d'aide ;*

❖ A mes très chers parents

❖ A mes sœurs : Fariza, Naima, Zakia , Nassima

*❖ A mes chères neveux : Walid ,Aylane et ma nièce
Youssra.*

❖ A mon chère ami Karim

❖ A toute ma famille.

❖ A tous mes amis sans exception

*❖ A ma meilleure amie avec qui j'ai pris le plaisir
de travailler <<Radia>>.*

❖ A tous ceux qui me sont chers

Khalida

Sommaire

Sommaire

Introduction générale	1
 Chapitre I : Etude bibliographique	
I.	Présences de produits pharmaceutique dans les eaux environnementales 3
I.1	Historique 3
I.2	Diversité des composés 3
I.3	Différentes sources de contamination par produits pharmaceutiques 6
I.4	Toxicité des médicaments pour les organismes vivants 8
I.5	Impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement 9
I.6	Stratégies de lutte contre la pollution par les produits Pharmaceutiques 10
II.	Principaux procédés de traitement des eaux contaminées 11
II.1	Procédés classiques de dépollution de l'eau 11
II.1.1	Les procédés physiques : 11
II.1.2	Les procédés biologiques 12
II.1.3	Les procédés chimiques : 12
II.1.3.1	Les méthodes de récupération 13
II.1.3.2	Les méthodes d'oxydation classiques 13
II.1.3.2.1	La chloration 13
II.1.3.2.2	L'ozonation : 14
II.1.3.2.3	Développement d'autres procédés d'oxydation 14
II.2	Les procédés d'oxydation avancés 15
II.2.1	Principaux procédés d'oxydations avancées 16
II.2.2	Le radical hydroxyle 17
II.2.2.1	Réactivité des radicaux HO• 17
II.2.2.2	La cinétique de réaction des radicaux HO• 18
I.2.2.3	Réactions parasites 18
III.	Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) 19
III.1	Généralités 19
III.2	Mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} en solution aqueuse 20

III.3	Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	21
III.4	Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents	21
III.4	Avantages et inconvénients	22

Chapitre II : Protocol expérimentale et technique d'analyse

II.1	Structure chimique de l'antibiotique considéré	24
II. 2	Produits chimiques utilisés	24
II.3	Méthodologie expérimentale	25
II.3.1	Préparation de la solution de la tétracycline	25
II.3.2	Principe de la spectrophotométrie UV/Visible	25
II.3.3	Caractérisation par spectrophotométrie UV/Visible des solutions du T.C	26
a.	détermination de longueur d'onde d'absorption maximale	26
b.	La courbe d'étalonnage de la tétracycline T.C	27
II.3.4	Dispositif expérimental du procédé Fenton	27
II.3.5	Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)	28
II.3.5.1	préparation des solutions	29
a.	Solution de digestion	29
b.	Réactif acide	29
c.	Solution étalon	29
II.3.5.2	Protocole de mesure de la DCO	29
II.3.6	La demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO ₅)	30
II.3.7	Préparation de la solution à analyser	32
II.3.8	Lavage des boues	33

Chapitre III : Résultats et discussion

III.1	Etude de la cinétique d'oxydation de la tétracycline (TC) par procédé Fenton	34
III.1.1	Effet de la température :	34
III.1.2	Effet de la concentration du catalyseur Fe(II)	36
III.1.3	Effet de la concentration initiale en tétracycline [TC]	37

III.1.4	Effet de la concentration de l'oxydant [H ₂ O ₂]	38
III.2	Etude de la cinétique de dégradation de la tétracycline par le procédé Fenton	39
III.3	Constante de vitesse apparente de la tétracycline dans les conditions opératoires considérées	41
III. 4	Evolution de la biodégradabilité durant le traitement de la TC par le procédé Fenton	42
	Conclusion Général	43
	Références Bibliographiques	

Liste des figures

Chapitre I:

- Figure I.1 :** Les différentes sources de contamination par les médicaments. 6
- Figure I.2:** Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999). 20

Chapitre II :

- Figure II.1:** spectre d'absorption UV-visible de la tétracycline dans l'eau. 26
- Figure II.2 :** Courbe d'étalonnage de La tétracycline à $\lambda_{\max}=355\text{nm}$. 27
- Figure II.3:** Photo du réacteur Fenton utilisé 28
- Figure. II.4:** Courbe d'étalonnage pour la mesure de la DCO. 29
- Figure II.5 :** Photo du dispositif expérimental OxiTop mètre 23

Chapitre III:

- Figure III.1:** Effet de la température sur L'oxydation de la TC par le procédé Fenton. [TC] = 25mg/L, V= 250 mL, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}\text{M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}\text{M}$, pH =3, T =25, 35 et 50°C 35
- Figure III.2:** Effet de la concentration en catalyseur sur le traitement de la TC par le procédé Fenton. [TC] = 25mg/L, V= 250 mL, T = 50°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}\text{M}$, pH =3, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}, 5.10^{-5}, 10^{-4}\text{M}$ 36
- Figure III.3:** Effet de la concentration initiale en tétracycline sur traitement par le procédé Fenton. T = 50°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}\text{M}$, V= 250 mL, pH =3, 37
- Figure III.4:** Effet de concentration initiale en tétracycline sur traitement par le procédé Fenton. T = 50°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}\text{M}$, V= 250 mL, pH =3, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, [TC] = 25, 35 et 45 mg/L 38
- FigureIII.5:** Cinétique de dégradation de la TC par le procédé Fenton en fonction du temps :[TC]=25mg/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-1}\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, T=50°C ; V = 250ml. 40
- Figure III.6:** Suivi par UV-Visible de l'oxydation de la TC par procédé Fenton au cours du temps :[TC]=25mg/l, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-1}\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{M}$, T=50°C, V = 250ml 40
- Figure III.7:** Constante cinétique de pseudo-premier ordre de TC par procédé Fenton.[TC] = 25 mg/l, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1}\text{M}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, T = 50°C, V = 250ml 41

Liste des tableaux

Chapitre I:

Tableau I.1:	Exemples de médicaments retrouvés dans l'environnement.	4
Tableau I.2:	Caractéristiques des effluents de l'industrie pharmaceutique et des hôpitaux.	7
Tableau I.3:	Différents procédés d'oxydation.	16
Tableau I.4:	Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau. (pH = 0, T = 25°C).	17
Tableau I.5:	Réactions des radicaux HO• affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.	19

Chapitre II:

Tableau II.1:	propriétés chimique de la tétracycline.	24
Tableau II.2:	Produits chimiques utilisés et leurs origines.	25
Tableau II.3:	Correspondance entre la gamme de DBO ₅ et les volumes.	31

Chapitre III:

Tableau III.1:	Pourcentage d'abattement en DCO après 5 h de traitement par le procédé Fenton en fonction de la température suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-1)	35
Tableau III.2:	Pourcentage d'abattement en DCO après 5 h d'oxydation par le procédé Fenton en fonction de la concentration du catalyseur suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-2)	37
Tableau III.3:	Pourcentage d'abattement en DCO après 5 h d'oxydation par le procédé Fenton en fonction de la concentration du catalyseur suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-3)	38
Tableau III.4:	Pourcentage d'abattement en DCO après 5 h d'oxydation par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en oxydant suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-4)	39
Tableau III.5:	Estimation du rapport DBO ₅ /DCO pendant le prétraitement de la TC par procédé Fenton	42

Liste des abréviations

TC:	la tétracycline.
POA:	Procédés d'oxydation avancée.
UV-Vis:	Ultraviolet- Visible.
A:	Absorbance.
A₀:	Absorbance à l'instant t = 0.
C:	Concentration du la tétracycline à l'instant t.
l:	Longueur du chemin optique.
ε:	Coefficient d'extinction molaire.
λ:	Longueur d'onde de la radiation (nm).
DCO:	Demande Chimique en Oxygène (mg O ₂ /L).
DBO₅:	Demande Biochimique en Oxygène pendant 5 jours.
ADN :	Acide désoxyribonucléique.
M :	mol/l.
mn:	minute.
pH:	Potentiel d'hydrogène.
k :	Constante de vitesse d'oxydation.
T:	Température (C°).
t:	Temps de dégradation (mn).
R²:	Facteur de corrélation.
Fe²⁺:	Fer ferreux.
Fe³⁺:	Fer ferrique.
H₂O₂:	peroxyde d'hydrogène.

Introduction

Introduction

De nos jours, l'eau est considérée comme une richesse rare qu'il est indispensable de protéger. Or, l'augmentation des activités industrielles engendre une pression grandissante sur les réserves en eau douce de la planète. Ces activités génèrent une grande diversité de produits chimiques qui se déversent dans le cycle de l'eau.

Les rejets industriels et hospitaliers contenant des produits toxiques et/ou bioréfractaires sont devenus très préoccupants ce qui a provoqué une large prise de conscience et conduit les législations à une plus grande sévérité au regard des limites tolérées. Malgré l'amélioration continue des procédés ou des comportements humains, les techniques de traitement des pollutions inévitables se heurtent encore à des difficultés car il n'existe pas de méthodes universelles de traitement. Parmi les effluents aqueux, ceux contenant des polluants organiques toxiques posent des difficultés technologiques spécifiques.

Le procédé de traitement le plus répandu des rejets organiques est la voie biologique qui se base sur l'activité métabolique des microorganismes permettant le traitement et la dégradation des polluants organiques présents dans l'eau. Toutefois, ces micro-organismes se trouvent inadaptés devant une charge polluante bioréfractaire ou toxique.

Les méthodes traditionnelles de traitement telles que l'incinération, la voie chimique classique faisant appel à des oxydants du type oxygène, ozone ou l'eau oxygénée se heurtent à divers inconvénients en termes de faisabilité, d'efficacité et de coût. En dépit de leur efficacité, les procédés d'épuration physico-chimique ne font que transférer la pollution en donnant lieu à des boues ou des résidus nécessitant eux même un post traitement ce qui augmente en conséquence le coût du traitement.

Durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont prouvé et montré leur efficacité face à divers polluants réfractaires et toxiques ; elles reposent sur la formation des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) ayant un fort pouvoir oxydant qui les rend capables de dégrader d'une manière non sélective et rapide les polluants organiques.

Le procédé fenton, un des procédés d'oxydation avancée est une technologie éprouvée et efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluant organique. Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires ($OH\bullet$, $HO_2\bullet$, etc.) très réactives. Son inconvénient majeur est qu'il nécessite une grande quantité de produits chimiques en phase homogène, tels que le fer (Fe^{2+}) qui génère un cout supplémentaire et conduit à la génération de grandes quantités de boues ou à la formation de dérivés pour le traitement.

L'objectif de cette étude est de réaliser un prétraitement par le procédé Fenton afin de convertir l'antibiotique tétracycline initialement non biodégradable et toxique en intermédiaire biodégradable.

Ce mémoire est structuré en trois (03) chapitres :

- ✚ Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique sur les produits pharmaceutiques, et les méthodes de traitements des eaux contaminées.
- ✚ Le second chapitre abordera la partie matérielle et méthodes. Nous décrirons les protocoles expérimentaux, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes expérimentales utilisées.
- ✚ Le troisième chapitre est consacré aux résultats obtenus de l'étude de l'influence de différents paramètres (concentration initiale de la tétracycline, concentration en oxydant H_2O_2 , concentration en catalyseur Fe^{2+} et la température). La cinétique de dégradation et d'oxydation de la TC par le procédé Fenton est examinée. Enfin, l'évolution de la biodégradabilité de la TC au cours du traitement est observée. Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Présences de produits pharmaceutique dans les eaux environnementales

I.1 Historique

La mise en évidence des premiers résidus médicamenteux dans les eaux remonte à l'année 1976, à Kansas City dans le Missouri, où des concentrations de 28,79 µg/L d'acide salicylique (analgésique, métabolite de l'aspirine) et 7,09 µg/L d'acide clofibrrique (hypolipémiant) avaient été quantifiées dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue Rivers » [1].

Cependant, les premiers rapports scientifiques concernant la présence de résidus médicamenteux dans les eaux, publiés aux Etats Unis dans les années 70, n'ont reçu que peu d'attention, jusqu'à ce que de premiers liens soient établis entre un produit pharmaceutique, l'éthinylestradiol, et certains effets sur les poissons. En effet, il est aujourd'hui scientifiquement prouvé que cet œstrogène est responsable du phénomène de féminisation des poissons (truites arc-en-ciel, carpes, gardons, poissons-zèbres...) entraînant leurs extinctions progressives dans de nombreux pays [2]. Comme suite à cette découverte, l'attention scientifique portée sur les traces de médicaments dans les eaux et leurs impacts sur l'environnement s'est nettement accrue. En conséquence, le nombre de rapports et de publications sur le sujet a largement progressé [3].

De nos jours, les résidus médicamenteux sont devenus un fait avéré et reconnu par les scientifiques qui suscite progressivement l'intérêt des collectivités. Les gouvernements commencent à se pencher sur le sujet afin de déterminer et résoudre les problèmes et risques sous-jacents. Les difficultés rencontrées aujourd'hui concernent, d'une part la quantification de ces contaminations environnementales et d'autre part la détermination des risques sanitaires associés.

I.2 Diversité des composés

Plus de 400 composés pharmaceutiques appartenant à diverses classes thérapeutiques ont été détectés à des concentrations allant du ng/L (10^{-9} g/L) au µg/L (10^{-6} g/L) et ce dans diverses matrices environnementales : les eaux de surface et les effluents des stations d'épuration mais aussi les eaux souterraines, les eaux potables ou encore les eaux marines. plus de 3 000 médicaments à usage humain et 300 médicaments vétérinaires qui sont actuellement disponibles sur le marché français et nombre d'entre eux n'ont pas encore été recherchés [2] [4]

Parmi la variété des composés retrouvés, on dénote à la fois des médicaments à usage humain et des médicaments à usage vétérinaire. Les 3 classes thérapeutiques les plus retrouvées dans l'environnement sont les antibiotiques, les anti-inflammatoires ainsi que les β -bloquants (Tableau I.1) [5].

Tableau I.1:Exemples de médicaments retrouvés dans l'environnement

Classe thérapeutique	Molécules
Antibiotiques	Ofloxacine, Chlortétracycline, Oxytétracycline, Roxithromycine, Sulfaméthazine Triméthoprim, Pénicilline, Lincomycine, Amoxicilline Spiramycine, Azithromycine, Clarithromycine, Erythromycine, N4-acétyl-sulfaméthoxazole, Streptomycine, Fluméquine, Ciprofloxacine
Anti-inflammatoires / analgésiques	Acide acétylsalicylique, Diclofénac, Ibuprofène, Fénoprofène, Paracétamol Indométhacine, Naproxène, Phénazone, Acétaminophène, Métamizol, Codéine,
β -bloquants	Bétaxolol Métoprolol, Propanolol, Nadolol, Aténolol, Sotalol,

La liste des résidus médicamenteux ne s'arrête pas là. En effet, de nombreuses substances pharmaceutiques sont métabolisées et génèrent différents produits de transformation, également présents dans l'environnement. Cependant, ces métabolites ne

sont que peu cités dans les publications car ils ne sont encore que rarement recherchés, du fait de la complexité de cette tâche et du manque de techniques analytiques adaptées [6].

Par ailleurs, la quantification des résidus médicamenteux présents dans les eaux diverge énormément entre les pays. En effet, les concentrations sont variables du fait du développement socio-économique, de l'activité humaine, de la réglementation, de l'accès aux soins, de l'environnement récepteur ainsi que des moyens mis en œuvre pour le traitement des eaux et pour l'approche analytique quantitative. Dans les pays en voie de développement, comme l'Inde, bien que l'accès aux soins soit limité, la pollution des eaux par les médicaments y est très importante de fait de la présence de nombreuses industries pharmaceutiques délocalisées, d'infrastructures de traitement des eaux peu performantes et de pouvoirs publics fermant les yeux sur les rejets industriels, souvent reversés directement dans l'environnement.

De plus, un paramètre supplémentaire doit être pris en considération, il s'agit de la persistance des composés dans l'environnement [6].

Une fois rejetés dans un milieu, les substances pharmaceutiques continuent leur cycle de dégradation et subsistent pendant des périodes plus ou moins longues, souvent méconnues du fait du peu de données disponibles [7].

En résumé, les doses de médicaments retrouvées dans les eaux sont « un milliard de fois plus faibles » que les doses actives, selon le Professeur ROIG B [4], responsable de l'unité bio-diagnostic du laboratoire d'étude et de recherche en environnement et santé (LERES). Cependant aucune étude ne permet de savoir quels sont les effets sur notre organisme d'une exposition au très long terme, ni les effets synergiques de différents résidus médicamenteux, ni les éventuels effets croisés médicaments/micropolluants (« effets cocktails »), ni les effets des métabolites issus de la dégradation des médicaments. En revanche, ce risque est déjà avéré chez l'animal, en particulier chez les poissons, et laisse donc supposer de potentiels dangers pour l'homme [4].

I.3 Différentes sources de contamination par produits pharmaceutiques

Les hôpitaux et l'industrie pharmaceutique sont les sources principales de pollution de l'environnement par les médicaments. Cependant, les résidus de médicament humains qui ont pour origine les effluents des hôpitaux et les réseaux d'évacuation des eaux usées contenant des excréta des patients (médecine de ville), sont traités dans la station d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique.

En revanche, les résidus vétérinaires rejoignent l'environnement sans stade d'épuration. En effet les effluents d'élevages peuvent rejoindre les eaux souterraines par percolation des excréments animaliers (lors des pâtures) et par épandage des lisiers agricoles.

Dans les effluents d'élevages industriels, trouvent des concentrations pouvant aller jusqu'à plusieurs milligrammes de tétracyclines par gramme de lisier de porcs ou de moutons.

Le développement des techniques analytiques, a permis la quantification de ces substances dans les divers compartiments environnementaux tels que les eaux usées urbaines, les stations d'épuration, les effluents d'élevage, les sols amendés par ces produits, les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux potables et les eaux estuariennes et côtières (figure I.1).

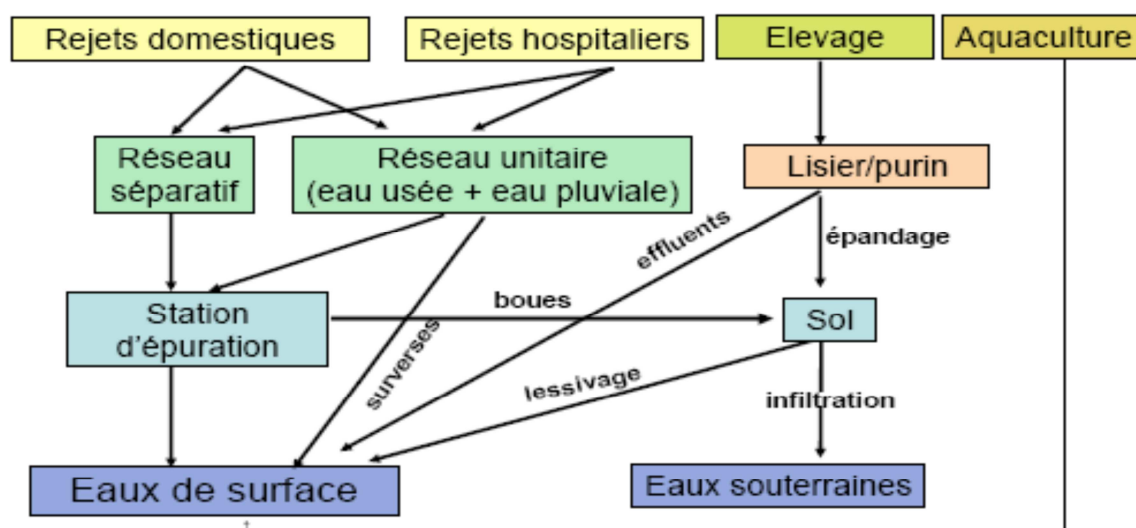


Figure I.1 : Les différentes sources de contamination par les médicaments.

Les données de la littérature concernant la caractérisation des eaux usées des hôpitaux et des usines pharmaceutiques sont rares. Le tableau I.2 donne quelques valeurs de demande chimique en oxygène (DCO) et de demande biochimique en oxygène (DBO₅) concernant ces effluents. Généralement ils présentent un rapport DCO/DBO₅ compris entre 2 et 4, ce qui correspond à un effluent moyennement dégradé. Dans quelques cas, ce rapport peut excéder 5, voire 15. Les procédés biologiques habituellement utilisés ne sont pas alors suffisants pour éliminer les polluants au-dessous des limites acceptables et l'application de traitements complémentaires s'avère nécessaire.

Tableau I.2 : Caractéristiques des effluents de l'industrie pharmaceutique et des hôpitaux.

Source	DCO mg O ₂ .L ⁻¹	DBO ₅ mg O ₂ .L ⁻¹	DCO/DBO ₅	Référence
Effluents de l'industrie pharmaceutique	1900	380	5	[8]
	13000	3900	3,3	[9]
	35000-40000	2100-2500	16	[10]
	7800	3000	2,6	[11]
Effluents hospitaliers	583	250	2,3	[12]
	1350	410	3,3	[13]
	2480	1268	2,0	[14]
	500	200	2,5	[15]

Un examen de la littérature disponible montre que les eaux usées provenant de l'industrie pharmaceutique et des établissements hospitaliers sont traitées avant d'être rejetées dans l'environnement, mais dans la plupart des cas seuls des procédés biologiques sont appliqués [16]. Plusieurs publications indiquent le devenir de médicaments particuliers après traitement biologique. Ces études montrent que certains produits comme le clofibrate ou la carbamazépine quittent les stations de traitement sans avoir subi aucune transformation [17], tandis que d'autres, comme le paracétamol, le métoprolol, le diclofénac, l'ibuprofène, le triméthoprime, la ciprofloxacine, le 17 β-estradiol, l'estrone, le sulfaméthoxazole, l'oxytétracycline, la doxycycline et l'ifosfamide ne sont éliminés que partiellement [18, 19, 20, 21] Certains scientifiques alertent aussi sur le fait que certaines stations d'épuration ne sont pas adaptées pour éliminer un bon nombre de médicaments, parce qu'elles sont principalement destinées à éliminer les phosphates et les nitrates [22,23]

Des médicaments comme les quinolones, les nitroimidazoles et sulfonamides ont aussi une biodégradabilité particulièrement faible [24, 25]. Ces derniers sont considérés comme moins biodégradables que le composé récalcitrant de référence, le pentachlorophénol[19]. C'est aussi le cas de la majorité des agents cytostatiques qui

représentent une classe de produits pharmaceutiques particulièrement inquiétante : même s'ils sont utilisés en quantités bien plus faibles que les autres médicaments, ils présentent des risques élevés pour l'homme avec une toxicité avérée pour le fœtus (effet cancérigène et mutagène). Parmi les vingt composés de ce type étudiés par Kummerer (2001), seulement deux se sont avérés biodégradables.

Parfois, l'efficacité des systèmes biologiques de traitement n'est qu'apparente car les polluants, en particulier les produits hydrophobes, se retrouvent dans la boue sous forme adsorbée. C'est le cas pour certains antibiotiques : des essais de laboratoire ont montré une élimination de 65% de la ciprofloxacine en solution, mais 78% de la quantité éliminée était retenue sur la boue, ce qui signifie qu'il n'y a pas eu en fait de destruction significative de la molécule par le procédé biologique [26]. Les boues constituent alors une nouvelle voie d'entrée des contaminants dans l'environnement si elles sont utilisées pour enrichir le sol en agriculture [27].

D'autres produits, mêmes s'ils sont relativement bien dégradés par les procédés biologiques, peuvent être transformés en sous-produits toxiques par les traitements tertiaires. C'est le cas du paracétamol, biodégradable d'après des études de laboratoire et en station [28, 29], mais que la chloration transforme en N-acétyl-p-benzoquinone et 1,4-benzoquinone imine. La première molécule est toxique pour le foie tandis que la seconde est suspectée d'être génotoxique et mutagène [30].

I.4 Toxicité des médicaments pour les organismes vivants

À ce jour, les principales études écotoxicologiques portent sur la toxicité aiguë de certaines molécules sur les organismes aquatiques. En général, la toxicité aiguë (EC_{50}) pour ces organismes est de l'ordre de 1 à 100 mg/l, soit des valeurs bien supérieures aux concentrations détectées dans l'environnement.

Même si les résidus de produits pharmaceutiques sont en général présents dans les eaux de rivières, on ne peut écarter totalement le risque toxique puisque certains composés peuvent présenter des effets synergiques [31, 32]. Ainsi le diclofénac et l'ibuprofène présentent un effet toxique pour les daphnies et les algues s'ils sont présents simultanément dans une eau.

Par ailleurs, on ne peut pas négliger le risque que certains composés pharmaceutiques puissent avoir un effet de perturbateur endocrinien. Les médicaments hormonaux (œstrogènes, progestatifs...) sont bien sûr à considérer. D'autres substances ont une NOEC plus faible chez les organismes « non-cibles » que sur l'organisme humain avec

de plus des effets parfois très différents de ceux prise en compte chez l'homme [33]. Par exemple, la fluoxétine, couramment utilisée chez l'homme comme antidépresseur (inhibiteur de la recapture de la sérotonine), est soupçonnée d'avoir un impact important sur les mollusques chez qui la sérotonine contrôle de nombreuses fonctions physiologiques, notamment reproductives [34, 35]

I.5 Impacts des produits pharmaceutiques sur l'environnement

Le danger éventuel des substances médicamenteuses sur l'environnement réside dans le fait que nombreuses d'entre elles ont le même comportement physico-chimique que des substances sécrétées par l'organisme hôte. Ainsi, 30% des médicaments produits entre 1992 et 1995 sont lipidiqes et persistants [36]. Ces propriétés leur permettent respectivement de passer les membranes cellulaires et de garder leur efficacité durant un intervalle de temps relativement long.

Ils peuvent avoir différentes actions au sein de l'organisme hôte. Ainsi, ils peuvent se substituer à des molécules, comme les enzymes, sur des récepteurs spécifiques. Ils ne permettent pas la réaction normalement induite par le complexe récepteur-molécule. Le site est alors caché pour la molécule active. Nous pouvons citer le cas de la quinolone (antibiotique), qui cache les sites des topoisomérases sur les branches de l'ADN, empêchant la copie de l'ADN, nécessaire à la multiplication des cellules [37].

En outre, ces substances risquent de se bioaccumuler et d'influer sur le bon fonctionnement des écosystèmes aquatiques et terrestres.

De plus, les connaissances sur la nature chimique des médicaments et de leurs métabolites sont très insuffisantes pour pouvoir connaître l'étendue réelle de la présence de ces substances dans l'environnement. En effet, il existe une grande diversité de médicaments : 3000 principes actifs utilisés en allothérapie. En France, il existe 4200 spécialités médicamenteuses et 850 présentations [38]. La situation est d'autant plus complexe que les principes actifs subissent de nombreuses biotransformations donnant des métabolites, parfois encore inconnus.

I.6 Stratégies de lutte contre la pollution par les produits pharmaceutiques

En ce qui concerne la surveillance des produits pharmaceutiques, la tendance actuelle est de définir des priorités afin que cette tâche puisse être restreinte à un nombre limité de molécules, mais il y a peu d'informations dans la littérature sur la façon d'effectuer cette sélection. La plupart des organismes d'Etat donnent la priorité aux molécules très utilisées, ainsi qu'à certaines molécules vendues en petites quantités, mais présentant une toxicité et une activité biologique élevées (hormones et médicaments utilisés en chimiothérapie). Pourtant, pour effectuer le contrôle sur un grand nombre de médicaments et réduire la liste, des informations supplémentaires comme la vitesse de dégradation dans les stations de traitement sont nécessaires. Cette dernière reste le plus souvent inconnue et les valeurs rapportées dans la littérature ont été évaluées dans les conditions de laboratoire [39, 40, 41]

La connaissance de l'impact des produits pharmaceutiques et de leurs interactions avec les écosystèmes, le biote (c'est-à-dire l'ensemble des organismes vivants - faune, flore, champignons et micro-organismes) et les êtres humains est limitée [26]. En outre, l'utilisation de produits pharmaceutiques croît avec le vieillissement des populations [42]. Ces raisons ont amené nos sociétés à mettre en avant le principe de précaution qui prévoit que chaque contamination a des effets négatifs sur la nature et que, par conséquent, nous devons agir bien avant d'avoir des preuves concrètes des effets nocifs causés par ces polluants. Jones et al. (2005) et Ternes et al. (2004) proposent plusieurs solutions pour réduire la présence de ces composés dans l'environnement : [43, 44]

- 1 - Le contrôle des médicaments à la source.
- 2 - Un traitement séparé des eaux particulièrement contaminées, principalement celles issues des hôpitaux.
- 3 - Le développement de nouveaux traitements qui peuvent éliminer ces composés.
- 4 - L'amélioration des systèmes de traitement déjà existants.

Selon Kummerer (2001), les composés organiques qui exigent une attention particulière sont les composés cytostatiques et les immunosuppresseurs en raison de leur effet cancérigène et mutagène, les antibiotiques et les désinfectants en raison de leur toxicité pour les bactéries et de leur potentiel à induire une résistance antibactérienne, les chlorophénols et les composés chlorés en raison de leur faible biodégradabilité, et enfin certains analgésiques et sédatifs à cause de leur consommation élevée

II. Principaux procédés de traitement des eaux contaminées

II.1 Procédés classiques de dépollution de l'eau

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques.

II.1.1 Les procédés physiques :

L'adsorption sur charbons actifs est très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (Surface spécifique de 700 à 1500 m²/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau [45].

De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [46, 47]. Des études ont aussi montré qu'il est possible d'immobiliser des ions métalliques tels que le cuivre, le zinc, le cadmium ou le chrome [48, 49].

La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé.

Les techniques membranaires[50] permettent la séparation de particules, de molécules ou d'ions entre deux phases. La membrane est constituée d'une couche mince (de dix à quelques centaines de micromètres) motrice de transfert. Cette force peut provenir de la convection ou de la diffusion des molécules induites par un gradient de champ électrique, de concentration, de pression ou encore de température.

La nature de la membrane varie et son application à la dépollution de l'eau en dépend fortement : il existe des membranes poreuses (microfiltration : pores de 0,05 à 10 µm, ultrafiltration : pores de 1 à 100 nm, nanofiltration: pores de 1 à 2 nm), des membranes denses (osmose inverse) ou encore des membranes échangeuses d'ions. Le procédé d'osmose inverse est utilisé pour le dessalement de l'eau de mer et la production d'eau ultra-pure [51]. Les autres procédés membranaires sont souvent couplés à d'autres

techniques (biologiques, chimiques) de dépollution et sont utilisés en tant que pré ou post traitement [52, 53].

II.1.2 Les procédés biologiques :

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés en particulier pour le traitement des eaux résiduaires urbaines. Le traitement des contaminants repose sur l'utilisation de microorganismes qui dégradent les polluants organiques en composés moins toxiques ou les minéralisent en dioxyde de carbone, eau et sels inorganiques.

Ces techniques peuvent être utilisées in situ ou ex-situ (à travers des bioréacteurs) sous des conditions aérobies ou anaérobies [54]. Le traitement in situ présente de nombreux avantages en matière de simplicité, de coût et d'efficacité [55]. Au sein d'une station d'épuration, il est souvent utilisé en aval des procédés physiques.

Un bioréacteur est un système dans lequel la dégradation biologique des contaminants est effectuée ex-situ selon des paramètres (température, pH, aération, agitation) bien définis et contrôlés. Par ce procédé, il a été rapporté dans la littérature de nombreux cas réussis de traitement d'eau contaminée par divers polluants chimiques (perchlorates , bromates , hydrocarbures chlorés ou encore des hydrocarbures aromatiques polycycliques).

Les principaux inconvénients des bioréacteurs sont l'apport d'énergie nécessaire et le pompage de l'eau à traiter. 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.

II.1.3 Les procédés chimiques :

Les traitements chimiques peuvent être classés selon 2 groupes : i) les méthodes de récupération qui consistent à précipiter, complexer ou coaguler et ii) les méthodes d'oxydation.

II.1.3.1 Les méthodes de récupération :

La clarification par «coagulation-floculation-décantation » est l'un des procédés les plus utilisés. Il permet l'élimination des matières en suspension. Les matières colloïdales sont coagulées par un apport en sels minéraux (de fer ou d'aluminium). Il y a formation de floccs qui entraînent les particules coagulées. Le mode d'action des coagulants a fait l'objet d'un grand nombre de recherches destinées à améliorer le rendement d'élimination des composés organiques [56,57].

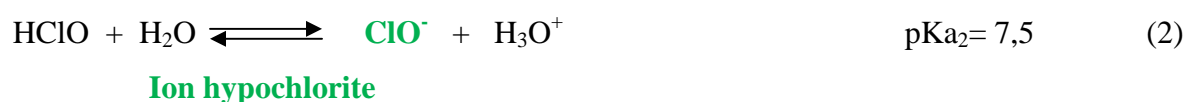
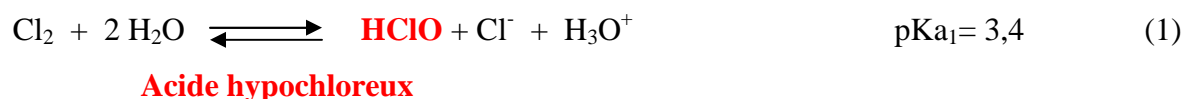
La précipitation par ajout d'un agent chimique permet de rendre insoluble l'espèce chimique à traiter que l'on peut ensuite récupérer par filtration. Par exemple, le phosphore difficilement dégradable par voie biologique, est précipité sous forme de phosphate (PO_4^{3-}) à l'aide de sels de fer(III) ou d'aluminium(III) [58]. Il peut aussi être adsorbé par les hydroxydes d'aluminium [59].

II.1.3.2 Les méthodes d'oxydation classiques :

La chloration et l'ozonation constituent les 2 voies majeures d'oxydation classique. Elles sont surtout appliquées à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore et l'ozone agissent sur les métaux, les matières organiques et inactivent les bactéries.

II.1.3.2.1 La chloration :

Le chlore est l'un des produits utilisés pour la désinfection de l'eau potable où il est employé essentiellement sous forme de chlore gazeux ou d'hypochlorite de sodium (eau de Javel). Dans l'eau, le chlore libre est présent sous trois formes acido-basiques: l'acide hypochloreux (HOCl), l'ion hypochlorite (ClO^-) et l'ion chlorure (Cl^-).



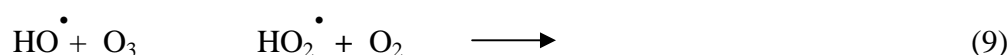
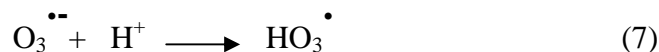
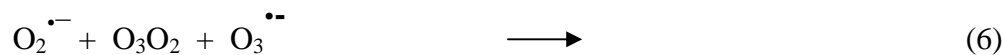
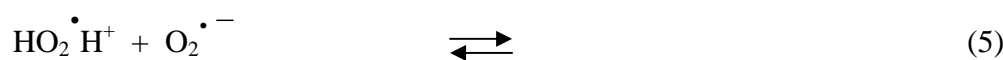
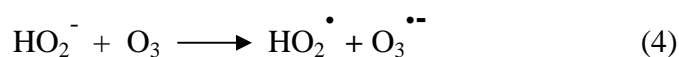
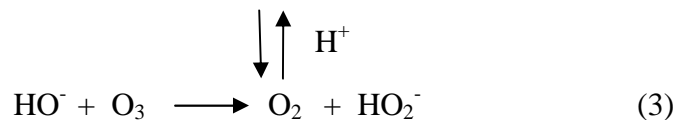
L'acide hypochloreux, majoritaire en milieu acide, possède l'action biocide la plus efficace. En effet il ne porte pas de charge électrique et sa forme ressemble à celle de l'eau. Il

traverse alors la membrane cytoplasmique, contrairement à l'ion hypochlorite qui lui, ne pénètre pas du fait de sa charge négative [60,61].

A l'intérieur de la cellule, HOCl bloque toute activité enzymatique, entraînant ainsi la mort cellulaire [62]. De plus, il a un pouvoir oxydant favorable à la dégradation de composés organiques [63].

II.1.3.2.2 L'ozonation :

L'ozone est produit dans des générateurs d'ozone par le biais de décharges électriques dans de l'air purifié et séché ou directement dans de l'oxygène industriel [64]. L'ozone se décompose rapidement au contact de l'eau en milieu alcalin pour former notamment des radicaux hydroxyles selon les équations (3) à (9) [65]. Dans ce cas, les anions hydroxyde jouent le rôle d'initiateurs.



Tandis que l'ozone n'oxyde lui-même que certaines substances, les radicaux hydroxyles formés, du fait de leur haute réactivité, oxydent un grand nombre de composés [66,67]. L'ozone possède en outre la capacité de détruire les microorganismes, ce qui lui confère un grand intérêt en tant que désinfectant [68].

II.1.3.2.3 Développement d'autres procédés d'oxydation

L'oxydation par des procédés classique demeure souvent partielle. La minéralisation totale de la matière organique, c'est-à-dire la conversion complète du composé cible en dioxyde de carbone, eau et ions inorganiques n'est pas forcément nécessaire. Cela dépend de la nature et de la toxicité des polluants à traiter [69].

Cependant, de nombreux sous-produits de dégradation peuvent être toxiques et ne peuvent donc ne pas être directement traités par des procédés biologiques. Il a aussi été très souvent observé que les polluants toxiques et/ou non biodégradables sont caractérisés par une haute stabilité chimique et par une forte difficulté à être totalement minéralisés.

La faible réactivité des oxydants électrophiles, y compris l'ozone, avec certains polluants organiques (composés saturés, certains composés chlorés, pesticides de la famille des triazines) a conduit les chercheurs à étudier plusieurs procédés plus efficaces que les procédés d'oxydation classiques pour le traitement de l'eau [70].

Ces techniques d'oxydation sont regroupées sous le terme de procédés d'oxydation avancées (POA). L'activation catalytique et/ou photochimique du processus oxydatif est utilisée dans le but d'obtenir une oxydation totale et une minéralisation complète des polluants organiques.

II.2 Les procédés d'oxydation avancés

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze[71] comme «des procédés de traitement des eaux à des températures et pressions ambiantes », dont lesquels les composés organiques thermodynamiquement instables sont éliminés [72]. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation faisant appel à des intermédiaires radicalaires, particulièrement les radicaux hydroxyles $\text{HO}\cdot$ [73].

Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par des matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\text{HO}\cdot$. Le principe commun de ces procédés est de générer directement dans le milieu (in situ) des entités appelées radicaux libres qui sont des intermédiaires radicalaires très réactifs [71]. Ces entités sont :

- ✓ le radical hydroxyle $\text{HO}\cdot$ le plus réactif,
- ✓ l'ion radical superoxyde $\text{O}_2\cdot^-$: assez réactif,
- ✓ l'ion ozonide $\text{O}_3\cdot^-$: peu réactif,
- ✓ le radical hydroperoxyde $\text{HO}_2\cdot$: inerte,
- ✓ le radical $\text{HO}_3\cdot$: inerte.

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux, car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- ✓ ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques.
- ✓ ils produisent des sous produits peu dangereux et n'induisent pas de pollution secondaire.
- ✓ ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants.
- ✓ ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal.
- ✓ ils sont simples à manipuler et ne présentent ni toxicité, ni corrosion pour les équipements.

II.2.1 Principaux procédés d'oxydations avancées

Les POA offrent différentes possibilités pour la formation des radicaux hydroxyles: l'activation peut être de nature catalytique, électrochimique et/ou photochimique. Le Tableau I.3 présente une classification possible des POA en distinguant les procédés photochimiques des autres.

Tableau I.3 Différents procédés d'oxydation.

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Peroxonation (O_3/H_2O_2)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)	UV/ H_2O_2/O_3
Sonochimie	Photo-fenton
Radiolyse	Photocatalyse hétérogène
Electro-fenton	Sonophotocatalyse
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

II.2.2 Le radical hydroxyle

II.2.2.1 Réactivité des radicaux HO•

Les POA sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort qui est le radical hydroxyle. Ce dernier peut être produit par différents procédés: chimique, photochimique, biologique, électrochimique, sonochimique, radiolytique et techniques de décharge [74, 75], par le clivage de la liaison selon l'équation:



Tableau I.4: Potentiel d'oxydation pour différents oxydants dans l'eau. (pH = 0, T = 25°C).

Oxydant	Potentiel d'oxydation E ⁰ (V/ENH)
F ₂	3,03
HO•	2,70
O•	2,42
O ₃	2,07
H ₂ O ₂	1,78
HO ₂ •	1,70
MnO ₄ ⁻	1,67
ClO ₂ ⁻	1,50
Cl ₂	1,36
O ₂	1,23

Une fois produit en milieu homogène (photolyse de H₂O₂), ou en milieu hétérogène (activation d'un semi conducteur), le radical hydroxyle (HO•) est une espèce très réactive et dont le pouvoir oxydant est élevé E° [HO•/H₂O₂] = 2,7 V (Tableau I.4). C'est pourquoi l'oxydation par HO• a été l'objet de l'attention de la plupart des développeurs des technologies d'oxydation avancée.

Il présente de nombreux avantages par rapport aux autres oxydants puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux car il répond à un ensemble de critères d'exigence en particulier de par sa non-sélectivité.

II.2.2.2 La cinétique de réaction des radicaux HO•

Le radical hydroxyle (HO•) réagit très rapidement avec beaucoup d'espèces organiques, montrant des constantes cinétiques qui s'étendent de 10^8 et $10^{10} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. [76] La vitesse de réaction du radical hydroxyle HO• sur les composés organiques (S) est décrite comme suit: $\text{S} + \text{HO}\bullet \rightarrow \text{produits}$ (11)

L'expression cinétique s'écrit:

$$v = -\frac{d[\text{S}]}{dt} = -\frac{d[\text{OH}\cdot]}{dt} = k[\text{S}][\text{OH}\cdot]$$

Avec [S]: concentration en composé organique.

En admettant le principe de l'état stationnaire pour les radicaux hydroxyles, l'équation précédente s'écrit: $v = k_{\text{app}} \times [\text{S}]$

Avec : $k_{\text{app}} = k \times [\text{HO}\bullet]$

Le temps de demi-vie des radicaux HO• est estimé inférieur à 70 ns dans l'eau [77]. D'après les valeurs rapportées dans la littérature, la constante de réaction (k) est en moyenne 10^2 fois plus faible pour les composés saturés dérivés du méthane que pour les composés aromatiques pour lesquels les radicaux HO• ont plus d'affinité. Les radicaux HO• réagissent plus rapidement sur les aromatiques porteurs de groupements activant (-OH, -CH₃...) que sur ceux substitués par des groupements désactivant (-NO₂, -COOH...).

I.2.2.3-Réactions parasites

En pratique, il faut noter que les radicaux HO• peuvent être consommés par des ions présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tel que H₂O₂, O₃, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ et NO₂⁻ (tableau I.5). Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation.

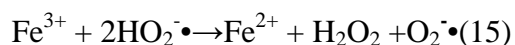
Tableau I.5 : Réactions des radicaux HO• affectant l'efficacité de l'oxydation radicalaire.

Réactions	$k_{HO\cdot}$ ($l.mol^{-1}.s^{-1}$)	Références
$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HO_2\cdot + H_2O$	$2,7 \times 10^7$	[78]
$HO\cdot + Fe^{2+} \rightarrow HO^- + Fe^{3+}$	$3,5 \times 10^8$	[79]
$HO\cdot + HO_2\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$6,0 \times 10^9$	[78]
$HO\cdot + O_3 \rightarrow HO_2\cdot + O_2$	$2,0 \times 10^9$	[78]
$HO\cdot + HCO_3^- \rightarrow HO^- + HCO_3\cdot$	$8,5 \times 10^6$	[78]
$HO\cdot + CO_3^{2-} \rightarrow HO^- + CO_3\cdot$	$3,9 \times 10^8$	[78]
$HO_2\cdot + O\cdot \rightarrow HO_2^- + O_2$	$9,7 \times 10^7$	[80]
$HO\cdot + HPO_4^{2-} \rightarrow HPO_4\cdot^- + OH^-$	$1,5 \times 10^5$	[80]
$HO\cdot + H_2PO_4^- \rightarrow HPO_4\cdot^- + H_2O$	10^7	[80]
$HO\cdot + Cl^- \rightarrow HOCl\cdot$	$4,3 \times 10^9$	[79]
$H^+ + HOCl \rightarrow Cl\cdot + H_2O$	$2,1 \times 10^{10}$	[79]
$HO\cdot + NO_2^- \rightarrow NO_2\cdot + OH^-$	$1,0 \times 10^{10}$	[79]
$HO\cdot + Br^- \rightarrow Br\cdot + OH^-$	$1,1 \times 10^9$	[79]
$HO\cdot + I_2 \rightarrow I\cdot + HOI$	$1,1 \times 10^{10}$	[79]

III. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

III.1. Généralités

En 1894, Henry. J. FENTON a publié son projet concernant l'oxydation de l'acide tartrique par le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) en présence d'ions ferreux. Il a constaté une augmentation significative du pouvoir oxydant de H_2O_2 . Les travaux suivants ont montré que le mélange (Fe^{2+}/H_2O_2) nommé « réactif de Fenton », est un oxydant puissant pour une large variété de composés organiques notamment des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et des aromatiques polycycliques [81]. En 1934, Harber et Weiss avaient constaté que l'oxydant actif généré par la réaction de Fenton est le radical hydroxyle .OH selon une série de réactions [82] :



La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, et en particulier dans le traitement des eaux usées, n'a été abordée que dans les 20 dernières années.

III.2. Mécanisme de décomposition de H₂O₂ par Fe²⁺ en solution aqueuse

La réaction spontanée entre Fe²⁺ et H₂O₂ dans une solution aqueuse et acide passe par l'oxydation des ions Fe²⁺ en Fe³⁺, en mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles (·OH) (équation 12). Elle peut être suivie par plusieurs réactions (13, 16-19).



Cette série de réactions présente seulement les réactions majoritaires dans le procédé Fenton où le fer joue le rôle d'un catalyseur, sans prendre en considération les produits intermédiaires qui sont principalement des espèces binucléaires [FeOFe]⁵⁺ (voir la figure I.2).

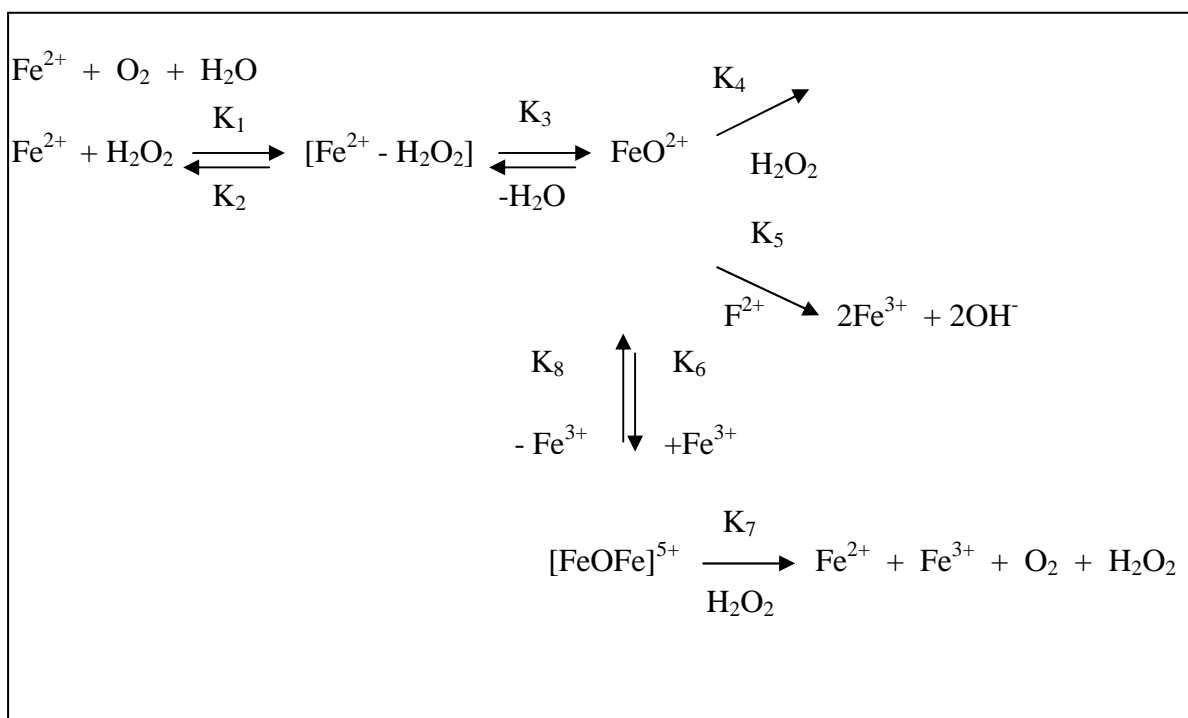


Figure I.2: Mécanisme de réaction de Fenton proposé par Kremer (1999) [83].

III.3 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres gouvernant ou influençant la cinétique de réaction de Fenton ont été étudiés :

- ✓ le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, [84], au delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction, [85],
- ✓ Rapport H_2O_2/Fe^{2+} , l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles, [86],
- ✓ Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction [87, 88, 89],
- ✓ Source d'irradiation, [89],
- ✓ Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur), [90].

III.4 Application du réactif de Fenton dans le traitement des eaux et des effluents

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation/précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de 2,0 à 4,0, avec une valeur optimale à pH 2,8 [91]. Au-delà des valeurs de pH comprises entre 3,0 et 4,0, le fer (Fe^{2+} et Fe^{3+}) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POAs, le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer.

Cependant, l'utilisation de ligands organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant générera évidemment un coût supplémentaire. L'activation du peroxyde

d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la dégradation de certains composés organiques réfractaire.

Par exemple, [92] ont étudié l'efficacité du réactif de Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) pour la dégradation du naphtalène présent dans les eaux brutes destinées à la consommation humaine. Les essais ont été effectués à différents pH (pH 4,0 et pH 7,0) en utilisant l'action combinée peroxyde/fer ferreux en imposant différentes concentrations de réactifs, ou encore, en utilisant l'action seule du peroxyde. Les meilleurs résultats ont été enregistrés grâce à l'action combinée peroxyde/fer ferreux. Pour des concentrations relativement élevées de H_2O_2 (10 à 12 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), le peroxyde d'hydrogène en présence de fer ferreux (30 mg $\text{Fe}^{2+} \cdot \text{L}^{-1}$) permettait d'obtenir des taux d'élimination de naphtalène de 99 et 96 % à des pH respectifs de 4,0 et 7,0. En comparaison, pour des concentrations relativement faibles de H_2O_2 (2 à 3 mg $\text{H}_2\text{O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$), des rendements de dégradation de 84 et 68%, étaient respectivement enregistrés à pH 4,0 et 7,0. L'action seule du peroxyde d'hydrogène était quasiment inefficace pour l'oxydation du naphtalène.

D'autres études ont également montré l'efficacité du procédé Fenton dans de multiples applications. Par exemple, le réactif de Fenton a été utilisé pour la décoloration d'effluents provenant d'industries de teinture [93], pour la destruction de composés organiques toxiques tels que le 2,4,6-trinitrotoluène [94], le 2,4-dinitrophénol [95, 96], le chlorobenzène [97], le tétrachloroéthylène[98], les chlorophénols[99, 100, 101], les haloalcanes[102].

III.4 Avantages et inconvénients

❖ avantages

- ✓ simple à réaliser;
- ✓ élimination rapide des polluants;
- ✓ production in-situ des radicaux réactifs;
- ✓ ne produise pas de déchets secondaires;
- ✓ efficace pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables [103].

❖ inconvénients

- ✓ la consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en œuvre, qui les rend très couteuse, pour traiter des polluants très concentrés [104];
- ✓ il n'est pas favorisé pour le traitement de grands volumes;
- ✓ c'est un procédé émergent [103].

- ✓ la production de boues due au fer et des sous-produits, [105].

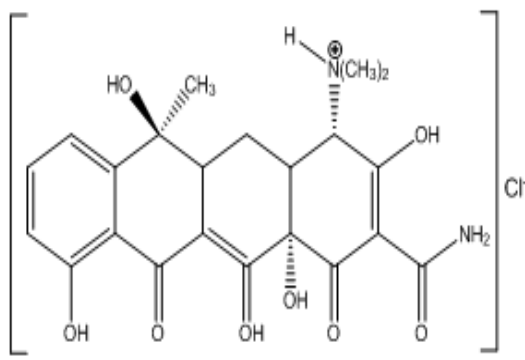

Chapitre II

Protocol experimentale et technique d'analyse

II.1 Structure chimique de l'antibiotique considéré

L'antibiotique utilisé dans cette étude est de qualité analytique. Il est utilisé sans purification préalable.

Tableau II.1 : Propriétés chimique de la tétracycline

Nom Commercial	Tétracycline hydrochloride (FlukaBiochemika)
Pureté (%)	96
Masse Molaire (g mol ⁻¹)	480.90
Formule chimique	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl
Structure	
Longueur d'onde λ _{max} (nm)	355
Apparence	 Solide poudreux, jaune, inodore
Température de fusion (T _f)	172.5 °C
Solubilité dans l'eau à T ≈ 25 °C	231 mg/L

II.2 Produits chimiques utilisés

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau II.2.

Tableau II.2 : Produits chimiques utilisés et leurs origines

Produits	Origine
Acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Sigma-Aldrich
Sulfate d'argent (Ag ₂ SO ₄)	Biochem-Chemopharma
Sulfate mercurique (HgSO ₄)	Carlo-Erba
Bichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	Sigma-Aldrich
Hydroxide de sodium (NaOH)	Panreac
Sulfate ferreux, sept foishydraté (FeSO ₄ .7H ₂ O)	Sigma-Aldrich
Biphtalate de potassium (KHC ₈ H ₄ O ₄)	Sigma-Aldrich
Chlorure ferrique six fois hydraté (Cl ₃ Fe. 6H ₂ O)	Riedel-de haen
Sulfate de magnésium sept fois hydraté (MgSO ₄ . 7H ₂ O)	Biochem-Chemopharma
Chlorure d'ammonium (NH ₄ Cl)	Sigma-Aldrich

II.3 Méthodologie expérimentale

II.3.1 Préparation de la solution de la tétracycline :

La solution mère du (TC) de concentration 0,1 g/L a été préparée en mettant la poudre dans un litre d'eau distillée. Les solutions standard pour l'établissement de la courbe d'étalonnage, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées. Le suivi de l'évolution de la concentration du (TC) au cours du temps est effectué par spectrophotométrie UV/Visible.

II.3.2 Principe de la spectrophotométrie UV-Visible

La spectrophotométrie est une technique analytique quantitative, qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. La méthode repose sur la loi de Beer-Lambert.

Le taux de décroissance de l'intensité lumineuse en fonction de l'épaisseur du milieu absorbant est donné par la loi de Beer-Lambert

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C$$

A : absorbance

l : Longueur du chemin optique.

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

C : la concentration.

La spectrophotométrie UV-Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages.

II.3.3 Caractérisation par spectrophotométrie UV-Visible des solutions de tétracycline

Pendant le traitement par le procédé Fenton, les concentrations résiduelles en TC ont été évaluées au moyen d'une spectrophotométrie UV-Visible

a-Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale de la tétracycline

Le spectre d'absorbance de la TC a été balayé entre 200 et 400 nm afin de suivre sa concentration. La tétracycline présente deux pics d'absorption à 270 et 355 nm (figure II.1). Les différentes absorbances ont été déterminées en utilisant des solutions standard variantes de 5 à 40 mg/L à la longueur d'onde maximale de 355 nm. Ainsi, une courbe d'étalonnage a été tracée.

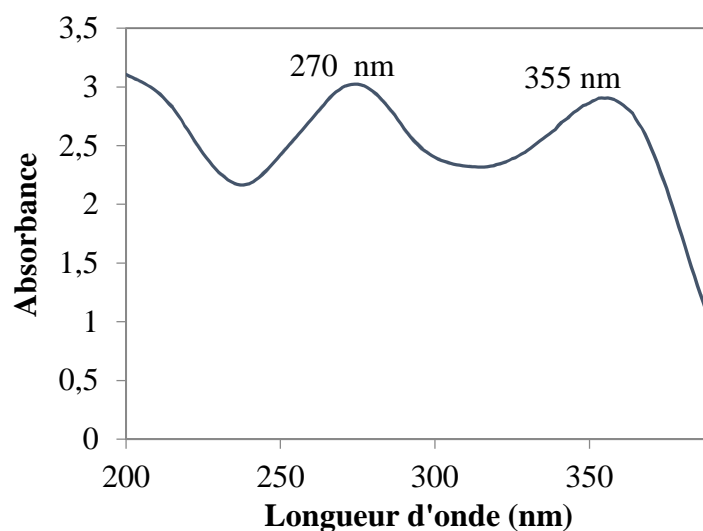


Figure II.1 : Spectre d'absorption UV-visible de la tétracycline dans l'eau (C = 0.1 mg/L)

b. Courbe d'étalonnage de la tétracycline (TC)

La courbe d'étalonnage est obtenue par le tracé des l'absorbances en fonction des différentes concentrations de la tétracycline (figure II.2).

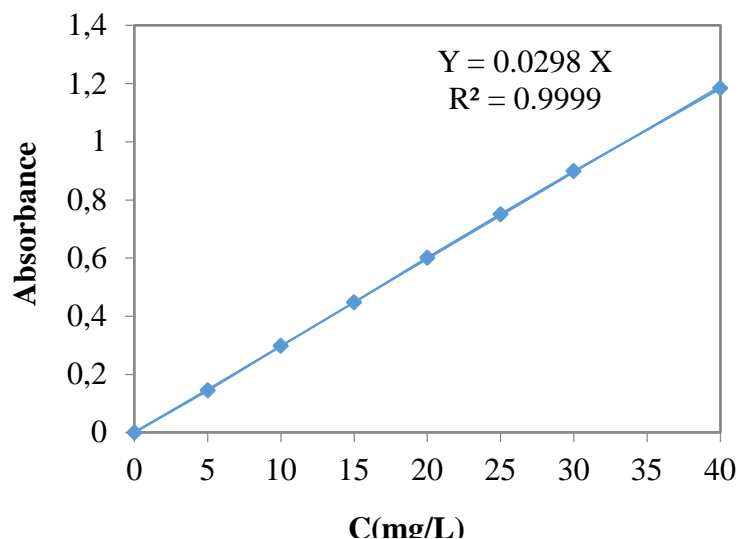


Figure II.2 : Courbe d'étalonnage de la tétracycline à $\lambda_{\max}=355\text{nm}$

L'obtention d'une droite ($A = a \times C$) de pente a et d'ordonnées à l'origine $(0, 0)$, nous a permis de dire que la loi de Beer-Lambert est vérifiée dans notre étude pour des faibles teneurs en chromophore ($C < 50\text{mg/L}$), ce qui permet de relier la concentration de la tétracycline à son absorbance.

II.3.4 Dispositif expérimental du procédé Fenton

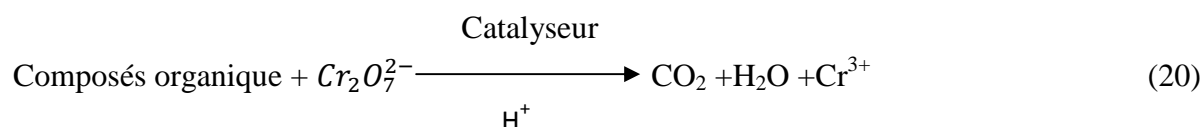
L'oxydation de la tétracycline par le procédé Fenton a été réalisée dans le réacteur représenté sur la figure (II.3). Le réacteur est de capacité 1000mL, de forme cylindrique à double paroi (en verre) pour maintenir la solution à température constante. Un volume de 250 mL de TC est soumis à un traitement par procédé Fenton en utilisant les réactifs H_2O_2 et Fe^{2+} , le pH du mélange est ajusté à 3.



Figure II.3 : Photo du réacteur Fenton utilisé

II.3.5 Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour oxyder la matière organique et inorganique oxydable contenue dans l'échantillon. Le principe de mesure est basé sur la méthode standard colorimétrique du chauffage à reflux. La matière oxydable contenue dans un échantillon est oxydée par chauffage à reflux avec un excès de dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique. Ceci en présence de sulfate d'argent comme catalyseur et de sulfate de mercure. Ce dernier permet de complexer les ions chlorures (réaction 20). La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.



Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. Une courbe d'étalonnage obtenue avec Biphthalate de potassium ($KHC_8H_4O_4$) a été utilisée à cet effet.

II.3.5.1 préparation des solutions :

a-Solution de digestion

Dissoudre 10,2g de $K_2Cr_2O_7$ préalablement séché à $105^\circ C$ pendant 2 heures, dans 500mL d'eau distillée, puis on ajoute doucement 167mL H_2SO_4 et 33.3g de $HgSO_4$ et on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée.

b-Réactif acide

Ajouter 5.5g d' Ag_2SO_4 dans H_2SO_4 concentré par 1 Kg d'acide sulfurique. Laisser reposer 1 à 2 jours Ag_2SO_4 soit complètement dissous.

c-Solution étalon

Une solution de Biphtalate de potassium 851 mg/L est préparée, cette solution a théoriquement une valeur de DCO de 1000 mg/L. Des dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées de 100mL selon la gamme d'étude puis 0,5mL d'acide sulfurique à 9N est ajouté et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

II.3.5.2 Protocole de mesure de la DCO

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon. On prélève à l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon et on l'introduit dans un tube. Puis on ajoute lentement 1,5mL de la solution de digestion à l'aide d'une burette dans chaque tube 3,5mL de réactif acide sans aussi ajoutés, Les tubes sont vissés et portés dans un bloc chauffant (réacteur à DCO) à une température de $148^\circ C$ durant 2 heures .

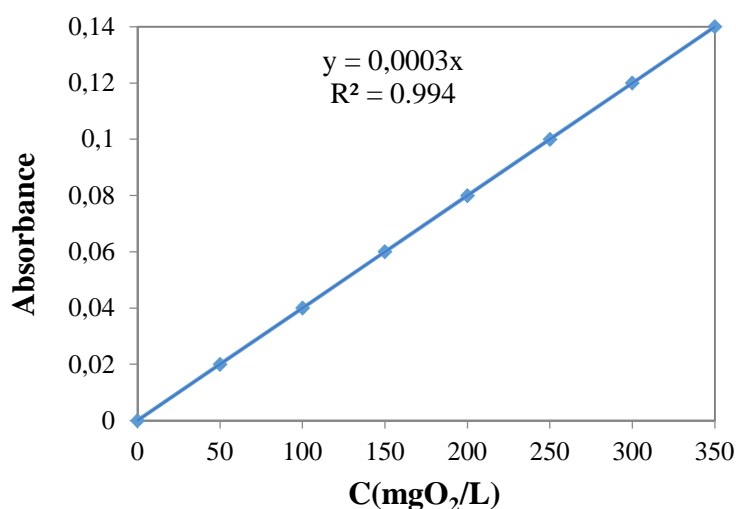


Figure II.4 : Courbe d'étalonnage pour la mesure de la DCO

Après refroidissement à température ambiante. On mesure l'absorbance de l'échantillon à 600nm à l'aide d'un spectrophotomètre. La courbe d'étalonnage de l'absorbance en fonction de la demande chimique en oxygène est donnée par la (figure II. 4)

Le pourcentage d'abattement de la DCO permet d'apprécier l'efficacité de la dépollution de l'eau. Il exprimé à partir de la relation suivante (21) :

$$DCO (\%) = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} * 100 \quad (21)$$

DCO_0 : valeur initiale de la demande chimique en oxygène exprimée en $mg O_2 L^{-1}$.

DCO : valeur de la demande chimique en oxygène à l'instant (t) exprimée en $mg O_2 L^{-1}$.

II.3.6 La demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO_5)

La DBO_5 est le paramètre le plus utilisé pour estimer le taux de dégradation d'une substance organique dissoute dans l'eau, en présence des micro-organismes. La DBO_5 mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans l'eau usée. Elle repose sur le principe de la méthode respirométrique (sans mercure), en utilisant le système OxiTop IS6 WTW (Alès, France). Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation (300 rpm) et de température ($20^\circ C$) constantes. Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par des pastilles de soude (NaOH) contenues dans le réservoir de la bouteille ; il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Cette chute de pression est mesurée par un capteur surmontant la bouteille (Figure II.5).

Les microorganismes utilisés sont des boues activées provenant d'un bioréacteur de laboratoire.

Après lavage des boues selon le protocole expérimental décrit dans la partie II.3.8, la quantité de matière sèche est déterminée afin de connaître la concentration des boues dans le réacteur. L'inoculum microbien considéré est de $0,05 g L^{-1}$.

Une série de solutions nutritives (g/L^{-1}) : $MgSO_4, 7H_2O$ (22,5) ; $CaCl_2$ (27,5) ; $FeCl_3$ (0,15) ; NH_4Cl (2,0) et une solution tampon composée de ($g L^{-1}$) : Na_2HPO_4 (6,80) et KH_2PO_4 , (2,80) sont préparées afin d'assurer les conditions favorables à la croissance des microorganismes.

Le volume total dans le flacon à DBO₅ varie en fonction de la charge polluante. Cette dernière est estimée par la valeur de la DBO₅ déduite de celle de la DCO, déterminée expérimentalement d'après l'équation (22) :

$$DBO_5 = \frac{DCO}{1.46} \quad (22)$$

Ainsi, le volume totale à considérer, celui des nutriments, de la solution tampon et des boues activées à ajouter sont alors déduits (Tableau II.3) [PNE 77-003, 1978] ; [Darraq et al., 2010].

Tableau II.3 : Correspondance entre la gamme de DBO₅ et les volumes

Gamme de DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	V _T (mL)	Facteur	V _{Nut} (μL)	V _{ST} (mL)	V _{BA} (mL)
0-40	432	1	800	4	50
0-80	365	2	650	3	40
0-200	250	5	450	2	30
0-400	164	10	250	1,25	20
0-800	97	20	175	0,85	11
0-2000	43,5	50	75	0,35	5

V_T: Volume total

V_{Nut}: Volume de solution des nutriments (V_(MgSO₄, 7H₂O) ; V_(CaCl₂) ; V_(FeCl₃) et V_(NH₄Cl))

V_{ST}: Volume de solution tampon (V_(Na₂HPO₄ ; KH₂PO₄))

V_{BA}: Volume de solution de boues activées

$$V_T = V_{Ech} + \sum V_{Nut} + V_{ST} + V_{BA}$$

V_{Ech} : Le volume d'échantillon à prélever de la solution contenant les composés organiques(CO). Dans notre étude, ce volume d'échantillon correspond à la solution, traitée ou non traitée, en TC.

$$\sum V_{Nut} = V_{MgSO_4, 7H_2O} + V_{CaCl_2} + V_{FeCl_3} + V_{NH_4Cl}$$

$$V_{ST} = V_{(Na_2HPO_4; KH_2PO_4)}$$

$$V_{BA} = V_{Boues Active}$$

Lors de l'analyse de la DBO₅, la solution témoin, l'échantillon à blanc et la solution sont lancés en parallèle. Toutes les expériences réalisées sont toujours dupliquées, afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

II.3.7 Préparation de la solution à analyser

Les gammes les plus utilisées sont : 0-40 et 0-400 mg O₂ L⁻¹.

Pour la gamme 0-40 mg O₂ L⁻¹, le volume total de la solution (V_T) est de 432 mL (Tableau II.3), le volume de l'échantillon (V_{Ech}) à prélever de la solution contenant les composés organiques est de 375 mL.

La solution à analyser est composée de :

$$V_{Ech}=375\text{mL}$$

$$\sum V_{Nut} = 800\mu\text{L} + 800\mu\text{L} + 800\mu\text{L} + 800\mu\text{L} = 3200\mu\text{L} = 3,2\text{ mL}$$

$$V_{ST} = 4\text{ mL}$$

$$V_{BA} = 50\text{mL}$$



Figure II.5 :Photo du dispositif expérimental OxiTop mètre

Pour la gamme 0-400 mg O₂ L⁻¹, le volume d'échantillon (V_{Ech}) à prélever de la solution contenant les CO est de 142 mL.

Tous les flacons de DBO contenant les volumes d'échantillons de solutions des CO, les solutions nutritives et quelques gouttes d'inhibiteur de nitrification (solution 10 mg L⁻¹ N-Allylthiourée) sont ajustés à pH = 7 ± 0,2, avec une solution de NaOH. Ainsi, les volumes des solutions tampons sont ajoutés selon la gamme. Avant l'inoculation, les flacons à DBO sont

maintenus ouverts sous agitation magnétique au minimum pendant 2 heures et puis ils sont mis au repos pendant 1 heure. Une fois que les flacons sont prêts :

Introduire deux pastilles de NaOH dans les capuchons en plastique, puis les insérer sur les flacons et visser les bouchons OxiTop.

II.3.8 Lavage des boues

Les boues activées inoculées proviennent du centre d'enfouissement technique de Boumerdès. Les boues ont été lavées 3 fois avec de l'eau de robinet, afin d'éliminer tout autre aliment que ceux contenus dans les milieux de culture et 2 fois avec l'eau distillée. Après chaque lavage, on procède à une centrifugation à 3000 rpm, pendant dix minutes. Le surnageant est séparé du culot (boues), afin d'éliminer toute source résiduelle de carbone ou minérale. Après lavage des boues, la quantité de matière sèche est déterminée afin de calculer la concentration en boues dans le réacteur.

Chapitre III

Resultats et discussion

La principale réaction de Fenton est la combinaison d' H_2O_2 avec Fe^{2+} . Celle-ci permet la génération de radicaux hydroxyles en milieu aqueux selon l'équation ci dessous. Les radicaux hydroxyles ainsi formés peuvent oxyder efficacement les polluants organiques biorécalcitrants et toxiques, en milieu aqueux. Dans ce travail, l'influence des paramètres expérimentaux : concentration initiale en tétracycline (TC), concentration en catalyseur Fe^{2+} , concentration en oxydant H_2O_2 et la température du milieu réactionnel, sur l'oxydation par le procédé Fenton, a été étudiée. Nous avons examiné, dans les conditions optimales de concentration en ions ferreux, de concentration en H_2O_2 , de température et de 25 mg/L concentration en TC, la cinétique de dégradation de la tétracycline ainsi que la constante de vitesse apparente de la TC. Par ailleurs, l'efficacité du traitement de la tétracycline par le procédé Fenton est, également, estimée par l'évolution de la biodégradation au cours du temps par la mesure de la DCO et DBO_5 , du rapport DBO_5/DCO .



III-1-Etude de la cinétique d'oxydation de la tétracycline (TC) par procédé Fenton

Le procédé Fenton fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de dégradation et l'oxydation. Parmi ces paramètres, on distingue la température du milieu réactionnel, la concentration en catalyseur, la concentration initiale en antibiotique TC, la concentration de l'oxydant H_2O_2 . La valeur de pH du milieu pour le procédé Fenton est maintenue constante autour de 3 au cours des expériences.

III-1-1-Effet de la température

Des solutions aqueuses de 25 mg/ L en TC ont été traitées par le procédé Fenton dans les conditions suivantes : températures de 25, 35 à 50°C, concentrations en catalyseur FeSO_4 de 10^{-5} M, concentration en oxydant H_2O_2 de 10^{-3} M et pH : 3. La Figure III-1 montre une oxydation significative de la tétracycline au cours du temps. Un taux d'abattement en DCO de 61,20 ; 67,16 et 80,59% est enregistré pour une température de 25, 35 et 50°C après 5h de traitement, respectivement.

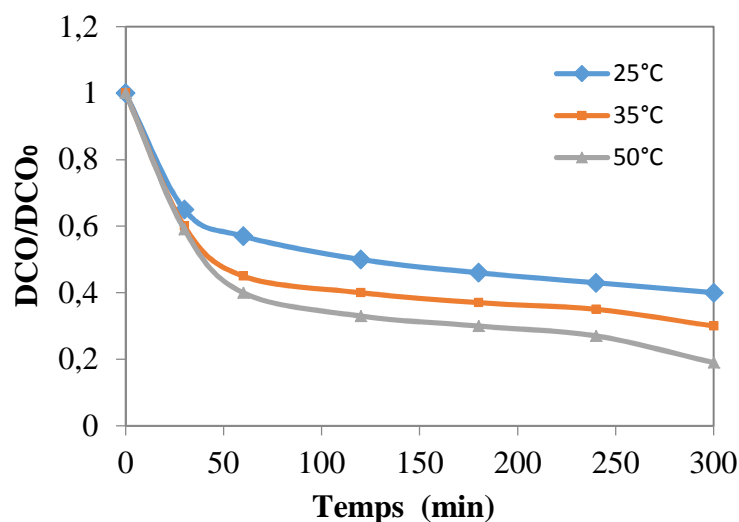


Figure III-1 : Effet de la température sur l'oxydation de la TC par le procédé Fenton. [TC] = 25mg/L, V = 250 mL, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}$ M, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}$ M, pH = 3, T = 25, 35 et 50°C

Ces résultats montrent que l'efficacité de l'oxydation par le procédé Fenton dépend de la température du milieu. Une augmentation de la température entraîne, une production importante des radicaux hydroxyles qui est responsable de l'oxydation de la tétracycline d'où un taux d'abattement en DCO important. Selon Khamaruddin et al, (2011), une augmentation de température favorise la formation des radicaux $\text{OH}\cdot$ d'après la loi d'Arrhenius, ainsi que la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C. Cependant, il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou valeur la plus haute préférable), par conséquent, les températures supérieures à 60°C ne sont pas utilisées. Ainsi, la valeur optimale de température retenue pour la suite des expériences est de 50 °C

Tableau III-1: Taux d'abattement en DCO après 5 h de traitement par le procédé Fenton en fonction de la température suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-1)

Température (°C)	Taux d'abattement en DCO (%)
25	61,20
35	67,16
50	80,59

III-1-2- Effet de la concentration du catalyseur Fe^{2+}

Les ions de fer sont les catalyseurs les plus utilisés pour l'oxydation des polluants organiques dans le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) dû à ses critères historiques, environnementaux et économiques [106].

Une fois la température optimale est déterminée et le pH fixé à 3, il convient d'établir la concentration en catalyseur pour laquelle l'oxydation de la TC serait cinétiquement favorisée. Pour cela, des solutions aqueuses à 25 mg/L en TC ont été traitées avec des concentrations en catalyseur Fe^{2+} de 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$ 10^{-4} M. L'évolution de l'oxydation de la tétracycline en fonction du temps est donnée par la figure III-2 et le tableau III-2.

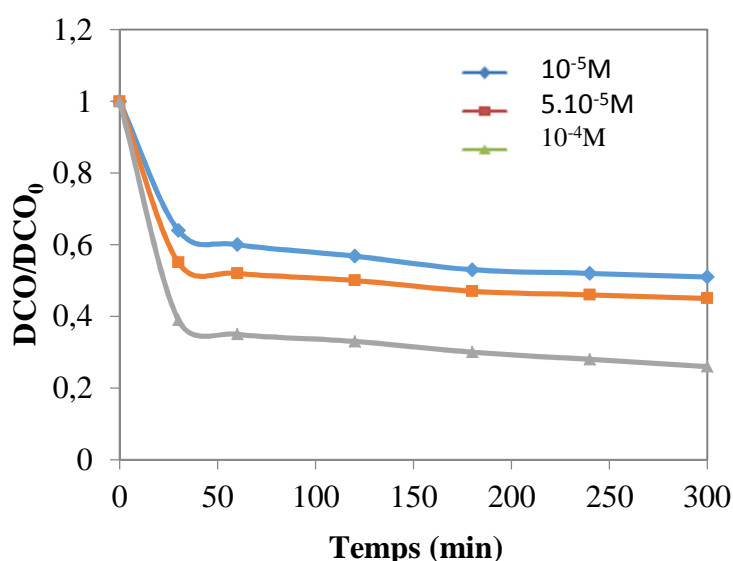
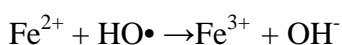


Figure III-2 : Effet de la concentration en catalyseur sur le traitement de la TC par le procédé Fenton. [TC] = 25mg/L, V= 250 mL, T = 50°C, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}$ M, pH =3, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-5}, 5 \cdot 10^{-5}, 10^{-4}$ M

Les taux d'abattement en DCO atteints sont de : 32,76 ; 55,18 et 74,14 % pour des concentrations en FeSO_4 respectifs de 10^{-5} , $5 \cdot 10^{-5}$ 10^{-4} M, après 5 h de traitement. Ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration en Fe^{2+} fait augmenter la réaction d'oxydation de la tétracycline. En effet, des nombreux chercheurs ont montré que l'augmentation de la concentration en fer (pH=3, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-3}$ M) conduit toujours à une augmentation de la vitesse d'oxydation des polluants organiques [107, 108, 109, 110]. Cette augmentation n'est pas toujours proportionnelle, du fait qu'il ya par la mise en place d'une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles, lorsque la concentration en Fe^{2+} est importante selon la réaction suivante :



La valeur 10^{-4} M, concentration en catalyseur FeSO_4 , est, par conséquent, considérée dans la suite des travaux.

Tableau III-2: Taux d'abattement en DCO après 5 h d'oxydation par le procédé Fenton en fonction de la concentration du catalyseur suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-2)

Concentration des ions Fe^{2+} (mol/L)	Taux d'abattement en DCO (%)
10^{-5}	32,76
5×10^{-5}	55,18
10^{-4}	74,14

III-1-3-Effet de la concentration initiale en tétracycline [TC]

La quantité de la matière à dégrader est l'un des facteurs qui détermine l'efficacité du procédé de traitement. Cependant, l'influence de la concentration initiale en TC [TC] sur l'efficacité du traitement par le procédé Fenton a été étudié. Dans les conditions de température 50°C , de concentration en catalyseur Fe^{2+} 10^{-4} M, de pH 3 et de concentration initiale en TC de 25, 35 et 45 mg/L (figure III-3, tableau III-3).

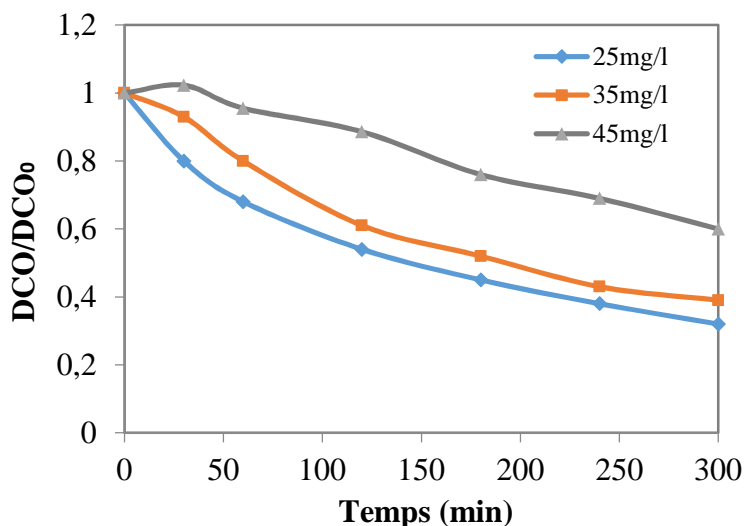


Figure III-3 : Effet de la concentration initiale en tétracycline sur traitement par le procédé Fenton. $T = 50^\circ\text{C}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-3}$ M, $V = 250$ mL, $\text{pH} = 3$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4}$ M, $[\text{TC}] = 25, 35$ et 45 mg/L

Tableau III-3: Taux d'abattement en DCO après 5 h de traitement par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en TC suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-3)

Concentrations en TC (mg/L)	Taux d'abattement en DCO (%)
25	68,18
35	61,37
45	40

Des taux d'abattement en DCO de : 68, 61 et 40 % sont observés après 5 h de traitement pour, respectivement, des concentrations initiales en TC de : 25, 35 et 45 mg/L. Ces résultats montrent que le taux d'oxydation diminue avec l'augmentation de la concentration initiale en TC. En outre, plus la concentration initiale est importante, plus le temps de réaction requis pour l'oxydation est long. La diminution du taux d'oxydation pour la concentration élevée en TC est due, probablement, à la présence de quantités élevées de composés (TC et produits de sa dégradation).

III-1-4-Effet de la concentration de l'oxydant [H₂O₂]

L'influence de la concentration en oxydant sur la cinétique d'oxydation a été étudiée par plusieurs auteurs et leurs travaux se résument, par le fait qu'il existe une plage de concentrations optimales pour le peroxyde d'hydrogène H₂O₂.

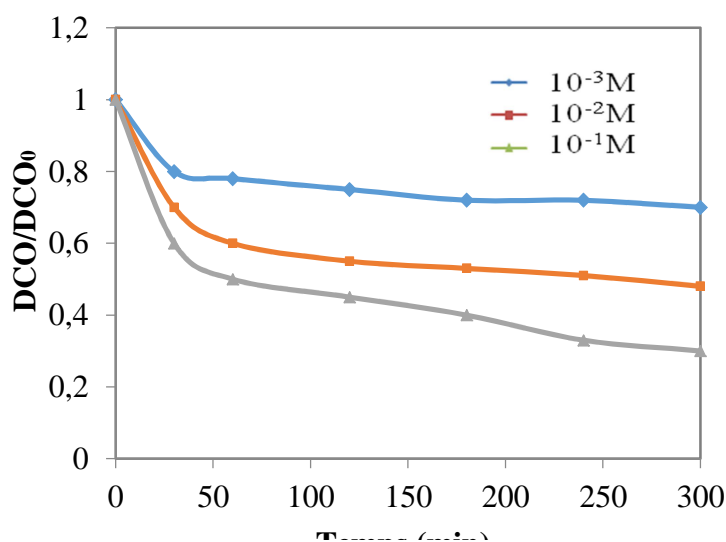


Figure III-4 : Effet de la concentration initiale en tétracycline sur traitement par le procédé Fenton. T = 50°C, [H₂O₂] = 10⁻³M, V = 250 mL, pH = 3, [Fe²⁺] = 10⁻⁴M, [TC] = 25, 35 et 45 mg/L

Cependant, l'effet de l'oxydant sur l'oxydation de la tétracycline par le procédé Fenton a été étudié dans les conditions opératoires suivantes : concentration en TC de 25 mg/L, températures de 50°C, concentrations en catalyseur FeSO_4 de 10^{-4} mol/L, pH:3 et concentration en oxydant H_2O_2 de 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} mol/L. Les taux d'abattement de la DCO sont présentés graphiquement sur la figure III-4 et numériquement dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Taux d'abattement en DCO après 5 h d'oxydation par le procédé Fenton en fonction de la concentration initiale en oxydant suivant les conditions expérimentales décrites (figure III-4)

Concentrations en TC (mol/L)	Taux d'abattement en DCO (%)
10^{-3}	30
10^{-2}	52
10^{-1}	70

Une augmentation du taux d'abattement en DCO de 30, 52 et 70% est observée, après 5 h de traitement pour la concentration en oxydant H_2O_2 de 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-1} mol/L, respectivement. Cette augmentation de la vitesse d'oxydation de la TC peut être expliquée par une production d'une quantité plus importante d' OH^\bullet qui conduit à l'oxydation de la tétracycline. En effet, une faible concentration en H_2O_2 conduit à une réduction de la vitesse de réaction, alors qu'une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant. Ainsi, 10^{-1} mol/L est la concentration en oxydant retenue.

III-2-Etude de la cinétique de dégradation de la tétracycline par le procédé Fenton

La cinétique de dégradation de l'antibiotique tétracycline par le procédé Fenton est examinée dans les conditions opératoires suivantes : concentration en TC de 25 mg/L, concentration en oxydant H_2O_2 de 10^{-1} mol/L, températures de 50°C, concentrations en catalyseur FeSO_4 de 10^{-4} mol/L, pH:3. L'évolution de la concentration résiduelle en tétracycline en fonction du temps est suivie par UV-Visible (figure III-5). En effet, une diminution exponentielle de la concentration en TC est enregistrée. La disparition totale de la TC est observée après 50 min de traitement par le procédé Fenton.

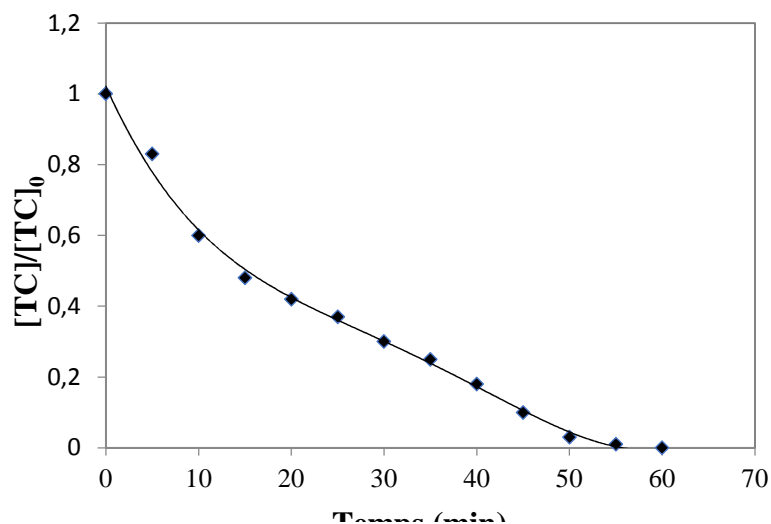


Figure-III-5 : Cinétique de dégradation de la TC par le procédé Fenton en fonction du temps : $[TC]=25\text{mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-1}\text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=50^\circ\text{C}$; $V = 250\text{ml}$.

La dégradation de la tétracycline par le procédé Fenton au cours du temps a été également suivie par spectrophotométrie. Cependant, un balayage spectral sur UV-Visible entre 200 et 400 nm est effectué sur les prélèvements aux cours du temps (figure III-6). L'analyse sur les prélèvements a montré que plus le temps de traitement augmente, plus la longueur d'onde maximale d'absorption diminue pour ensuite s'annuler complètement après 50 min de traitement.

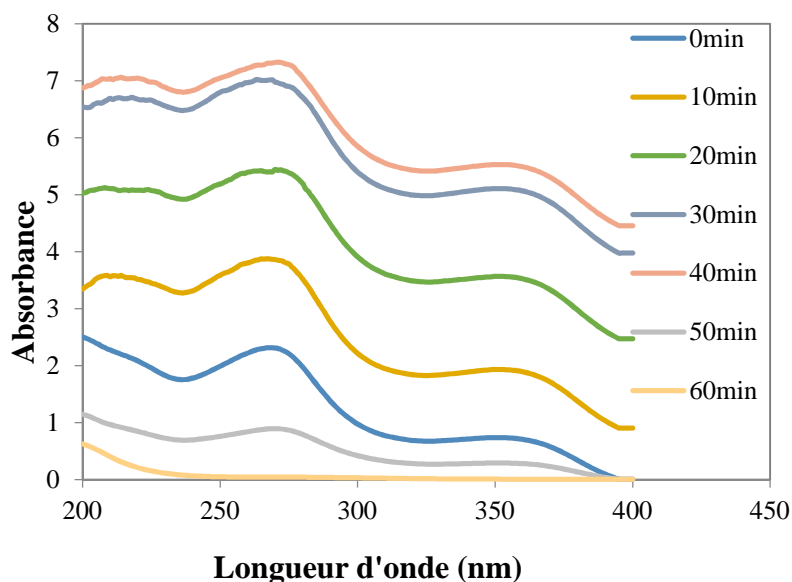


Figure III-6: Suivi par UV-Visible de l'oxydation de la TC par procédé Fenton au cours du temps : $[TC]=45\text{mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]=10^{-3}\text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}]=10^{-4}\text{ mol/L}$, $T=50^\circ\text{C}$, $V = 250\text{ml}$

Ces résultats confirment l'efficacité de traitement de la tétracycline par le procédé Fenton.

III-3 Constante de vitesse apparente de la tétracycline dans les conditions opératoires considérées

La constante de vitesse apparente de l'antibiotique est déterminée en considérant un état quasi-stationnaire de la concentration des radicaux hydroxyles, puisque ceux-ci présentent une réactivité extrêmement élevée vis-à-vis des composés organiques et une durée de vie très faible, de l'ordre de quelques nanosecondes [111]. Par conséquent, ces radicaux ne s'accumulent pas dans la solution. Ainsi, la réaction d'oxydation des composés organiques par les $\bullet\text{OH}$ peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre. La vitesse de dégradation de l'antibiotique est donnée par l'équation (23).

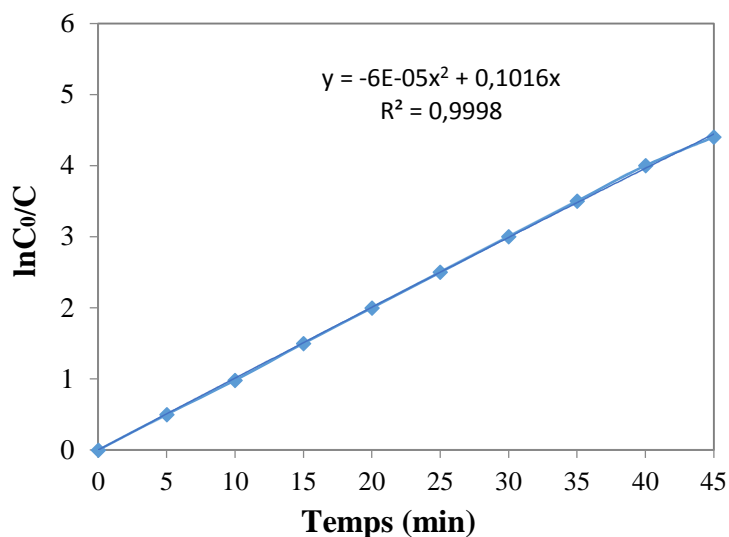


Figure III.7 : Constante cinétique de pseudo-premier ordre de TC par procédé Fenton. $[\text{TC}] = 25 \text{ mg/l}$, $[\text{H}_2\text{O}_2] = 10^{-1} \text{ mol/L}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 10^{-4} \text{ mol/L}$, $T = 50^\circ\text{C}$, $V = 250\text{ml}$

$$v = -\frac{d[\text{TC}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{Antibiotique})} [\text{Antibiotique}] [\bullet\text{OH}] = k_{\text{app}(\text{Antibiotique})} [\text{Antibiotique}]$$

Dans le cas de TC, la vitesse de sa disparition est donnée par l'équation suivante :

$$v = -\frac{d[\text{TC}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{TC})} [\text{TC}] [\bullet\text{OH}] = k_{\text{app}(\text{TC})} [\text{TC}]$$

avec : $k_{\text{app}(\text{TC})} = k_{\text{abs}(\text{TC})} [\bullet\text{OH}]$

L'intégration de l'équation différentielle ci-dessus donne :

$$\ln \frac{[\text{TC}]_0}{[\text{TC}]_t} = k_{\text{app}(\text{TC})} t$$

Ainsi, la pente de la courbe $Ln \frac{([TC]_0)}{([TC]_t)} = f(t)$ permet de déterminer la constante de vitesse apparente (k_{app}) de la réaction d'oxydation de la TC par les radicaux hydroxyles.

III- 4 Evolution de la biodégradabilité durant le traitement de la TC par le procédé Fenton

L'estimation de la biodégradabilité par le rapport DBO_5/DCO au cours de l'oxydation de la tétracycline par le procédé Fenton est très importante pour évaluer l'intérêt du traitement.

Il est nécessaire de rappeler que ce rapport est utilisé par divers auteurs pour mesurer la biodégradabilité des effluents aqueux [112] ; [113]. Pour des rapports supérieurs à 0,4, la solution est considérée comme facilement biodégradable. Les essais de biodégradabilité par le procédé Fenton ont été réalisés dans les conditions opératoires suivantes: concentration en TC de 25 mg/L, concentration en oxydant H_2O_2 de 10^{-1} mol/L, températures de $50^\circ C$, concentrations en catalyseur $FeSO_4$ de 10^{-4} mol/L, pH 3. Les résultats de la DCO, DBO_5 et du rapport DBO_5/DCO de la TC, sont portés dans le tableau III-5.

Tableaux III-5 : Estimation du rapport DBO_5/DCO pendant le prétraitement de la TC par procédé Fenton

Temps du traitement (h)	DCO	DBO_5	DBO_5/ DCO
0	146	2	0,013
1	100	32	0,32
3	70	98	1,4
5	60	125	2,1

La valeur de la DBO_5 augmente de $2 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ initialement pour la TC non traitée à 32 , 98 et $125 \text{ mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ après 1, 3 et 5 h de traitement, respectivement. Cependant, une augmentation du rapport DBO_5/DCO est enregistrée de 0,013 $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ pour la TC non traitée à 0,32 ; 1,4 et 2,1 après, respectivement, 1, 3 et 5 h d'oxydation (tableau III-5). Ceci renseigne sur l'intérêt du traitement par le procédé Fenton. La biodégradabilité de la solution est améliorée jusqu'à une valeur supérieure au seuil minimum de biodégradabilité, estimé à 0,4 [112] ; [113].

Conclusion

Conclusion

La détérioration de la qualité des eaux naturelles est due à la contamination l'environnement aquatique par des produits pharmaceutiques, des matières organiques,...etc,. En vu de remédier à ce problème les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux telie que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée.

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objet d'étudier la dégradation et l'oxydation de la tétracycline par le procédé Fenton.

Nous avons travaillé à des concentrations des déférents paramètres et nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels sur le procédé fenton tels que les paramètres influençant et l'efficacité du procédé Fenton.

L'étude des effets des paramètres expérimentaux sur la TC, réalisée lors du prétraitement par le procédé Fenton, a montré que la concentration optimale en catalyseur Fe^{2+} est de 10^{-4} mol /L. La vitesse d'oxydation des solutions par les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) croît avec la température. En opérant sous des conditions optimales de concentration en Fe^{2+} , de concentration en oxydant H_2O_2 et de température, la dégradation de l'antibiotique TC (25 mg /L) est totale, après 50 min de traitement. L'efficacité du traitement par le procédé Fenton est montrée.

Le traitement du TC par le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) montre que le rendement de dégradation et le taux d'abattement de la DCO augmentent avec l'augmentation des concentrations et du temps du traitement. Un excès des ions ferreux peut se comporter comme un inhibiteur de la réaction de minéralisation. Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés fenton est efficaces pour la dégradation de la tétracycline. La dégradation du T.C est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques. .La cinétique de dégradation diminue exponentiellement en fonction du temps de traitement menant à une cinétique de réaction de premier ordre.

Dans les conditions optimales considéré, concentration du TC 25mg/L, concentration en oxydant $10^{-1}M$, la température $50^\circ C$ et la concentration en catalyseur $10^{-4}M$, La dégradation totale du la tétracycline est observée après 50min de traitement avec un rendement de 100%.

La biodégradabilité de l'antibiotique tétracycline à été étudiés après prétraitement jusqu'à dégradation complète de cet antibiotique,

La biodégradabilité de la solution est améliorée jusqu'à une valeur supérieure au seuil minimum de biodégradabilité, estimé à 0,4.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] HIGNITE C et AZARNOFF DL, Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent, *Life Sci*, 1977, 337-341.
- [2] DELGADO ZAMBRANO LF et ALBASI C, Médicaments dans l'eau : présence, risques et potentialités de traitement, *Dossier Techniques de l'ingénieur*, 2009, 8.
- [3] BAZARD O, Médicaments dans l'eau: Présence et impactéco-toxicologique, Thèse Nancy Université, 2011, 59.
- [4] REMY J, Médicaments et environnement, Persistance, bioaccumulation, toxicité: un manque d'informations persistant, *Dossier de presse URPS - 2e rencontres pour la santé durable*, 2013, 6.
- [5] DULIO V, MORIN A, STAUB PF, Lessubstances émergentes dans l'environnement, *Rapport de collaboration ONEMA et INERIS*, 2009, 41.
- [6] PODJAVORSEK P, Quand la chimie contamine notre eau, *Documentaire, Allemagne*, 2012, 52mn.
- [7] HAGUENOER JM, Médicaments et environnement, *Rapport de l'Académie Nationale de Pharmacie*, 2008, 103.
- [8] Danchaivijitr S., Wongchanapai W., Assanasen S., Jintanothaitavorn D. (2005). Microbial and heavy metal contamination of treated hospital wastewater in Thailand. *J. Med. Assoc. Thai.* 88(10): S59-64.
- [9] SWITCH (2007). Sustainable Water Management in the City of the Future. Integrated Project Global Change and Ecosystems. Deliverable D 4.1.2 R A Pharmaceutical compounds in environment - Pre-selection of representative compounds for laboratory degradation tests. *Sixth Framework Programme 2002- 2006*.
- [10] Kummerer K., Erbe T., Gartiser S., Brinker L. (1998). AOX Emissions from hospitals in municipal wastewaters. *Chemosphere* 36(11): 2437-2445.
- [11] Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P., Ingerslev F., Holten H., Jorgensen S.E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment: A review. *Chemosphere* 36 (2): 357-393.

- [12] Bejorklund K. (2005). Human antibiotics in sewage treatment plant effluents, recipient waters and sediments.
- [13] Thomas K., Dye C., Schlabach M., Langford K. (2007). Source to sink tracking of selected human pharmaceuticals from two Oslo city hospitals and a wastewater treatment works. *J. Environ. Monit.* **9**: 1410-1418.
- [14] Harder B. (2003). Extracting estrogens. *Science News* 164 (5): 67-68.
- [15] Boxall A. (2004). The environmental side effects of medication. How are human and veterinary medicines in soils and water bodies affecting human and environmental health? *EMBO reports* 5(12).
- [16] Al-Ahmad A., Kummerer K. (2001). Biodegradation and Toxicity of the Antineoplastics Mitoxantron Hydrochloride and Treosulfane in the Closed Bottle Test. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* **5**: 704-711.
- [17] Kummerer K., Helmers E. (2000). Hospitals as a source of Gadolinium in the aquatic environment. *Environ. Sci. Technol.* **34**: 573-577.
- [18] Kummerer K. (2001). Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewaters by hospitals in relation to others sources- A review. *Chemosphere* **45**: 957-969.
- [19] Ternes T.A., Joss A., Siegrist H. (2004). Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* **38**: p393-398.
- [20] Yu J., Bouwer E., Coelhan M. (2006). Occurrence and biodegradability studies of selected pharmaceuticals and personal care products in sewage effluent. *Agr. Water Manage.* **86**: 72-80.
- [21] Joss A., Zabczynski S., Gobel, A., Hoffmann B., Löffler, D., Mc Ardell C., Ternes T., Thomsen, A., Siegrist, H. (2006). Biological degradation of pharmaceuticals in municipal wastewater treatment: Proposing a classification scheme. *Water Res.* **40**: 1686-1696.
- [22] Bedner M., Maccrehan W. (2006). Transformation of acetaminophen by chlorination produces the toxicants 1,4-benzoquinone and N-acetyl-p-benzoquinone imine. *Environ. Sci. Technol.* **40**: 516-522.

- [23] Melero J., Martínez F., Botas J.A., Molina R., Pariente M.I. (2010). Heterogeneous catalytic wet peroxide oxidation systems for the treatment of an industrial pharmaceutical wastewater. *Water Res.* 43: 4010-4018.
- [24] Badawy M.I., Wahaab R.A., El-Kalliny A.S. (2009). Fenton-biological treatment processes for the removal of some pharmaceuticals from industrial wastewater. *Chem. Eng. J.* 167: 567-574.
- [25] Tekin H., Bilkay O., Ataberk S., Balta T., Ceribasi Sanin, F., Dilek F., Yetis U. (2006). Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater. *J. Hazard. Mater.* 136: 258.
- [26] Chelliapan S., Wilby T., Sallis P.J. (2006). Performance of an up-flow anaerobic stage reactor (UASR) in the treatment of pharmaceutical wastewater containing macrolide antibiotics. *Water. Res.* 40: 507-516. -265.
- [27] Mohee R. (2005). Medical wastes characterisation in healthcare institutions in Mauritius. *Waste Manag.* 25: 575-581.
- [28] Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N. (2006). Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *J. Hazard. Mater.* 138: 384-391.
- [29] Berto J., Rochenbach G.C., Barreiros M.A.B., Correâ A.X.R., Peluso-Silva S., Radetski C.M. (2009). Physico-chemical, microbiological and ecotoxicological evaluation of a septic tank/Fenton reaction combination for the treatment of hospital wastewaters. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 72: 1076-1081.
- [30] Verlicchi P., Galletti A., Petrovic M., Barceló D. (2010). Hospital effluents as a source of emerging pollutants: An overview of micropollutants and sustainable treatment options. *J. Hydrol.* 389:416-428.
- [31] Cleuvers M. (2003) – Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects. *Toxicology Letters*, 142,185-194.
- [32] Cleuvers M. (2004) – Mixture toxicity of the anti-inflammatory drugs diclofenac, ibuprofen, naproxen, and acetylsalicylic acid. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 59, 309-315.

- [33] Fent K., Weston A., Caminada D.(2006) – Ecotoxicology of human pharmaceuticals. *Aquatic Toxicology*, 76,122-159.
- [34] Fong P. (1998) – Zebra Mussel Spawning Is Induced in Low Concentrations of Putative Serotonin Reuptake Inhibitors. *BiolBull*, 194, 143-149.
- [35] Fong P., Huminski P. T., D’Urso(1998) – Induction and potentiation of parturition in fingernail clams (*Sphaerium striatum*) by selective serotonin re-uptake inhibitors (SSRIs). *Journal of Experimental Zoology*, 280, p260–264
- [36] MONTAGUE P. Drugs in the water. Environmental Research Foundation. 1998, 5. Disponiblesur internet :
- [37] MIDTVEDT T. Quinolones in the environment. *The Lancet*. 28 octobre 1989,1490.
- [38] THEBAULT L. La pollution de l'eau par les médicaments, Mémoire de fin d'études : Rennes, Ecole Nationale de la Santé publique : 1992, 53.
- [39] Zuccato E. Castiglioni S., Fanelli R., Bagnati R., Reitano G., Calamari D. (2004). Risk related to the discharge of pharmaceuticals in the environment: Further research is needed. In Kumered, K. (ed), *Pharmaceuticals inthe Environment*, 2nd Edition, Springer-Verlag, Berlin, Haidedelberg.
- [40] Zuccato E., Castiglioni S., Fanelli R. (2005). Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the italian aquatic environment. *J. Hazard. Mater.* 122: 205-209.
- [41] Androozzi R., Marotta R., Nicklas P. (2003c). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere* 50, 1319-1330.
- [42] TauxeWursch A. (2005). Wastewaters: occurrence of pharmaceutical substances and genotoxicity. Thèse del'Ecole polytechniquefédérale de Lausanne.
- [43] Jones O.A., Lester J., Voulvoulis N. (2005).Pharmaceuticals: A threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23(4):164 -167.
- [44] Ternes T.A., Joss A., Siegrist H. (2004).Scrutinizing pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment. *Environ. Sci. Technol.* 38: 393-398.
- [45] Berrueta L.A., Fernandez L.A., et Vicente F. (1991) « Fluorescence study of the solubilization of benzo[a]pyrene: application to its detection in coal washing waters

». *Anal. Chim. Acta*, 243, 109-113.

- [46] Berset J.D., Ejem M., Holzer R., et Lischer P. (1999) « Comparison of different drying, extraction and detection techniques for the determination of priority polycyclic aromatic hydrocarbons in background contaminated soil samples ». *Anal. Chim. Acta*, 383, 263-275.
- [47] Bielski B.H. (1978) « Reevaluation of the spectral and kinetic properties of HO₂[•] and O₂⁻ free radicals ». *Photochem. Photobiol.*, 28, 645-649.
- [48] Bielski B.H., Cabelli D.E., Aruda R.L., et Ross A.B. (1985) « Reactivity of HO₂[•]/O₂⁻ radicals in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, 14, 1041-1077.
- [49] Blumer M. et Youngblood W.W. (1975) « Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments ». *Science*, 188, 53-55.
- [50] Blumer M. et Youngblood W.W. (1975) « Polycyclic aromatic hydrocarbons in soils and recent sediments ». *Science*, 188, 53-55.
- [51] Bogan B.W., Trbovic V., et Paterek J.R. (2003) « Inclusion of vegetable oils in Fenton's chemistry for remediation of PAH-contaminated soils ». *Chemosphere*, 50, 15-25.
- [52] Boonchan S., Britz M.L., et Stanley G.A. (1998) « Surfactant-enhanced biodegradation of high molecular weight polycyclic aromatic hydrocarbons by *Stenotrophomonas maltophilia* ». *Biotechnol. Bioeng.*, 59(4), 482-494.
- [53] Bray W.G. et Gorin M. (1932) « Ferryl ion, a compound of tetravalent iron ». *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 2134.
- [54] Brillas E., Mur E., et Casado J. (1996) « Iron(II) catalysis of the mineralization of aniline using a carbon-PTFE O₂-fed cathode ». *J. Electrochem. Soc.*, 143, L49-L53.
- [55] Brouwer E.R., Hermans A.N., Lingeman H., et Brinkman U.A. (1994) « Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in surface water by column liquid chromatography with fluorescence detection, using on-line micelle-mediated sample preparation ». *J. Chromatogr. A*, 669, 45-57.
- [56] Brubaker W.W. et Hites R.A. (1998) « OH reaction kinetics of polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans ». *J.*

Phys.Chem. A Mol. Spectrosc. Kinet. Environ. Gen. Theory,102, 915-921.

- [57] Budzinski H., Letellier M., Garrigues P., et LeMenach K. (1999) « Optimisation of the microwave-assisted extraction in open cell of polycyclic aromatic hydrocarbons from soils and sediments: Study of moisture effect ». *J. Chromatogr. A*, 837, 187-200.
- [58] Budzinski H., Letellier M., Thompson S., LeMenach K., et Garrigues P. (2000) « Combined protocol for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorobiphenyls (PCBs) from sediments using focussed microwave assisted(FMW) extraction at atmospheric pressure ». *Fresenius J. Anal. Chem.*, 367, 165-171.
- [59] Bunce N.J., Liu L., Zhu J., et Lane D.A. (1997) « Reaction of naphthalene and its derivatives with hydroxyl radicals in the gas phase ». *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2252-2259.
- [60] Butkovic V., Klasinc L., Orhanovic M., Turk J., et Gusten H. (1983) « Reaction rates of polynuclear aromatic hydrocarbons with ozone in water ». *Environ. Sci. Technol.*, 17, 546-548.20.
- [61] Buxton G.V., Grennstock C.L., Helman W.P., et Ross A.B. (1988) « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH[•]/O^{•-}) in aqueous solution ». *J. Phys. Chem. Reference Data*, 17, 513-886.
- [62] Cameron A.J. et Liss P.S. (1984) « The stabilization of dissolved iron in freshwaters ». *Wat. Res.*, 18, 179-185.
- [63] Cerniglia C.E. (1997) « Fungal metabolism of polycyclic aromatic hydrocarbons: past, present and future applications in bioremediation ». *J. Ind. Microbiol. Biotech.*, 19, 324-333.
- [64] Chefetz B., Deshmukh A.P., et Hatcher P.G. (2000) « Pyrene sorption by natural organic matter ». *Environ. Sci. Technol.*, 34, p2925-2930.
- [65] Chen P.N., Junk G.A., et Svec H.J. (1979) « Reactions of organic pollutants. 1. Ozonation of acenaphthylene and acenaphthene ». *Environ. Sci. Technol.*, 13, p451-454.
- [66] Chen J.W., Kong L.R., Zhu C.M., Huang Q.G., et Wang L.S. (1996) « Correlation between photolysis rate constants of polycyclic aromatic hydrocarbons and

frontiermolecular orbital energy ». *Chemosphere*, 33, 1143-1150.

- [67] Chen R. et Pignatello J.J. (1997) « Role of Quinone Intermediates as Electron Shuttles in Fenton and Photoassisted Fenton Oxidations of Aromatic Compounds ». *Environ. Sci. Technol.*, 31, 2399-2406.
- [68] Chen J., Peijnenburg W.J.G.M., XieQuan, et Fenglin Yang (2000) « Quantitative structure-property relationships for direct photolysis quantum yields of selected polycyclic aromatic hydrocarbons ». *Sci. Total Environ.*, 246, 11-20.
- [69] Chevront D.A., Giggy C.L., Loven C.G. et Swett G.H (1990) « Groundwater treatment with zero air emissions ». *Environ. Prog.*, 9, 143-148.
- [70] Chin C., Hicks G., et Geiler C.A. (1973) « Bio-oxygen stabilization using hydrogen peroxide ». *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 45, 283-291.
- [71] Chin Y.P., Aiken G.R., et Danielsen K.M. (1997) « Binding of pyrene to aquatic and commercial humic substances: the role of molecular weight and aromaticity ». *Environ. Sci. Technol.*, 31, 1630-1635.
- [72] Chin Y.P. et Weber W.J. (1989) « Estimating the effects of dispersed organic polymers on the sorption of contaminants by natural solids. I. A predictive thermodynamic humic substance organic solute interaction model ». *Environ. Sci. Technol.*, 23, 978-984.
- [73] Cole C.A., Stamberg J.B., et Bishop D.F. (1973) « Hydrogen peroxide cures filamentous growth in activated sludge ». *J. Wat. Pollut. Control. Fed.*, 45, p829-836.
- [74] Thèse de doctorat présentée par Mohamed Chakib EDELAHI : Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. Université de Marne-La-Vallée, France (2004).
- [75] N. Milan-Segovia, Y. Wang, F. S. Cannon, R. C. Voigt, J. C. Furness.: Comparison of Hydroxyl Radical Generation for Various Advanced Oxidation Combinations as Applied to Foundries. *Ozone: Science and Engineering*, 29 (2007) 461–471.
- [76] E. J. Rosenfeldta, K. G. Linden, S. Canonica, U. von Gunten: Comparison of the efficiency of OH radical formation during ozonation and the advanced oxidation

processes O₃/H₂O₂ and UV/H₂O₂. Water Research 40 (2006) 3695 – 3704.

- [77] Thèse de doctorat présenté par HADDOU Ménana: Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Université de Toulouse III, France (2010).
- [78] G.CRINI; P-M. BADOT;N. MORIN-CRINI; G.TORRI: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France(2007).
- [79] J. L.WANG, L. JIN XU: Advanced oxidation processes for wastewater treatment: formation of hydroxyl radical and application. Critical Reviews in Environmental Science and Technology 42 (2012) 251–325.
- [80] J. C. Crittenden, S. Hu, D.W. Hand, S. A. Green: a kinetic model for H₂O₂/UV process in a completely mixed batch reactor. Wat. Res. 33 (1999) 2315-2328.
- [81] G. Crini et P .M. Badot, traitement et épuration des eaux industrielles polluées, presses universitaires de Franche-comté (2007).
- [82] Advanced Oxidation Processes for Water and Wastewater Treatment, Edited by Simon Parsons, 2004 IWA Publishing, ISBN 1843390175.
- [83] N. Daneshvar, M. A. Behnajady, Y. ZorriyehAsghar, Photooxidative degradation of 4-nitrophenol (4-NP) in UV/H₂O₂ process: influence of operational parameters and reaction mechanism, Journal of Hazardous Materials B139 (2007) 275-279.
- [84] Gallard H., Modélisation cinétique de la décomposition de H₂O₂ et de composés organiques en milieux aqueux dilué par des procédés d'oxydation H₂O₂/Fe(II) et H₂O₂/Fe(III). Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, 1998.
- [85] Sanz J., Lombrana J.I., De Louis A.M., Ortueta M., Varona F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. Environ Chemlett, 1 (2003), pp. 45-50.
- [86] Neyens E., Baeyens J.,A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. J Hazard Mater, 98 (2003), pp. 33-50.
- [87] Sagawe G., Lehnard A., Lübber M., Bahnemann D.,The Insulated Solar Fenton Hybrid Process: Fundamental Investigations. Helv. Chem. Act. 84 (2001), 3742-3759.

- [88] Rivas F.J., Beltran F.J., Gimeno O., Frades J., Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *J Agric Food Chem* 49(2001), pp. 1873-1880.
- [89] Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C., Photo-Fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 151 (2002), pp. 129-135.
- [90] Chen R.Z., Pignatello J.J., Role of quinone intermediates as electron shuttle in Fenton and photoassisted Fenton oxidation of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997), pp. 2399-2406.
- [91] Pignatello J.J. (1992). Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalysed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environ. Sci. Technol.*, 26, 944-951.
- [92] Goel, R.K., Flora, J.R.V., Ferry, J., (2003). Mechanisms for naphthalene removal during electrolytic aeration. *Wat. Res.* V. 37. Page: 901.
- [93] KUO W.G. (1992). Decolorizing dye wastewater with Fenton's reagent. *Water Res.*, 26, 881-886.
- [94] LI Z.M., P.J. SHEA et S.D. COMFORT (1997a). Fenton oxidation of 2, 4, 6-trinitrotoluene in contaminated soil slurries. *Environ. Eng. Sci.*, 14, 55-66.
- [95] KANG S.F., C.H. LIAO et H.P. HUNG (1999). Peroxidation treatment of dye manufacturing wastewaters in the presence of ultraviolet light and ferrous ions. *J. Hazard. Mater. B.*, 65, 317-333.
- [96] WANG T.H, S.F. KANG et Y.H. LIN (1999). Comparison among Fenton-related processes to remove 2,4-dinitrophenol. *J. Environ. Sci. Health, Part A: Toxic/Hazard. Subst. Environ. Eng.*, A34, 1267-1281.
- [97] WATTS R.J., A.P. JONES, P.H. CHEN et A. KENNY (1997). Mineral-catalyzed Fenton-like oxidation of sorbed chlorobenzenes. *Water Environ. Res.*, 69, 269-275.
- [98] YOSHIDA M., B.D. LEE et M. HOSOMI (2000). Decomposition of aqueous tetrachloroethylene by Fenton oxidation treatment. *Water Sci. Technol.*, 42, 203-208.
- [99] BARBENI M., C. MINERO et L. PELLIZZETTI (1987). Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16, 2225-2232.
- [100] POTTER F.J. et J.A. ROTH (1993). Oxidation of chlorinated phenols using Fenton's reagent. *Hazard. Waste Hazard. Mater.*, 10, 157-170.

- [101] WATTS R.J., M.D. UDELL et P.A. RAUCH (1990). Treatment of pentachlorophenol-contaminated soils using Fenton's reagent. *Hazard.Waste Hazard. Mater*, 7, 335-345.
- [102] TANG W.Z. et S. TASSOS (1997). Oxidation kinetics and mechanisms of trihalomethanes by Fenton's reagent. *WaterRes.*, 31, 1117-1125.
- [103] G.CRINI; P-M. BADOT;N. MORIN-CRINI; G.TORRI: les principales techniques d'épuration des eaux industrielles pollués, presse universitaire de Franche-Comté, France (2007).
- [104] Thèse de doctorat présenté par BOUAFIA Souad : Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Université Saad Dahlab, Belida (2010)
- [105] Chacon Juan Matias, Leal Ma. Teresa, Sanchez Manuel,.Bandala Erick R, Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes and Pigments*, 69 (2006), pp. 144-150.
- [106] H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method, *Journal of Hazardous Materials* 145 (2007) 227-232.
- [107] Gernjak W., Krutzler T., Glaser A., Malato S., Cáceres J., Bauer R., Fernández- Alba A.R. (2003). Photo-Fenton treatment of water containing natural phenolic pollutants. *Chemosphere* 50: 71-78.
- [108] Gernjak W., Fuerhacker M., Fernández-Ibañez P., Blanco J., Malato S. (2006). Solar photo-Fenton treatment - Process parameters and process control. *Appl. Catal. B* 64: 121-130.
- [109] Krutzler T., Fallmann H., Maletzky P., Bauer R., Malato S., Blanco J. (1999). Solar driven degradation of 4-chlorophenol. *Catal. Today* 54: 321-327.
- [110] Sarría Muñoz V. (2003). Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for Wastewater Treatment. Thèse de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- [111] Jacob R. (1995), The integrated antioxidant system. *Nutrition Research* 15: 755-766.
- [112] Pulgarin C., Invernizzi M., Parra S., Sarría V., Polania R., Péringier P. (1999), Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants. *Catalysis today* 54: 341-352.
- [113] Sarría V., Parra S., Adler N., Péringier P., Benitez N., PulgarinC. (2002), Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis today* 76: 301-315.