

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE**

**Faculté de génie mécanique et de génie des procédés**



**THESE**

**Présentée pour l'obtention du grade de DOCTEUR**

**EN : GENIE DES PROCEDES**

**Par Mlle BELKHEIRI Daouia**

**Spécialité : Procédés Chimiques et Environnement**

**Thème :**

**Couplage d'un procédé électrochimique – traitement  
biologique pour la dégradation de la pollution par  
les antibiotiques. Application à la tétracycline et à la tylosine**

**Soutenue publiquement le 13/06/2013, devant le jury composé de:**

<b>Mme NEZZAL Ghania</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Présidente</b>
<b>M. AIT-AMAR Hamid</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Directeur de thèse</b>
<b>M. AMRANE Abdeltif</b>	<b>Professeur à l'Université de Rennes-1</b>	<b>Examinateur</b>
<b>M. AKRETICHE Djamel-Eddine</b>	<b>Professeur à l'USTHB</b>	<b>Examinateur</b>
<b>Mme AISSANI-BENISSAD Farida</b>	<b>Professeur à l'Université A. Mira, Bejaia</b>	<b>Examinatrice</b>
<b>Mme FOURCADE Florence</b>	<b>Maitre de Conférences à l'Université de Rennes-1</b>	<b>Examinatrice</b>

## Remerciements

Les travaux de recherche, qui font l'objet de cette thèse, ont été réalisés en collaboration étroite entre le Laboratoire des Sciences de Génie des Procédés Industriels de l'Université des Sciences et de la Technologie d'Alger (USTHB), sous la direction du Professeur **AIT-AMAR Hamid** et le laboratoire de Chimie et Ingénierie des Procédés de l'école nationale supérieure de chimie de Rennes (ENSCR), sous la co-direction du Professeur **AMRANE Abdeltif**. Je tiens à leur adresser mes vifs remerciements pour m'avoir accueillie au sein de leurs équipes et d'avoir bien voulu diriger ma thèse. Ils m'ont constamment éclairée de leurs connaissances. Je tiens à leur adresser toute ma gratitude, pour leur disponibilité à mon égard et pour la confiance qu'ils m'ont témoignée. J'ai pu apprécier, pendant ma thèse, leurs grandes qualités scientifiques et humaines.

Madame **NEZZAL Ghania**, professeur à la faculté de génie mécanique et génie des procédés, me fait un grand honneur de présider le jury de ce travail. Qu'elle veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Madame **FOURCADE Florence**, Maitre de Recherche de l'équipe CIP, m'honore de sa présence dans ce jury. Je tiens à lui exprimer mes sincères remerciements pour avoir suivi ce travail avec un grand intérêt. Je la remercie particulièrement pour sa disponibilité et ses conseils pratiques. Qu'elle soit infiniment remerciée.

Mes vifs remerciements vont à Monsieur **AKRETCHE Djamel-Eddine**, Professeur à la faculté de Chimie de l'université des sciences et de la technologie Houari Boumediene d'Alger, et à Madame **AISSANI Farida**, Professeur à l'Université de Bejaïa, qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'accepter d'examiner ce travail.

Une grande partie de cette étude a été réalisée au laboratoire de recherche « organométalliques » à l'université de Rennes-1. Je tiens à exprimer ma gratitude à **GENESTE Florence** et **FLONER Didier**, Professeurs à l'Université de Rennes-1, pour m'avoir initiée aux techniques électrochimiques, pour leur patience, bonne humeur et grande sympathie.

Je ne remerciais jamais assez toutes les personnes qui ont rendu facile et agréable mon séjour à Rennes. Aussi, je tiens à remercier particulièrement mes amies **Rebiha CHIKH** et **Anissa KHELFA** pour leur chaleureux accueil.

Cette étude n'aurait pas été possible sans une quelconque subvention. Je souhaite donc remercier le Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique de la R.A.D.P. pour son assistance financière.

Enfin, je rends hommage et j'exprime ma reconnaissance à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail.

Merci à tous, très sincèrement

**Daouia**

# Résumé

L'objectif de ce travail est d'étudier l'amélioration de la biodégradabilité de deux molécules d'antibiotiques : la tétracycline et la tylosine par un prétraitement électrochimique. Ces antibiotiques sont retrouvés dans les eaux usées car une grande proportion, environ 70 % des doses administrées utilisées, ne sont pas métabolisées.

Une étude préliminaire a été mise en œuvre, par voltammétrie cyclique, afin de vérifier l'électroactivité des deux antibiotiques sur électrodes de carbone vitreux et de nickel, en oxydation et/ou en réduction. Cette étude a révélé une activité électrochimique importante des deux molécules sur les deux matériaux d'électrode.

Le traitement électrochimique a été réalisé dans une cellule électrochimique à percolation construite au laboratoire. L'effet de quelques paramètres opératoires tels que la concentration des molécules cibles, le débit de percolation et les potentiels d'oxydation et de réduction appliqués a été étudié.

Des conditions optimales ont permis d'obtenir des taux de conversion de 99 %, aussi bien en oxydation qu'en réduction, en utilisant comme électrolytes supports des milieux neutres ou basiques, respectivement pour les électrodes de carbone et de nickel.

Des analyses de COT (carbone organique total) des solutions électrolysées ont montré que le niveau de la minéralisation est resté faible, indiquant l'intérêt de combiner traitements électrochimique et biologique. La biodégradabilité, basée sur le rapport  $DBO_5$  à la DCO, augmente avec le potentiel d'oxydation. Pour la tétracycline, ce rapport augmente de 0,13 à 0,39, pour les potentiels 1,0 et 1,6 V/ECS, respectivement. Aucune des solutions électrolysées en réduction n'est, biodégradable, même si ces solutions n'étaient pas toxiques pour les boues activées.

Une étape de réduction, précédant l'oxydation, a permis d'améliorer la biodégradabilité de la tétracycline. En effet, la réduction à - 1.3 V/ECS, suivie de l'oxydation à 1 V/ECS, conduit à une valeur du rapport  $DBO_5/DCO$  de 0.39 alors qu'il n'était que de 0.13, avec l'oxydation seule à 1 V/SCE.

Comme pour la tétracycline, des taux d'élimination importants ont été obtenus pour la tylosine, suite à son électrolyse sur feutre de carbone, à 1.4 V/ECS. Le ratio  $DBO_5/DCO$  est passé de 0,03 à 0,32 après oxydation.

Pour les deux antibiotiques, la biodégradabilité a été améliorée quand une électrode de nickel est utilisée.

Le couplage des deux procédés, électrochimique et biologique, a été ensuite étudié, en considérant un traitement biologique par boues activées.

## Abstract

The purpose of this work was to examine biodegradability improvement of tetracycline and tylosine - containing solutions after an electrochemical pre-treatment, since about 70% of the applied drugs are not metabolized and hence can be found in wastewaters. Cyclic voltammetry with a vitreous carbon and a nickel electrodes revealed a significant electrochemical activity of tetracycline and tylosine, on both carbon and nickel electrodes. Electrochemical treatment was therefore performed in a home-made flow cell. The effect of some operating conditions, tetracycline and tylosine concentrations, flow rate and the applied potential was investigated. Optimal conditions led to more than 99% conversion yield of tetracycline in oxidation and reduction, using neutral and alkaline media as supporting electrolytes, respectively for the carbon and nickel electrodes.

TOC analyses of the electrolyzed solution revealed that the level of mineralization remained low, underlying the interest of a combined electrochemical and biological treatment. The biodegradability, based on the  $BOD_5$  on COD ratio, increased with the oxidation potential from 0.13 to 0.39, namely a biodegradable solution, for 1.0 and 1.6 V/SCE, respectively. None of the electrolyzed solutions in reduction was biodegradable, even if it was not toxic for the activated sludge. If the reduction is combined with a subsequent oxidation,  $BOD_5/COD$  ratio reached a value of 0.39 when the oxidation at 1.0 V/SCE was preceded by a reduction at - 1.3 V/SCE.

For tylosine, good elimination ratio was obtained on carbon felt electrode. The  $BOD_5/COD$  ratio increased from 0.03 to 0.32 after its oxidation on carbon felt anode at 1.4 V/ECS.

The biodegradability was improved when a nickel anode electrode was used for both antibiotics.

Biological treatment of the electrolyzed solutions was then studied using activated sludges.

## ملخص:

الهدف من هذا البحث هو دراسة تحسين و رفع قابلية التحلل البيولوجي لمضادين حيويين، التيتراسيكلين و التيلوزين، باستعمال الالكتروكيمياء كمعالجة قبل الطريقة البيولوجية. المضادان الحيويان المدروسان يتواجدان بنسب عالية في المياه القذرة لان نسبة الاستقلاب لا تتجاوز 70 بالمئة من الجرعة المعطاة.

من اجل التحقق من التفاعلية الالكتروكيميائية للجزئين المدروسين قمنا بدراسة اولية تستعمل الفولتاميتري الدورية على قطبي الكربون الزجاجي و النيكال في حالتى الاكسدة و الارجاع. كشفت هذه الدراسة التمهيديّة عن نشاط الالكتروكيميائي هام على كلى القطبين انطلاقا من هذه النتائج، قمنا بمعالجة الالكتروكيميائية للمحاليل المضادين بواسطة خلية ترشّيح الالكتروكيميائية اقيم تركيبها في المخبر، حيث درسنا تأثير بعض العوامل: التركيز، سرعة الترشيح و فرق الكمون المستعمل للأكسدة و الارجاع. تحتشروط مثلى تحصلنا على تحويل المضادين بنسبة 99 بالمائة مستعملين اوساطا محايدة و قلوية للكربون و النيكال على التوالي. بينت تحاليل الكربون العضوي الاجمالي.

المجرات على المحاليل المعالجة الكتروكيميائيا ان نسبة التمعدن منخفضة ما يدل على امكانية دمج اسلوبنا بالمعالجة التحليلي الالكتروكيميائي و البيولوجي.

ان قابلية التحلل البيولوجي التي تعتمد على قيمة  $DBO_5/DCO$  ارتفعت مع فرق كمون الاكسدة، فمن اجل التيتراسيكلين ارتفع هذا العدد من 0.13 الى 0.39 بين 1 و 1.6 V/ECS.

لم تسمح عملية الارجاع بتحسين قابلية التحلل و لكن يمكن استعمالها كمرحلة اضافية قبل الاكسدة من اجل رفع العدد  $DBO_5/DCO$  بالنسبة ل TC.

بالفعل، فان ارجاع ال TC بكمون قيمته  $-1.3V/ECS$  قبل اكسدتها على 1 V سمحت برفع قيمة  $DBO_5/DCO$  من 0.13 (بعد الاكسدة على 1V) الى 0.39.

بالنسبة للتيلوزين، سجلنا ايضا ارتفاعا محسوسا في قيمة  $DBO_5/DCO$  من 0.03 الى 0.32 بعد الاكسدة على مادة الكربون. كما ان نتيجة التحويل فاقت ال 95 بالمئة، بالنسبة للجزئين تم تحسين قابلية التحلل البيولوجي باستعمال قطب النيكال. في مرحلة اخيرة من هذا البحث، قمنا بمعالجة بيولوجية بواسطة حماة نشطة.

# SOMMAIRE

<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>1</b>
<b>PREMIERE PARTIE : ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE</b> .....	<b>4</b>
<b>CHAPITRE I.- POLLUTION PAR LES SUBSTANCES MEDICAMENTEUSES</b> .....	<b>5</b>
<b>I.1. Introduction</b> .....	<b>5</b>
<b>I.2. Pollution par les antibiotiques</b> .....	<b>5</b>
I.2.1. Quantités produites.....	7
I.2.2. Parcours des antibiotiques dans l'environnement .....	7
I.2.3. Devenir des antibiotiques dans l'environnement.....	8
I.2.4. Impact sur l'homme et l'environnement .....	9
I.2.4.1. Effet toxique des antibiotiques.....	10
I.2.4.2. Effets de résistance .....	10
<b>CHAPITRE II.- TECHNIQUES DE TRAITEMENT DES EAUX</b> .....	<b>11</b>
<b>II.1. Introduction</b> .....	<b>11</b>
<b>II.2. Les différents traitements COT</b> .....	<b>11</b>
II.2.1. Traitements physiques.....	12
II.2.1.1. Adsorption sur charbon actif .....	12
II.2.1.2. Procédés de rétention par membrane .....	12
II.2.1.3. Les procédés d'électrocoagulation.....	13
II.2.2. Traitements thermiques .....	14
II.2.3. Procédés biologiques.....	14
II.2.3.1. Traitement biologique aérobie .....	16
II.2.3.2. Traitement biologique anaérobie.....	16
II.2.3.3. Acclimatation des boues.....	16
II.2.4. Procédés physico-chimiques .....	17
II.2.4.1. Ozonation .....	17
II.2.4.2. Procédés « Wet Air Oxidation » ou procédés d'oxydation par voie humide .....	18
II.2.4.3. Irradiation avec les ultrasons (Sonolyse) .....	18
II.2.4.4. Procédés d'électro-oxydation .....	19
II.2.5. Procédés d'Oxydation Avancée (POA) .....	19
II.2.5.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles .....	20
II.2.5.2. Génération de radicaux hydroxyles par les différents POA .....	21
II.2.5.2.1. Procédés photochimiques.....	21
II.2.5.2.2. Peroxonation (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /O <sub>3</sub> ) .....	24
II.2.5.2.3. Procédé Fenton (Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) .....	24
II.2.5.2.4. Procédés électrochimiques.....	25

<b>CHAPITRE III.- PROCÉDES ELECTROCHIMIQUES .....</b>	<b>27</b>
<b>III.1. Oxydation électrochimique .....</b>	<b>27</b>
III.1.1. Oxydations directes et indirectes .....	29
III.1.1.1. Oxydation directe .....	29
III.1.1.1.1. Mécanisme de l'oxydation directe .....	30
III.1.1.1.2. Notion d'anodes actives et non-actives .....	30
III.1.1.1.3. Description du mécanisme de l'oxydation directe selon Comninellis.....	31
III.1.1.2. Oxydation indirecte .....	33
III.1.2. Oxydation électrocatalysée - électrode de nickel.....	34
<b>III.2. Réduction électrochimique .....</b>	<b>35</b>
III.2.1. Electroréduction des composés organiques halogénés .....	36
III.2.1.1. Réactions de déshalogénéation .....	36
III.2.1.2. Rôle du matériau d'électrode .....	37
III.2.1.3. Réduction et hydrogénation électrocatalysée (HEC).....	37
<b>III.3. Nature des électrodes .....</b>	<b>38</b>
III.3.1. Electrodes en matériaux carbonés .....	39
III.3.2. Electrodes en nickel et réactions électrocatalysées.....	40
<b>Conclusion.....</b>	<b>41</b>
 <b>CHAPITRE IV.- COUPLAGE DE PROCÉDES CHIMIQUES ET BIOLOGIQUES</b> <b>POUR LE TRAITEMENT DES COMPOSES ORGANIQUES BIOREFRACTAIRES ....</b>	
<b>IV.1. Intérêt du couplage.....</b>	<b>42</b>
<b>IV.2. Les types de composés étudiés .....</b>	<b>42</b>
<b>IV.3. Les procédés physico-chimiques .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.4. Les procédés biologiques .....</b>	<b>43</b>
<b>IV.5. Ordre des procédés .....</b>	<b>44</b>
<b>IV.6. Mesure de la biodégradabilité et efficacité du couplage .....</b>	<b>44</b>
<b>IV.7. Procédé électrochimique comme prétraitement.....</b>	<b>46</b>
<b>Conclusion.....</b>	<b>50</b>
<b>DEUXIEME PARTIE : MATERIEL ET METHODES.....</b>	<b>52</b>
<b>INTRODUCTION .....</b>	<b>52</b>

<b>CHAPITRE I.- PRODUITS CHIMIQUES .....</b>	<b>53</b>
<b>CHAPITRE II.- TRAITEMENT ELECTROCHIMIQUE.....</b>	<b>55</b>
<b>II.1. Dispositif expérimental .....</b>	<b>55</b>
<b>CHAPITRE III.- TRAITEMENT BIOLOGIQUE .....</b>	<b>58</b>
<b>III.1. Dispositif .....</b>	<b>58</b>
<b>III.2. Préparation des boues.....</b>	<b>58</b>
a) Lavage.....	58
b) détermination de la matière sèche .....	59
<b>III.3. Milieu de culture .....</b>	<b>59</b>
<b>III.4. Acclimatation des boues à la TC et à ses produits d'oxydation sur feutre de carbone .....</b>	<b>60</b>
III.4.1. Milieu de culture.....	60
III.4.2. Dispositif expérimental .....	61
III.4.3. Méthode d'acclimatation.....	61
III.4.3.1. Acclimatation des boues à la tétracycline.....	61
III.4.3.2. Acclimatation des boues à la tétracycline oxydée sur feutre de carbone à 1 V/ECS.....	62
<b>CHAPITRE IV.- TECHNIQUES ANALYTIQUES .....</b>	<b>63</b>
<b>IV.1. Etude du comportement électrochimique des molécules cibles par voltammétrie cyclique.....</b>	<b>63</b>
<b>IV.2. Quantification des composés cibles par UPLC-UV .....</b>	<b>65</b>
<b>IV.3. Analyse des sous produits d'électrolyse par LC-MS/MS .....</b>	<b>66</b>
IV.3.1. Extraction-Concentration des sous-produits sur phase solide .....	66
IV.3.1.1 Analyse par LC-MS/MS .....	67
<b>IV.4. Analyse des ions nitrites et nitrates .....</b>	<b>68</b>
<b>IV.5. Analyse du carbone organique total COT et de l'azote .....</b>	<b>68</b>
<b>IV.6. Mesure de la DCO .....</b>	<b>68</b>
<b>IV.7. Mesure de l'absorbance et du pH.....</b>	<b>69</b>
<b>IV.8. Test Microtox.....</b>	<b>70</b>
<b>IV.9. Mesure de la DBO<sub>5</sub>.....</b>	<b>70</b>
<b>TROISIEME PARTIE : RESULTATS ET DISCUSSION .....</b>	<b>74</b>

# **CHAPITRE I.- ETUDE ANALYTIQUE DU COMPORTEMENT ELECTROCHIMIQUE DES MOLECULES CIBLES PAR VOLTAMMETRIE CYCLIQUE ..... 75**

<b>I.1 Cas de la tétracycline.....</b>	<b>75</b>
I.1.1 Tétracycline sur carbone vitreux en milieu neutre .....	76
I.1.2 Tétracycline sur électrode de nickel .....	78
<b>I.2. Cas de la tylosine.....</b>	<b>82</b>
I.2.1 Tylosine sur carbone vitreux .....	83
I.2.2. Tylosine sur nickel.....	85

## **CHAPITRE II.- ELECTROLYSES ..... 87**

<b>II.1. Dégradation de la tétracycline par électrolyse .....</b>	<b>87</b>
II.1.1. Dégradation de la tétracycline sur électrode en feutre de carbone.....	87
II.1.1.1. Electrolyses en oxydation .....	87
II.1.1.2. Electrolyses en réduction.....	89
II.1.1.3. Effet du potentiel .....	91
Conclusion.....	91
II.1.1.4. Etude de chromatogrammes .....	92
II.1.2. Tétracycline sur électrode de Ni/FC.....	98
II.1.2.1. Electrolyses en oxydation .....	98
II.1.2.2. Electrolyses en réduction.....	100
II.1.2.3. Etude des chromatogrammes.....	102
II.1.2.4. LC-MS-MS .....	105
<b>II.2. Dégradation de la tylosine.....</b>	<b>112</b>
II.2.1. Tylosine sur feutre de carbone.....	112
II.2.1.1. Electrolyse en oxydation.....	112
II.2.1.2. Electrolyses en réduction.....	112
II.2.1.3. Etude des chromatogrammes.....	113
II.2.1.4. LC- MS-MS.....	115
II.2.2. Tylosine sur Ni/FC.....	118
II.2.2.1. Etude des chromatogrammes.....	118
<b>Conclusion.....</b>	<b>121</b>
<b>II.3. Etude de la faisabilité du couplage .....</b>	<b>121</b>
II.3.1. Cas de la tétracycline .....	121
II.3.1.1. TC sur feutre de carbone .....	121
II.3.1.1.1. Minéralisation (COT).....	121
II.3.1.1.2. Mesure de DCO.....	123
II.3.1.1.3. Estimation de la biodégradabilité (DBO <sub>5</sub> ).....	124

II.3.1.1.4. Combinaison réduction - oxydation sur feutre de carbone.....	125
II.3.1.2. Tétracycline sur électrode Ni/FC.....	127
II.3.1.2.1. Minéralisation (COT).....	127
II.3.1.2.2. Mesure de la DCO.....	127
II.3.1.2.3. Estimation de la biodégradabilité (DBO <sub>5</sub> ).....	128
II.3.1.3. Conclusions sur l'électrolyse de la tétracycline.....	128
II.3.2. Cas de la tylosine.....	129
II.3.2.1. Tylosine sur électrode de feutre de carbone.....	129
II.3.2.2. Tylosine sur électrode de Ni/FC.....	130
II.3.2.3. Conclusions sur les électrolyses de la tylosine.....	131
<b>CHAPITRE III.- TRAITEMENT BIOLOGIQUE.....</b>	<b>132</b>
<b>III.1. Cas de la tétracycline.....</b>	<b>132</b>
III.1.1 Tétracycline pure.....	132
III.1.1.1. Traitement sur boues normales.....	132
III.1.1.2. Traitement sur boues acclimatées.....	135
III.1.2. Solutions de tétracycline à 100 mg L <sup>-1</sup> , oxydée sur anode de feutre de carbone.....	139
III.1.2.1. Avec boues non acclimatées.....	139
III.1.2.2. Avec boues acclimatées.....	141
III.1.3. Traitement biologique de la tétracycline à 100 mg L <sup>-1</sup> , réduite puis oxydée sur feutre de carbone.....	142
III.1.4. Traitement biologique de la TC sur anode Ni/FC.....	143
<b>III.2. Cas de la tylosine.....</b>	<b>145</b>
III.2.1. Solution de tylosine pure.....	145
III.2.2. Traitement biologique de la tylosine oxydée à 1.4 V/ECS sur électrode de FC.....	146
<b>CONCLUSION GENERALE.....</b>	<b>148</b>



## Liste des abréviations

AOS : Advanced Oxidation State

C18 : Colonne de type C18

COT : Carbone organique total

D.O. : Densité optique

Da : Dalton

DBO<sub>5</sub> : Demande biologique d'oxygène au bout de cinq jours

DCO : Demande chimique d'oxygène

Ec50 : half maximal Effective Concentration

FC : Feutre de carbone

HEC : Hydrogénation Electrocatalytique

$k_{ads}$  : constante d'équilibre d'adsorption

$k_{des}$  : constante d'équilibre de désorption

LC-MS-MS: Liquid Chromatography – Mass spectroscopy- Mass spectroscopy

MO: Métallique Oxide

Ni/FC : feutre de carbone revêtu de Nickel

POAs : Procédés d'Oxydation Avancés

POPs : Produits Organiques Persistants

TC : Tétracycline

$t_r$  : temps de rétention

Tyl : Tylosine

UPLC- UV : Ultra performante Liquid Chromatography- Ultra visible

V/ECS : Volts par rapport à une électrode saturée au calomel

z : Charge électrique

# *Liste des Tableaux*

<b>Tableau 1</b> : Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques (Vollhart et Schore, 1995).....	21
Tableau 2 : oxydation par des anodes d'origine carbonée.....	40
Tableau 3 : Couplage de procédés chimiques et biologiques .....	47
Tableau 4 : Couplage de procédés électrochimiques et biologiques .....	49
Tableau 5 : Propriétés physico-chimiques des composés cibles .....	53
Tableau 6 : Supplémentation minérale.....	60
Tableau 7 : Conditions UPLC pour l'analyse des composés cibles. ....	65
Tableau 8 : Gradient d'élution pour la tétracycline.....	65
Tableau 9 : Gradient d'élution pour la tylosine .....	66
Tableau 10 : Composition du milieu de culture en fonction de la gamme de DBO <sub>5</sub> et du blanc .....	72
Tableau 11 : Influence du débit sur l'élimination de la TC à 1 g L <sup>-1</sup> et 1.6 V/ECS.....	88
Tableau 12 : Influence du débit sur le taux d'élimination, [TC] <sub>0</sub> = 0.2 g L <sup>-1</sup> et E = 1.6 V/ECS .....	89
Tableau 13 : Effet du débit sur l'élimination de la TC 1 g L <sup>-1</sup> par réduction à - 1.3 V/ECS .....	90
Tableau 14 : Taux d'élimination de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> en fonction du potentiel.....	91
Tableau 15 : Principaux fragments ioniques obtenus par analyse MS/MS de la TC et de ses produits d'électrolyse .95	
Tableau 16 : Taux de Dégradation de la TC sur anode Ni/FC.....	99
Tableau 17 : Influence du potentiel d'oxydation sur la dégradation de la TC sur Ni/FC .....	100
Tableau 18 : Influence du débit sur la réduction de la tétracycline à - 0.8 V/ECS sur électrode de Ni/FC .....	100
Tableau 19 : Influence du potentiel de réduction sur la dégradation de la tétracycline sur Ni/FC.....	101
Tableau 20 : Longueurs d'onde du maximum d'absorption UV de quelques produits d'oxydation de la tétracycline sur anode de Ni/FC .....	105
Tableau 21 : Principaux fragments ioniques obtenus par analyse MS/MS de la TC et de ses produits d'électrolyse sur anode de Ni/FC.....	108
Tableau 22 : Influence du débit de percolation sur la dégradation par oxydation de la tylosine sur FC.....	112
Tableau 23 : Influence du débit de percolation sur la dégradation par réduction de la tylosine sur FC.....	112
Tableau 24 : Influence du débit sur la dégradation de la tylosine sur Ni/FC.....	118
Tableau 25 : Valeurs du COT et de l'azote total des solutions de TC électrolysées en réduction sur électrode de FC .....	122
Tableau 26 : Valeurs du COT, DCO et azote total des solutions de TC électrolysées en oxydation sur électrode de FC .....	122
Tableau 27 : Biodégradabilité de la tétracycline électrolysée sur feutre de carbone.....	124
Tableau 28 : Résultats du traitement de la TC combinant réduction et oxydation .....	127
Tableau 29 : Taux de minéralisation de la TC à 100 mg L <sup>-1</sup> sur anode Ni/FC.....	127
Tableau 30 : Test Microtox de la tétracycline avant et après électrolyse sur FC et Ni/FC.....	128
Tableau 31 : Résultats de l'oxydation de la TC sur anode de Ni/FC à 0.7 V/ECS.....	128
Tableau 32 : Résultats de l'électrolyse de la tylosine sur anode de FC.....	129
Tableau 33 : Oxydation de la tylosine 100 mg L <sup>-1</sup> sur anode de Ni/FC à 0.55 V/ECS.....	130
Tableau 34 : Acclimatation des boues à la TC.....	136
Tableau 35 : Concentrations résiduelles de la TC aux différents temps de prélèvement.....	137

# *Liste des Figures*

Figure 1 : Origine et principaux chemins de contamination des antibiotiques (Homem et Santos, 2011).....	8
Figure 2 : Applications des technologies en fonction de la teneur en matières organiques et du débit (Hancock, 1999).....	11
Figure 3 : Schéma mécanistique de l'oxydation anodique de composés organiques avec évolution simultanée de l'oxygène sur anodes non-actives (réactions a, b et e) et sur anodes actives (réactions a, c, d et f). (a) Formation de radicaux hydroxyles, OH ; (b) évolution de l'oxygène par oxydation électrochimique de radicaux hydroxyles ; (c) formation d'oxyde métallique, MO ; (d) évolution de l'oxygène par décomposition chimique de l'oxyde métallique ; (e) combustion électrochimique du composé organique via les radicaux hydroxyles ; conversion électrochimique du composé organique, R, via l'oxyde métallique. (Comninellis, 1994). ....	32
Figure 4 : Structures chimiques des composés cibles.....	54
Figure 5 : micrographie MEB de feutre de carbone.....	56
Figure 6 : micrographies MEB de fibres de carbone recouvertes d'un film de nickel par électrodéposition (a) et (d) : fibres en coupe transversale, (b) et (c) fibres non accolées lors de l'électrodéposition (Floner et Geneste, 2007) .....	56
Figure 7 : Schéma de la cellule d'électrolyse à percolation.....	57
Figure 8 : Photo de la cellule d'électrolyse .....	57
Figure 9 : Variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction de l'électrode de référence - A. Allure des voltammogrammes – B .....	63
Figure 10 : Montage à trois électrodes .....	64
Figure 11 : Structure de la tétracycline .....	75
Figure 12 : Courbes « courant-potentiel » de la tétracycline ( $2.25 \cdot 10^{-3}$ M) dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1 M), obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), avec une électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de $T = 298 \text{ K}$ : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction.....	77
Figure 13 : Courbes « courant-potentiel » de la tétracycline ( $2.25 \cdot 10^{-3}$ M) dans une solution de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (0.1 M), obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), avec une électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de $T = 298 \text{ K}$ .....	78
Figure 14 : Courbes « Intensité-potentiel » de tétracycline $2.25 \cdot 10^{-4}$ M dans $\text{NaOH}$ 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec une électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote, $T = 298 \text{ K}$ (analyse en oxydation).....	80
Figure 15 : Courbes courant-potentiel de tétracycline $2.25 \cdot 10^{-3}$ M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $7 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et $T = 298 \text{ K}$ dans un tampon phosphate 0.25 M, pH 2.3 (analyse en réduction).....	82
Figure 16: Structure de la tylosine .....	82
Figure 17: Courbes intensité-potentiel de la tylosine $3,75 \cdot 10^{-3}$ M dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de $T = 298 \text{ K}$ : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction.....	84
Figure 18: Courbes courant-potentiel de la tylosine $1 \text{ g L}^{-1}$ dans $\text{NaOH}$ 0.1 M obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec une électrode de nickel ( $20 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et $T = 298 \text{ K}$ . ....	85
Figure 19: Courbes courant-potentiel de la TC $2.25 \cdot 10^{-4}$ M dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur carbone vitreux ( $S = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ), sous atmosphère d'azote et température $T = 298 \text{ K}$ , avant et après oxydation à 1 V/ECS sur feutre de carbone.....	88
Figure 20: Courbes courant-potentiel de la tétracycline $2.25 \cdot 10^{-3}$ M dans $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0.1 M réduite en cellule à -1.3 V obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ).....	90
Figure 21: Chromatogrammes de la TC pure (bleu) et de la TC oxydée à 1 V/ECS sur feutre de carbone (noir). ....	92

Figure 23: Spectre d'absorption UV de la TC pure.....	93
Figure 22: Chromatogramme des produits d'oxydation de la TC oxydée à 1 V/ECS sur feutre de carbone .....	93
Figure 24: Spectre d'absorption des produits d'oxydation de la TC oxydée sur feutre de carbone à 1 V/ECS .....	94
Figure 25: Chromatogrammes ioniques totaux LC-MS/MS de la TC et de la TC traitée par réduction-oxydation sur FC. Les spectres insérés sont relatifs aux produits élués aux temps : 1.50 min (TC) ; 098 ; 1.08 ; 1.73 min (produits d'électrolyse). .....	96
Figure 26: produits de dégradation de la tétracycline par réduction/oxydation sur feutre de carbone et éventuels emplacements de rupture de liaisons.....	98
Figure 27: Courbes courant-potential de la tétracycline $2.25 \cdot 10^{-4}$ M dans NaOH 0.1 M oxydée à 0.6 V/ECS sur électrode de Ni/FC, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à $T = 298 \text{ K}$ .....	99
Figure 28: Courbes courant-potential de la tétracycline $2.25 \cdot 10^{-3}$ M réduite à -0.8 V/ECS dans NaOH 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ) sous atmosphère d'azote, $T = 298 \text{ K}$ .....	101
Figure 29: Chromatogramme UPLC-UV de la TC $0.1 \text{ g L}^{-1}$ oxydée sur anode de Ni/FC à 0.7 V/ECS .....	103
Figure 30: Spectre d'absorption UV des produits d'oxydation de la TC sur anode Ni/FC.....	104
Figure 31: Chromatogrammes totaux LS-MS-MS de la TC traitée par oxydation, sur anode de Ni/FC. Les spectres de masse insérés sont relatifs aux produits élués 0.950, 1.047, 1.301, 2.169, 2.695 et 3.256 min. ....	107
Figure 32: Produits de dégradation de la tétracycline par oxydation sur électrode Ni/FC et éventuels emplacements de rupture de liaisons .....	111
Figure 33: Chromatogramme UPLC- UV de la tylosine pure .....	113
Figure 35: Chromatogrammes UPLC-UV de la tylosine avant (noir) et après (bleu) oxydation sur feutre de carbone à 1.4 V/ECS (débit de percolation $2 \text{ mL min}^{-1}$ ).....	114
Figure 34: Spectre d'absorption UV de la tylosine .....	114
Figure 36: Fragmentations MS/MS de la tylosine (A) et de ses produits d'électrolyse sur anode de FC à 1.4 V/ECS (B1 à B6).....	117
Figure 37: Chromatogrammes UPLC-UV de la tylosine avant (noir) et après oxydation sur nickel à 0.55 V/ECS pour différents débits de percolation (bleu, vert, bleu clair rose indigo, marron resp. pour les débits : 1, 2, 3, 4 et 5 $\text{mL min}^{-1}$ ), détection à $\lambda = 286 \text{ nm}$ . Colonne C18. ....	119
Figure 38: Chromatogrammes des produits d'oxydation de la tylosine oxydée sur nickel à 0.55 V/ECS: tylosine non traitée (noir), (bleu, vert, bleu clair, rose indigo, marron resp. pour les débits : 1, 2, 3, 4 et 5 $\text{mL min}^{-1}$ ). Détection à $\lambda = 360 \text{ nm}$ . Colonne C18 .....	120
Figure 39 : Evolution du rapport DCO/COT avec le potentiel d'oxydation de la TC sur feutre de carbone .....	123
Figure 40: Eventuels emplacements de rupture de liaisons carbone-groupements azotés, lors de l'oxydation électrochimique de la TC sur feutre de carbone.....	125
Figure 41 : Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système azote-eau, à $25 \text{ }^\circ\text{C}$ (les pressions partielles indiquées de $\text{NH}_3$ , $\text{N}_2$ , $\text{N}_2\text{O}$ et $\text{NO}$ sont relatives aux solutions contenant 1g d'azote dissous par litre sous toutes les formes $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_2 + \text{NO}_2^- + \text{HNO}_2 + \text{NO}_2^- + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ ) (POUBAIX, 1974).....	126
Figure 42: Adsorption de la TC $100 \text{ mg L}^{-1}$ sur boue activée ( $1.5 \text{ g L}^{-1}$ ) .....	133
Figure 43: Suivi de la concentration de la TC (a), pH (b), du carbone total résiduel COT(c), et de la croissance bactérienne (d) de la TC $100 \text{ mg L}^{-1}$ au cours d'une culture mixte en absence de glucose.....	134
Figure 44: Suivi de la concentration de la TC (a), pH (b), du carbone total résiduel COT(c), et de la croissance bactérienne (d) de la TC $100 \text{ mg L}^{-1}$ au cours d'une culture mixte en présence de glucose.....	135

Figure 45: Suivi de la concentration de tétracycline (a), de la croissance bactérienne et du pH (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> au cours de son traitement biologique avec boues acclimatées, [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> .....	138
Figure 46: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b) et du carbone total résiduel COT (c) de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ESVC, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> , en absence de glucose.....	139
Figure 47: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> en présence de glucose .....	140
Figure 48: Suivi du pH et de la croissance bactérienne (a), du carbone total résiduel COT (b) et de la DCO de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS, au cours d'une culture avec boues acclimatées à la concentration 1.5 g L <sup>-1</sup> en présence de glucose.....	141
Figure 49: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> réduite à -1.3 V/ECS, puis oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> , en présence de glucose. ....	142
Figure 50: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique d'oxygène DCO (d) de la TC à 100 mg L <sup>-1</sup> oxydée sur anode Ni/FC à 0.7 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> en présence de glucose. ....	143
Figure 51: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b) et du carbone total résiduel COT (c) de la TC 100 mg L <sup>-1</sup> oxydée sur anode de Ni/FC à 0.7 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> , en absence de glucose .....	144
Figure 52: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique en oxygène (DCO) (d) de la tylosine pure à 100 mg L <sup>-1</sup> au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> , en présence de glucose.....	145
Figure 53: Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique en oxygène (DCO) (d) de la tylosine 100 mg L <sup>-1</sup> , oxydée sur anode de feutre de carbone à 1.4 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L <sup>-1</sup> , en présence de glucose .....	146

# Introduction

Le développement de l'industrie agrochimique et pharmaceutique ainsi que les méthodes agricoles intensives, contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. Diverses pollutions, conjuguées à une croissance démographique forte, ne sont pas sans impact sur le milieu naturel, la santé humaine et l'équilibre des écosystèmes.

Les produits pharmaceutiques ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles, d'où leur consommation de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire.

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du  $\text{ng L}^{-1}$  au  $\mu\text{g L}^{-1}$  (Kümmerer, 2001; Heberer, 2002). L'utilisation croissante et le stockage inadéquats de ces derniers engendrent des apports continus, conduisant à leur persistance dans le milieu naturel. La pollution par les antibiotiques attire de plus en plus l'attention en raison de leur utilisation en grandes quantités aussi bien en thérapie humaine que vétérinaire. L'administration de ces produits est souvent exagérée, notamment dans le domaine de l'élevage intensif, où l'animal est constamment sous antibiotiques par mesure préventive. S'ajoutent à cela, les quantités d'antibiotiques provenant des rejets issus de la manipulation de ces substances (lavages de cuves, rejets de production, etc.), qui engendrent de fortes pollutions locales.

En raison de l'usage inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques (Saye *et al.*, 1990; Ashelford *et al.*, 1997), l'espoir apporté par ces nouvelles substances a laissé place à de fortes préoccupations. L'emploi inconsidéré de ces produits contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'aux échecs de l'antibiothérapie (Cohen, 1992).

Quatre familles d'antibiotiques (tétracycline, sulfamides, bêta-lactamines et macrolides) sont majoritairement retrouvées dans l'environnement. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu. La tétracycline représente une grande partie des ventes. La tylosine, appartenant à la famille des macrolides, est aussi retrouvée en forte quantité en raison de son large spectre d'action. La tétracycline est communément utilisée en médecine humaine et vétérinaire, aquaculture, comme additif alimentaire, elle est aussi utilisée comme inhibiteur de croissance fongique en arboriculture fruitière. Elle est active sur une large gamme de bactéries Gram (+) et

Gram (-). On estime sa consommation en Europe et aux Etats unis à 5500 tonnes par an (Wang *et al.*, 2011 ; Dalmázio *et al.*, 2007).

La tylosine, jadis utilisée en médecine humaine, elle l'est actuellement uniquement en agriculture et médecine vétérinaire.

Seule une faible quantité de l'antibiotique administré lors du traitement est métabolisée ou absorbée par l'organisme. La plus grande partie de cette dose reste inchangée et est éliminée dans les fèces et les urines (Ji *et al.*, 2009 ; Sarmah *et al.*, 2006). Entre 30 et 90% sont excrétés inchangés dans le milieu récepteur (Hirsch *et al.*, 1999). La présence d'antibiotiques et de leurs produits de transformation, même en faible concentration, pourrait entraîner la perturbation des cycles de vie, critique pour l'écologie aquatique et la production animale et végétale (Kümmerer, 2004 b ; Costanzo *et al.*, 2005 ; Crane *et al.*, 2006).

Le problème majeur des procédés de traitement d'eaux polluées est qu'ils doivent traiter à la fois de forts débits, avec des normes de plus en plus drastiques, et toujours à un coût très réduit. Généralement, le traitement des eaux usées se fait par voie biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne permettent pas la métabolisation des substances difficilement biodégradables ou toxiques.

En raison de leur effet antibactérien, les résidus d'antibiotiques ne sont pas biodégradables (Reyes *et al.*, 2006 and Dominguez *et al.*, 2005). Plusieurs études ont montré leur toxicité envers les microorganismes. Leur élimination biologique testée sur des boues activées montre leur adsorption sur la phase solide, sans dégradation, conservant ainsi leur activité antibactérienne (Prado *et al.*, 2009 ; De la Torre *et al.*, 2012).

L'oxydation chimique peut détruire les antibiotiques et surmonter la plupart des limitations rencontrées au cours d'autres procédés conventionnels. Les procédés d'oxydation avancés (AOPs), se sont montrés très efficaces pour la dégradation de polluants organiques, notamment ceux utilisant le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. Mais les AOPs ne sont pas des procédés économiques pour le traitement des eaux usées (Mohajerani *et al.*, 2009).

La transformation de contaminants organiques récalcitrants en des produits moins toxiques peut être réalisée par un procédé électrochimique incluant oxydation et/ou réduction. Il est possible de réaliser cette transformation à des potentiels d'électrolyse pas trop élevés en utilisant certains matériaux d'électrolyse. En oxydation électrochimique, les potentiels d'électrolyse utilisés sont beaucoup plus bas que ceux utilisés en procédés d'oxydation avancés. L'étude de la dégradation du phénol, considéré comme exemple type des polluants aromatiques, a fait l'objet de plusieurs études (Boudenne *et al.*, 1996 ; Comninellis et Pulgarin, 1993 ; Comninellis, 1994). Plus récemment, le traitement électrochimique de plusieurs pol-

luants organiques récalcitrants a été étudié. Des méthodes en oxydation et en réduction ont été décrites. Alonso-Sallès *et al.*, (2010) ont réussi à obtenir des sous-produits moins toxiques en réduisant le phosmet, pesticide récalcitrant, sur cathode de feutre de carbone à un potentiel de -1.3 V/ECS. La dégradation du RB5, colorant azoïque, sur un matériau composite de Ni-PVC a abouti à une décoloration appréciable de l'effluent à un potentiel cathodique supérieur à -2 V/ECS (Méndez-Martínez *et al.*, 2012). La déshalogénéation par réduction aboutit, dans la majorité des cas, à des composés moins toxiques (Keane, 2005 ; Gibb, 2004).

En général, en traitement de la pollution organique des eaux, c'est l'oxydation qui est la plus utilisée. Plusieurs polluants récalcitrants ont pu être convertis en des produits plus biocompatibles. La biodégradabilité du 2.4-D, un pesticide, a été améliorée, suite à son oxydation sur anode de feutre de carbone (Fontmorin *et al.*, 2012). Le traitement de quelques composés organiques dont le phénol a été étudié par Comninellis (1994) et Comninellis et Pulgarin (1993). La réduction de l'activité biocide des solutions d'antibiotiques ne nécessite pas leur minéralisation complète. Il suffit de détruire la molécule initiale (Vedenyapina *et al.*, 2008). L'objectif de ce travail est d'examiner la faisabilité d'un couplage « procédé électrochimique-traitement biologique », en vue de dégrader deux antibiotiques : la tétracycline et la tylosine. Ce choix est motivé par la forte utilisation à l'échelle mondiale de ces deux molécules et de leur impact sur l'environnement.

*Dans la première partie* de ce travail, une étude préliminaire a été mise en œuvre par voltamétrie cyclique afin de vérifier l'électroactivité des deux antibiotiques sur carbone et sur nickel, en oxydation et/ou en réduction.

*Dans la seconde partie*, les conditions d'électrolyse ont été mises en place avec comme objectif d'augmenter la biodégradabilité des solutions traitées, à partir de ces premiers résultats. Dans le cadre du traitement électrochimique, une cellule à percolation utilisant une électrode poreuse, dotée d'une grande surface spécifique a été utilisée. Ce type de cellule présente l'avantage de transformer de larges quantités de produits en un temps de réaction relativement court, d'être facilement automatisable et, donc, adaptable en industrie.

*La troisième partie* est consacrée aux essais de couplage. Les solutions sont d'abord électrolysées puis sont traitées à l'aide de boues activées. A titre comparatif, des solutions non prétraitées des molécules cibles seront, également, traitées par boues activées, dans des conditions similaires aux solutions électrolysées.

Enfin, nous terminerons ce manuscrit par une analyse et discussion des résultats obtenus.

# **Première partie :**

## **Analyse bibliographique**

# Chapitre I.- Pollution par les substances médicamenteuses

## I.1. Introduction

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

Les produits pharmaceutiques récemment reconnus comme étant une nouvelle classe de polluants font, depuis les années 90, l'objet d'un intérêt croissant de plusieurs scientifiques (Daughton, et Ternes, 1999).

Un grand nombre d'études ont été consacrées aux effets et risques de ces espèces xénobiotiques (Halling-Sorensen *et al.*, 1998 ; Kümmerer, 2001 ; Herberer, 2002). Ces études ont permis de mieux comprendre, qu'après consommation et excrétion, les produits pharmaceutiques peuvent atteindre les stations d'épuration d'eaux usées. En raison de la faible biodégradabilité de certains de ces produits, les procédés de traitement couramment employés sont peu ou pas efficaces, et le rejet des effluents traités dans le milieu récepteur peuvent conduire à la contamination par ces micropolluants. En conséquence, des eaux de surface contiennent des traces de substances médicamenteuses. Ces concentrations, aussi bien dans les effluents de stations d'épuration que dans les eaux de surface, se sont révélées suffisamment élevées pour provoquer des effets toxiques (Kümmerer *et al.*, 2000 ; Halling-Sorensen *et al.*, 2000).

Il a été estimé que plus de la moitié des eaux usées provenant de l'industrie pharmaceutique produite dans le monde sont rejetées sans aucun traitement préalable (Enick et Moore, 2007). De nombreuses études ont été consacrées aux perturbateurs endocriniens, alors que d'autres ingrédients pharmaceutiques actifs spécifiques ont été ignorés (Deegan *et al.*, 2011).

## I.2. Pollution par les antibiotiques

Les antibiotiques sont des molécules obtenues à partir de cultures de micro-organismes ou à travers une synthèse chimique. Ils ont une action ciblée sur les micro-organismes : ils présentent un pouvoir soit bactéricide soit bactériostatique. L'action bactéricide est attribuée à une

substance qui provoque la mort bactérienne, tandis que l'action bactériostatique correspond à un empêchement de la croissance des bactéries (Scholar et Pratt, 2002). Certains antibiotiques agissent sur la paroi bactérienne en bloquant sa synthèse. D'autres antibiotiques se fixent sur les hélices de l'ADN et empêchent sa réplication. Certains antibiotiques inhibent la production des protéines et d'autres voies du métabolisme cellulaire. Malgré les effets souhaités des applications thérapeutiques des antibiotiques, ces mêmes effets sont aussi néfastes pour les micro-organismes non ciblés présents dans le milieu (Kümmerer, 2009b). Des tests ont montré des effets toxiques (altérations de la croissance et de la reproduction) sur des bactéries soumises à des expositions de longue durée à certains antibiotiques (Froehner *et al.*, 2000). Ceci constitue un risque environnemental important, au vu des quantités consommées. Etant donné que les métabolites des antibiotiques sont souvent plus facilement solubles dans l'eau que les composés parents (Kümmerer, 2009a), les métabolites sont assez persistants. Des études ont montré que, pratiquement, tous les compartiments aquatiques sont pollués par ces molécules (Hernández *et al.*, 2007 ; Alexy et Kümmerer, 2006 ; Batt et Aga, 2005 ; Christian *et al.*, 2003 ; Hirsch *et al.*, 1999).

Les antibiotiques affectent directement la vie cellulaire. Des effets secondaires non négligeables peuvent, également, être occasionnés sur l'équilibre naturel des écosystèmes (Kümmerer, 2009a). Ces dernières années, il a été mis en évidence que la présence des antibiotiques dans les matrices environnementales contribue à l'augmentation du potentiel de résistance bactérienne, et plus préoccupant encore, la résistance qui peut être développée par des bactéries pathogènes (Kümmerer, 2001). La résistance s'acquiert par sélection naturelle, suite à une mutation génétique ou par transfert de gènes entre deux espèces. Quatre voies de résistance aux antibiotiques ont été identifiées (Kümmerer, 2004) : synthèse des enzymes pouvant séquestrer ou dégrader l'antibiotique, soit à l'intérieur soit à l'extérieur de la cellule, modification du site de fixation de l'antibiotique, blocage de l'accès de l'antibiotique à la bactérie par réduction de la perméabilité de la membrane (modification du nombre de protéines membranaires).

Les antibiotiques forment un groupe important de produits pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans le traitement des infections chez l'humain et les animaux. En plus du traitement des infections, ils sont souvent appliqués à titre préventif dans l'élevage de bétail. Certains antibiotiques tels que la spiramycine, tylosine, carbadox, vugimincine ou monensin étaient utilisés comme des promoteurs de croissance, et étaient ajoutés en permanence à l'alimentation. Ces antibiotiques ne sont pas utilisés en médecine humaine mais sont soupçonnés de causer des résistances croisées avec les autres antibiotiques (Suzaki, 1979 et Burridge *et al.*, 1986).

### **I.2.1. Quantités produites**

Quatre familles d'antibiotiques : tétracyclines, sulfamides, bêta-lactamines et macrolides sont majoritairement employées. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu. La tétracycline représente une grande partie des ventes. La tylosine, appartenant à la famille des macrolides, est aussi retrouvée en forte quantité à cause de son large spectre d'action (Yahiat, 2010).

Les quantités annuelles produites dans le monde ne sont pas reportées dans la littérature. Certaines quantités de consommation ont été déduites en multipliant le nombre de doses par la dose prECSrite par jour et par traitement. Pareil calcul a été fait au Danemark en 1995. La quantité utilisée était de 37,7 tonnes pour le traitement humain, 49,7 tonnes pour les traitements vétérinaires et 94 tonnes étaient utilisées comme promoteurs de croissance pour l'élevage porcin (Hirsh *et al.*, 1999).

En 1994, l'Allemagne produisait, à elle seule, 1831 tonnes d'antibiotiques (Wise, 2001). Selon une étude, la consommation mondiale d'antibiotiques est estimée de 100 000 à 200 000 tonnes par an (Jeong *et al.*, 2010).

### **I.2.2. Parcours des antibiotiques dans l'environnement**

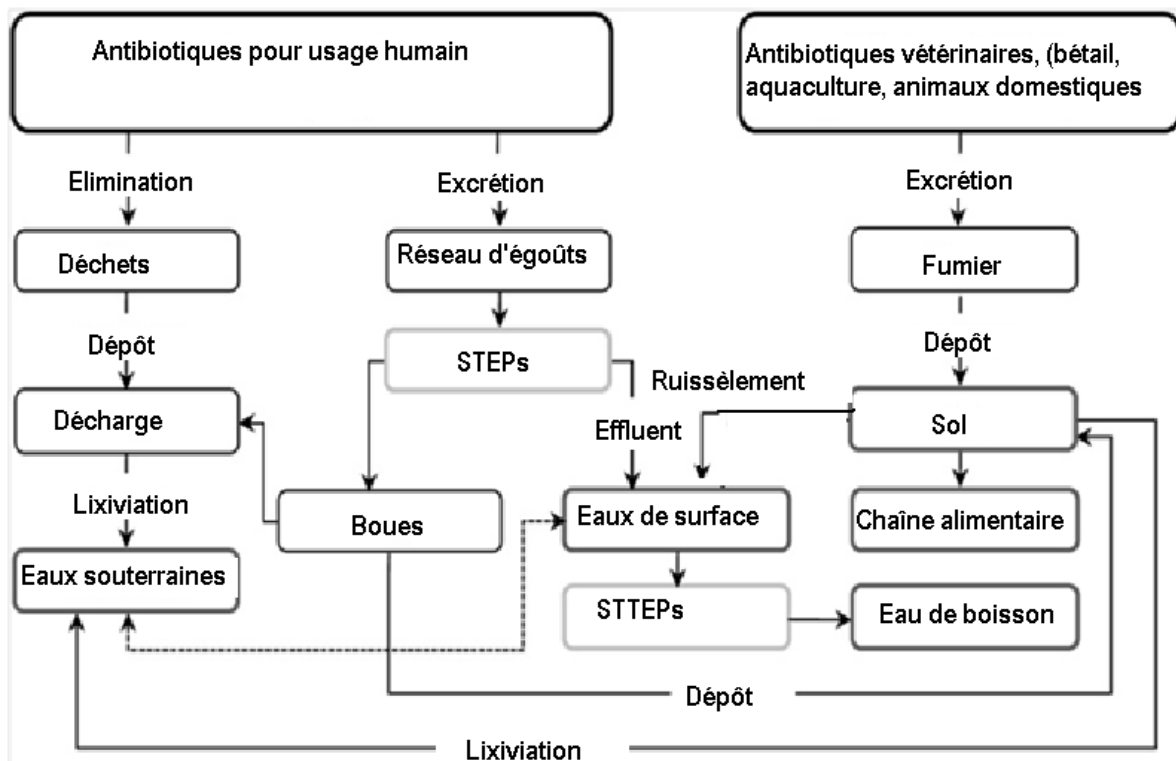
Généralement, les médicaments absorbés par l'organisme subissent des réactions métaboliques telles l'hydroxylation, le clivage ou la gluconation. Cependant, une quantité importante quitte l'organisme, non métabolisée, via les urines et les selles et atteindra, brute, les eaux usées ou le fumier (Hoeverstadt *et al.*, 1986). Certains métabolites excrétés peuvent même être transformés à nouveau en la forme active du médicament original. Le glucuronide de chloramphénicol et les sulfaméthazines N-4-acétylés sont reconvertis en chloramphénicol et sulfaméthazine, respectivement (Berger *et al.*, 1986). Des études récentes ont clairement montré que l'élimination de résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration municipales est souvent incomplète. Ternes (1998) a déterminé des taux d'élimination généralement compris entre 60 et 90%, pour une variété de résidus moyennement polaires durant le traitement d'eaux usées. Les antibiotiques polaires ne sont pas éliminés effectivement. Une grande partie de la quantité éliminée est réalisée par absorption sur les boues activées faisant intervenir des interactions hydrophobes.

Ainsi, on peut s'attendre à trouver des antibiotiques dans les eaux de surface et dans les eaux de stations d'épuration. On a détecté de la tétracycline à  $0.11 \mu\text{g L}^{-1}$ , dans des eaux superficielles aux USA (Karthikeyan et Meyer, 2006), et des concentrations de 2960 et  $524 \mu\text{g L}^{-1}$

de chlorotétracycline, respectivement, à l'entrée et à la sortie d'une station d'épuration d'eaux usées d'élevage en Corée (NIER, 2007).

Les antibiotiques peuvent atteindre les eaux souterraines car, même au sol, l'eau peut être exposée à la lixiviation de résidus d'antibiotiques des terres agricoles fertilisées avec du fumier.

Les antibiotiques sont, également, utilisés extensivement dans l'aquaculture. Les principaux sont : les tétracyclines, sulfonamides et chloramphénicol, où ils sont utilisés à travers l'alimentation ou encore par simple addition à l'eau.



**Figure 1** : Origine et principaux chemins de contamination des antibiotiques (Homem et Santos, 2011)

### I.2.3. Devenir des antibiotiques dans l'environnement

Les premières découvertes de substances médicamenteuses dans l'environnement aquatique remontent aux années 1970 (Kümmerer, 2001). Elles ont été décelées dans de nombreux systèmes aquatiques tels que :

- les fleuves, comme le Rhin, l'Elbe, le Neckar, le Danube ou le Pô (Ternes, 1998),
- les lacs, comme le lac de Constance et les lacs Suisses (Poiger *et al.*, 2001),
- les nappes phréatiques ( Heberer *et al.*, 1995),
- les mers, comme la mer du Nord et l'Adriatique (Buser *et al.*, 1998).

Les antibiotiques utilisés dans un but vétérinaire et administrés à des animaux en élevage intensif, se retrouvent en grande partie dans le lisier, qui est stocké en citerne puis épandu. Des travaux ont montré que les tétracyclines ne sont pas dégradées dans le lisier après une durée de stockage de 120 jours, et que leur devenir dépend de la mobilité des molécules ou de leurs métabolites dans le sol (Jorgensen et Halling-Sorensen, 2000).

L'eau est le compartiment par lequel les antibiotiques atteignent l'environnement. Le sédiment est le compartiment considéré comme réservoir, dans lequel se concentrent et se dégradent les antibiotiques. La faune et la flore, notamment les fonds marins, constituent le dernier compartiment.

### **Persistance dans l'eau**

La dégradation de certains antibiotiques comme les tétracyclines est d'autant plus rapide que la lumière naturelle ou artificielle est intense, et que la température est élevée. Cependant, les apports réguliers, dans l'environnement, de ces composés ainsi que leurs métabolites font qu'ils persistent à des teneurs, parfois, préjudiciables.

### **Persistance dans les sédiments**

De nos jours, les antibiotiques se trouvant dans l'environnement aquatique sont considérés comme étant concentrés dans le sédiment. Des concentrations de l'ordre du  $\text{Kg.hectare}^{-1}$  ont été détectées dans le sol (Thiele-Bruhn, 2003). Celui-ci correspond à un compartiment dont la capacité à adsorber les antibiotiques est fonction de la composition de ce sédiment en granulométrie et de sa teneur en matières organiques.

### **Persistance dans la flore et la faune**

Alors qu'aucune donnée n'est disponible, aujourd'hui, concernant la contamination par les antibiotiques de la faune sauvage dulçaquicole, des données en milieu marin existent. Des études expérimentales ont montré la non contamination d'huîtres placées dans une eau de mer contenant de la tétracycline (Tibbs *et al.*, 1989) ; (Peterson *et al.*, 1993). Cependant, d'autres travaux plus récents ont mis en évidence la capacité qu'ont les huîtres et les moules d'accumuler des résidus d'antibiotiques (Capone *et al.*, 1996).

## **I.2.4. Impact sur l'homme et l'environnement**

L'impact global des produits pharmaceutiques sur l'environnement est peu connu et dépend en partie de leurs concentrations.

#### **I.2.4.1. Effet toxique des antibiotiques**

La tétracycline a des effets chroniques et ponctuels au niveau environnemental. Sur certaines espèces végétales, la tétracycline peut avoir des effets toxiques (Jjemba, 2002), même sur des organismes aquatiques tels que les daphnies (Wollenberger L. *et al.*, 2000), et sur des microorganismes du sol (Halling-Sorensen, 2001).

#### **I.2.4.2. Effets de résistance**

L'effet le plus redouté des antibiotiques sur l'environnement est sans doute celui lié à la résistance chez certaines souches bactériennes provoquant une grave menace pour la santé publique. Ainsi, de plus en plus d'infections ne peuvent plus être traitées avec les antidotes connus actuellement. Stelzer *et al.*, (1985) ont isolé d'une station d'épuration la souche *Klebsiella*. 90% de cette population ont montré une résistance à l'ampicilline, et 6% des résistances multiples. D'autres groupes de recherche ont examiné la population bactérienne dans les effluents de stations d'épuration (Bell, 1978 ; Radtke et Gist, 1989 ; Malik et Ahmad, 1994). Bien qu'en général, plus de 95% de la colonie formant les souches soient éliminées durant le traitement, la plus grande partie de la population bactérienne restante développent des résistances. Dans l'ensemble, plus de 70% des bactéries sont insensibles à, au moins, un antibiotique. Plusieurs, d'entre-elles, ont montré des schémas multiples de résistance. Certains auteurs rapportent que des résistances sont dues à l'accumulation de pénicilline (ampicilline), d'autres rapportent de hautes incidences dues aux : bacitracine, tétracycline ou erythromycine. D'autres compartiments du système aquatique ont été examinés : lacs, rivières et eaux souterraines (Cooke, 1976 ; Al-Ghazali *et al.*, 1988 ; Campeau *et al.*, 1996). Bien que la contamination globale par les souches isolées soit beaucoup plus faible que dans les stations d'épuration, les souches isolées ont montré des modèles de résistance comparables à celles isolées des eaux usées.

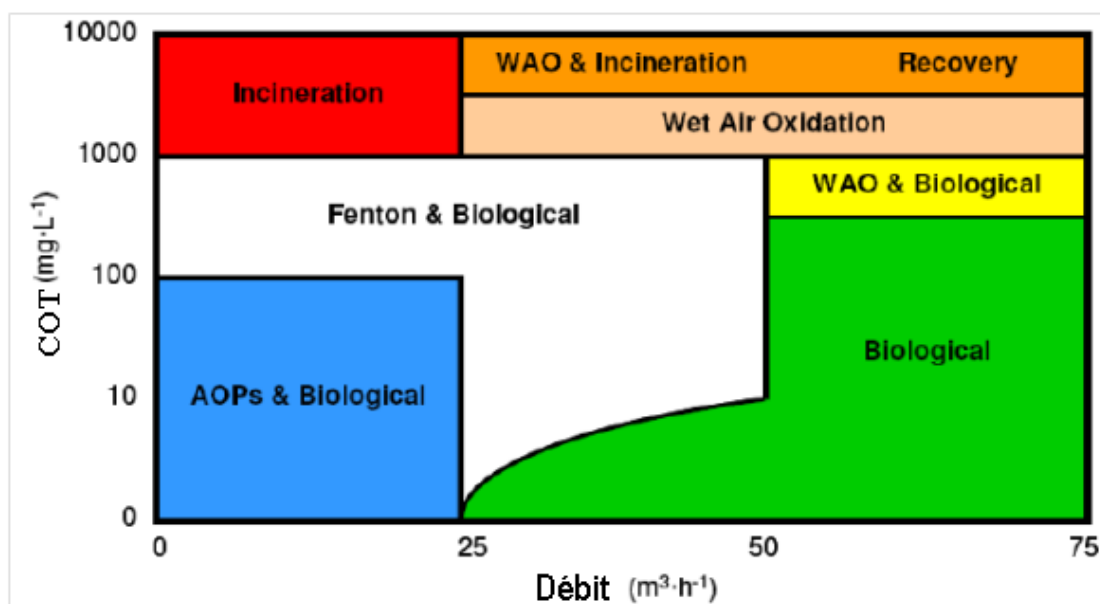
### **Conclusion**

Les antibiotiques, largement utilisés en médecine, sont retrouvés dans l'environnement à des doses suffisamment élevées pour engendrer certains effets néfastes sur la vie humaine, animale et végétale. Des effets de toxicité ont été prouvés sur certains êtres animaux et végétaux. L'effet le plus redouté est celui lié à la résistance de certaines souches bactériennes qui conduit à l'échec de l'antibiothérapie et à un déséquilibre dans le monde microbien. Un traitement efficace des résidus d'antibiotiques s'avère, donc, indispensable.

# Chapitre II.- Techniques de traitement des eaux

## II.1. Introduction

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée. Il dépend des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. Par exemple, la non-biodégradabilité, voire la toxicité de certains polluants, peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. La concentration en matières organiques et le débit des effluents sont aussi des facteurs importants à prendre en considération. La figure 1 résume les domaines d'application des différents traitements, en fonction de la charge en polluants organiques (mesurée par le Carbone Organique Total) et du débit des effluents à traiter.



**Figure 2 :** Applications des technologies en fonction de la teneur en matières organiques et du débit (Hancock, 1999)

## II.2. Les différents traitements COT

Les procédés pouvant être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques.

Les traitements chimiques par oxydation avancée sont toutes basées sur la production d'entités radicalaires, notamment, les radicaux hydroxyles  $\cdot\text{OH}$ . Un même rejet peut être soumis, le plus souvent, à plusieurs de ces traitements en série.

### **II.2.1. Traitements physiques**

Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles, et les polluants organiques dissous. Nous citons comme exemples, la décantation, la sédimentation, la coagulation, la floculation, la filtration sur sable ou sur membranes, l'extraction, la flottation et l'adsorption (Tchobanoglous and Burton, 1991) et, en particulier, l'adsorption sur charbon actif (Snyder *et al.*, 2007).

Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des phénomènes de rétention physique tel que l'adsorption sur charbon actif et la rétention membranaire (osmose inverse, nanofiltration). Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre, ce qui peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré (Ayrat, 2009).

#### **II.2.1.1. Adsorption sur charbon actif**

L'adsorption des polluants sur charbon actif, en colonne ou sous forme de poudre, donne un bon taux d'abattement de la DCO par rapport aux méthodes chimiques et ce, quelle que soit la concentration initiale de la solution en matière organique. Selon plusieurs travaux, le procédé d'adsorption sur charbon actif a été utilisé en conjonction avec des procédés biologiques pour le traitement des lixiviats. Rodriguez *et al.*, (2002) ont étudié l'efficacité de différentes résines pour l'élimination de la matière organique bio-récalcitrante et ont montré que le charbon actif présente la plus forte capacité d'adsorption. Les principaux inconvénients de ce procédé sont la nécessité de régénérer fréquemment les colonnes (Snyder *et al.*, 2007) ainsi que la forte consommation de charbon actif.

Différents facteurs peuvent influencer l'adsorption des polluants sur les charbons actifs : la température, la solubilité, la taille moléculaire, la polarité, la nature chimique des groupements de surface du charbon actif.

#### **II.2.1.2. Procédés de rétention par membrane**

Ces procédés sont basés sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés.

Les procédés membranaires les plus utilisés dans la purification de l'eau des polluants organiques sont la nanofiltration et l'osmose inverse. Les études consacrées à l'utilisation de ces procédés pour l'élimination des polluants pharmaceutiques des eaux usées sont limitées (Dee-

gan *et al.*, 2011). Par ailleurs, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'étude de l'application de ces procédés au traitement de l'eau de boisson (Nghiem *et al.*, 2005; Yoon *et al.*, 2006; Snyder *et al.*, 2007).

Ces procédés nécessitent la mise en œuvre d'un prétraitement avant l'utilisation des membranes afin d'éviter les problèmes de colmatage.

### **La nanofiltration**

Ce procédé a la capacité d'éliminer les particules d'un poids moléculaire supérieur à 300 Da ainsi que les substances inorganiques par le biais des interactions électrostatiques entre les ions et les membranes. La nanofiltration utilise généralement des membranes en polymère moléculaire de coupure entre 200 et 2000 Da. La nanofiltration a montré ses preuves dans l'élimination des composés organiques récalcitrants et des métaux lourds provenant des lixiviats (Chaudhariat Murthy, 2010). Elle a été utilisée en combinaison avec des méthodes physiques et il s'est avéré que les résultats obtenus sont satisfaisants. En effet, le taux d'abattement de la DCO obtenu est de l'ordre de 70-80% (Trebouet *et al.*, 2001).

### **L'Osmose inverse**

L'osmose inverse semble être l'une des méthodes les plus efficaces pour l'élimination de la majorité des composés à des concentrations à la limite de détection. Une élimination efficace de 36 produits d'entretien, des perturbateurs endocriniens, des antibiotiques, des régulateurs lipidiques, des hormones, des contraceptifs, des analgésiques et des antiépileptiques a été obtenue grâce à ce procédé. D'autres études effectuées à la fois à l'échelle du laboratoire et à l'échelle industrielle ont montré l'efficacité de ce procédé dans l'élimination des contaminants présents dans les lixiviats (Ushikoshi *et al.*, 2002). Les taux d'abattement de la DCO et des métaux lourds sont respectivement supérieurs à 98 et 99%. Cependant, des produits comme la pentoxifylline, l'iodopromide, le diméthyltoluamide (DEET), le méprobamate, l'acide phosphanetriyltripropanoïque (TCEP), le gemfibrozile, la cétone de musc et l'oxybenzone ont été détectés dans le perméat (Snyder *et al.*, 2007).

Malgré les bonnes performances de ce procédé, cette technique de séparation reste relativement coûteuse du fait de la forte consommation d'énergie.

### **II.2.1.3. Les procédés d'électrocoagulation**

L'électrocoagulation est basée sur le principe des anodes solubles. Il s'agit de générer des cations métalliques, typiquement  $Al^{3+}$  ou  $Fe^{3+}$ , dans l'eau usée en imposant un courant continu

entre des électrodes. Ces cations vont jouer le rôle de coagulant et permettre la déstabilisation par décharge des particules en suspension et des édifices colloïdaux.

Un potentiel est appliqué à l'anode dont le métal s'oxyde. Lorsqu'elle est composée de fer, il se forme un complexe  $\text{Fe}(\text{OH})_n$  qui se retrouve en solution sous forme d'une suspension gélatineuse (les floccs). Les composés organiques sont alors piégés par complexation ou attraction électrostatique (Basha *et al.*, 2009). Pour ce procédé, des micropolluants peuvent s'adsorber à la surface des floccs, par conséquent il y a diminution du polluant en solution.

Durant le traitement, les réactions d'électrolyse aux électrodes permettent de produire des micro-bulles. Ces dernières, finement divisées, vont, en remontant à la surface, entraîner les matières en suspension, les hydrocarbures, les huiles, les graisses et les colloïdes. À la fin du processus, on obtient une eau traitée et décontaminée. L'électrocoagulation est une technologie qui peut s'adresser à toutes les industries générant de la pollution d'origine minérale ou organique.

### **II.2.2. Traitements thermiques**

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer la matière organique en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé est l'incinération, procédé très efficace mais qui génère de grandes dépenses énergétiques et devrait, donc, être limité au traitement d'effluents de petits volumes et fortement concentrés en matière organique. Cette technique est soumise à une réglementation de plus en plus stricte en raison de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson *et al.*, (1995) ont étudié l'incinération de 23 médicaments avec des déchets de soins à 850°C dans un four tubulaire, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage des quantités résiduelles ne dépasse jamais les 1.19%.

### **II.2.3. Procédés biologiques**

Les procédés biologiques constituent, en raison de leur efficacité et de leur rusticité, le mode le plus utilisé d'épuration des eaux résiduaires urbaines et de certaines eaux industrielles. Leur principe est de provoquer, en présence ou non d'oxygène, une prolifération plus ou moins contrôlée de micro-organismes capables de dégrader la matière organique apportée par l'effluent (Grady *et al.*, 1980)

Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. De nombreux micro-organismes ayant différentes vitesses de croissance,

tels que les bactéries, les algues, les champignons et les protozoaires sont associés à ce processus de dégradation.

Cette microflore, extrêmement riche, peut s'adapter à divers types de polluants qu'elle consomme sous forme de nourriture (substrats). Il est ainsi possible d'utiliser systématiquement cette microflore dans un processus contrôlé pour réaliser l'épuration des eaux résiduaires.

Les bactéries restent, cependant, les micro-organismes les plus impliqués dans ce processus (elles présentent environ 95% des micro-organismes présents dans une boue activée).

Ces procédés, où les bactéries sont les principaux acteurs de la dégradation sont relativement peu coûteux et aisés à mettre en place. Leur efficacité pour l'élimination de polluants difficilement biodégradables peut être améliorée par l'utilisation de microorganismes spécifiques et par fixation de ceux-ci sur des supports, ce qui leur permet de mieux supporter les chocs toxiques et les débits très variables (Zaviska, 2009). La majorité des procédés biologiques de traitement des eaux usées utilisent les boues activées. Cependant, des souches pures peuvent aussi être considérées.

Le traitement biologique est choisi lorsque l'effluent contient des composés biodégradables et non toxiques.

La biodégradation des composés organiques donne du dioxyde de carbone et des boues, dans les conditions aérobies, et du biogaz (un mélange composé principalement de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$ ) dans les conditions anaérobies (Lema *et al.*, 1988).

Les enzymes, catalyseurs organiques sécrétés par les micro-organismes, sont à l'origine de la décomposition des substances organiques. Ainsi, on distingue les enzymes extracellulaires qui provoquent la destruction des structures moléculaires trop complexes pour pénétrer au sein de la cellule et les enzymes intracellulaires qui assurent l'assimilation et sont, par conséquent, à l'origine de la prolifération des cellules.

Deux voies sont possibles pour réaliser la transformation biologique des composés organiques: la voie aérobie si l'oxygène de l'air est associée et la voie anaérobie si la dégradation s'effectue à l'abri de l'air (en milieu réducteur). Les traitements aérobies sont les plus répandus. Néanmoins, ces procédés ne peuvent pas être utilisés sur certains effluents industriels au-delà d'une concentration seuil en polluants pour laquelle l'apport d' $\text{O}_2$  en quantité suffisante pose un problème.

### **II.2.3.1. Traitement biologique aérobie**

Le traitement biologique aérobie est le procédé le plus adéquat pour traiter, à grande échelle, un effluent constitué de composés biodégradables. Parmi les composés toxiques aromatiques, le phénol est l'un des composés qui a été largement étudié par voie biologique aérobie. La biodégradation de ce composé peut être réalisée avec des boues activées de station d'épuration urbaine. Des taux de dégradation du phénol de plus de 98% peuvent être obtenus en moins de trois jours (Seigneur, 1992).

Pour les procédés aérobies, la plage de pH se situe, en général, entre 6.5 et 8. Dans les processus aérobies les produits sont  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$  ou  $\text{NO}_3$ .

### **II.2.3.2. Traitement biologique anaérobie**

Le traitement anaérobie est très intéressant pour des effluents organiques à forte concentration ( $\text{DBO}_5 > 500 \text{ mg L}^{-1}$ ) générés, par exemple, par des industries agroalimentaires. Il offre de nombreux avantages (comparativement au traitement aérobie): faible production de boues qui sont stabilisées, production d'un gaz combustible comme sous-produit, le méthane. Les autres produits de dégradation de la matière organique par ce type de biodégradation sont le  $\text{CO}_2$ , et les acides gras (MetCalf et Eddy, 2003).

### **II.2.3.3. Acclimatation des boues**

L'acclimatation de boues à la présence de composés xénobiotiques (toxines ou médicaments) est une stratégie qui permet aux bactéries d'acquérir la capacité de dégrader ces types de composés. Chong *et al.*, (2008) ont montré que des boues activées deviennent capables de dégrader un composé xénobiotique (l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique), grâce à une période d'acclimatation. Cette période d'acclimatation a consisté à exposer les bactéries au composé xénobiotique et au glucose. Cependant, l'étude a démontré que les bactéries perdent cette capacité de dégradation, suite à l'absence du composé nuisible sur des périodes de longue durée. En outre, les bactéries ne sont pas capables de dégrader le polluant quand il est réintroduit de manière isolée. Certaines bactéries du consortium auraient la capacité de développer un mécanisme de dégradation de ces composés par une modification génétique. Les cellules ayant acquis cette capacité peuvent, ensuite, utiliser le composé xénobiotique comme substrat (Chong, 2009). Dans l'étude de Drillia *et al.*, (2005), le sulfaméthoxazole est utilisé comme source de carbone et d'azote par les bactéries.

## II.2.4. Procédés physico-chimiques

### II.2.4.1. Ozonation

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. L'ozone est un oxydant très puissant, son potentiel redox étant de 2.07 V/ESH (à 25°C), alors que celui du chlore n'est que de 1.36 V/ESH (à 25°C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant :



Par conséquent, l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et plus particulièrement son caractère explosif, il doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La réaction globale de sa formation est la suivante :



Cette réaction de formation étant endothermique, elle nécessite de l'énergie. L'ozone étant instable aux températures élevées, l'énergie nécessaire peut être fournie soit photochimique, soit électrique. En pratique, il est produit sous décharge électrique.

L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide.

L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (Hoigné et Bader, 1983) :

(1) une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse ;

(2) une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire. Les réactions directes par  $\text{O}_3$  sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (de l'ordre de quelques microsecondes) et non sélectives.

Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. L'emploi de l'ozone pour la dégradation de certains médicaments a été étudié. L'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement (Andreozzi *et al.*, 2003). Dans le cas de l'amoxicilline, par exemple, la minéralisation est faible, même pour une longue durée de traitement (Andreozzi *et al.*, 2005).

#### **II.2.4.2. Procédés « Wet Air Oxidation » ou procédés d'oxydation par voie humide**

Le principe consiste à oxyder les polluants en présence d'un catalyseur (oxydes, métal noble...) et ceci à une pression en oxygène élevée (5 à 200 bars) et à température élevée (125-320°C). Ces procédés s'appliquent pour traiter les effluents à DCO (Demande Chimique en Oxygène) élevée (Oliviero *et al.*, 2003).

L'application de ce procédé est très limitée, en raison des conditions opératoires très rigoureuses.

Dai Q. *et al.*, (2006) ont suivi la dégradation d'un colorant azoïque par oxydation électrolytique par voie humide, à des températures allant de 100 à 180 °C et à 1.4 bars. Ce procédé regroupe les avantages de l'oxydation par voie humide et de l'oxydation électrochimique.

#### **II.2.4.3. Irradiation avec les ultrasons (Sonolyse)**

Certains ultrasons de fréquence allant de 15 à 100 MHz sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans les milieux liquides. La cavitation consiste en la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides.

Ces ultrasons provoquent plusieurs transformations chimiques et physiques dans un milieu aqueux (Macounova *et al.*, 1998) :

- des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière.
- des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (Hot Spot) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés  $\text{HO}^\bullet$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$

La dégradation des micropolluants organiques par les ultrasons en solution aqueuse se produit principalement par deux types de réaction :

- pyrolyse dans les bulles de cavitation ;
- oxydation par les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  formés lors de la sonolyse de l'eau :



En plus du désagrément causé par le son, la sonolyse présente une faible efficacité de dégradation. Cependant, plusieurs études ont rapporté que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité de la photocatalyse et de l'électro-Fenton (Francony et Petrier 1996, Ragaini *et al.*, 2001, Oturan *et al.*, 2008).

#### II.2.4.4. Procédés d'électro-oxydation

Les procédés oxydatifs se classe en deux catégories :

- les oxydations directes

Lors de cette oxydation, la réaction avec le composé organique s'effectue à la surface de l'électrode. Les électrodes stables en dimension (DSA) sont les plus utilisées (Basha *et al.*, 2009); elles sont recouvertes d'une couche d'oxyde métallique (MOx).

- les oxydations indirectes

Dans ce cas, le polluant organique est éliminé par l'intermédiaire de médiateurs tels que  $\text{ClO}^-/\text{Cl}^-$  ou  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$ . Le potentiel standard d'oxydoréduction pour le couple  $\text{Ag}^{2+}/\text{Ag}^+$  (1.96 V/ESH) est assez élevé pour que  $\text{Ag}^{2+}$  oxyde les composés organiques comme le tributylphosphate (TBP), le tétraphénylborate (TPB) ou le benzène (Grimm *et al.*, 1998). Lorsque l'argent est utilisé comme médiateur, il agit comme un catalyseur réutilisable et il n'y a pas de résidus d'argent généré.

#### II.2.5. Procédés d'Oxydation Avancée (POA)

Les composés organiques réfractaires et/ou toxiques ne peuvent pas être complètement détruits dans les stations d'épuration utilisant les techniques conventionnelles de traitement, comme la bioremédiation, traitements physico-chimiques incluant la coagulation, adsorption, sédimentation et filtration (Rahman *et al.*, 2009 ; Suarez *et al.*, 2008). La désinfection des effluents finaux utilise généralement la chloration et /ou l'irradiation par les UV, mais ces deux techniques montrent une faible capacité d'oxydation et les traces de polluants organiques sont souvent réfractaires à leur action (Suarez *et al.*, 2008).

De récentes recherches se sont alors concentrées sur l'application de l'ozonation et les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont largement appliqués dans la désinfection des eaux recyclées, le traitement de résidus et d'eaux usées de l'industrie pharmaceutique.

Les POAs sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^\bullet$ ) à température ambiante. Cette entité chimique est l'oxydant le plus puissant après le fluor (Badawy *et al.*, 2006, Chiron *et al.*, 2000). Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des  $\text{HO}^\bullet$ . Les radicaux libres  $\text{HO}_2^\bullet$  et leur base conjuguée  $\text{O}_2^{\bullet-}$  sont, également, utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles (Bielski *et al.*, 1985). 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 :

- n'induisent pas de pollution secondaire ;
- ne sont pas toxiques ;
- ne sont pas corrosifs pour les équipements ;
- sont le plus rentables possible ;
- sont relativement simples à manipuler.

Les POAs sont basés sur la génération et l'utilisation d'un oxydant très fort : le radical hydroxyle. Ce dernier pouvant être produit par différents procédés :

- (1) POA basés sur la photolyse du  $H_2O_2$  (i.e., UV/ $H_2O_2$ ) ;
- (2) POA basés sur l'ozonation (i.e.,  $O_3$ ,  $O_3/UV$ ,  $O_3/H_2O_2$ ,  $O_3/H_2O_2/UV$ ) ;
- (3) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e.,  $Fe^{2+}/H_2O_2$ ,  $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$ ,  $Fe^{3+}/H_2O_2/UV$ ) ;
- (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e.,  $TiO_2/UV$ ) ;
- (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

#### II.2.5.1. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

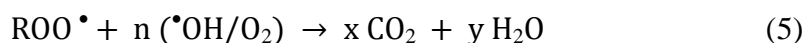
Les POAs sont, principalement, basés sur la chimie des radicaux  $\bullet OH$  qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsable de l'oxydation des composés organiques. Ils réagissent suivant trois possibles mécanismes d'action:

##### Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

Les radicaux hydroxyles peuvent oxyder les composés organiques par abstraction d'atomes d'hydrogène sur des chaînes hydrocarbonées saturées, sur lesquelles des sites radicalaires sont créés et où l'oxygène pourra ensuite attaquer. Ce processus mène à la rupture homolytique d'une liaison C-H :

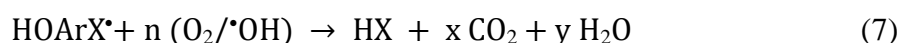


Le radical  $R\bullet$  ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde  $ROO\bullet$ , initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton *et al.*, 1988):



##### Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)

Les radicaux hydroxyles attaquent les régions de forte densité électronique et s'additionnent donc sur les liaisons insaturées des composés aromatiques, des alcènes et des alcynes:



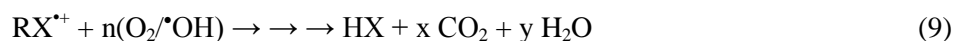
L'utilisation des règles d'orientation de la substitution électrophile aromatique (Tableau I-10) permet de prédire le site et/ou sites d'hydroxylation possibles pour les composés aromatiques.

**Tableau 1 :**Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques (Vollhart et Schore, 1995)

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

### Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

Ce phénomène d'oxydation conduit à l'ionisation de la molécule. Ce mécanisme n'a d'intérêt que lorsque l'abstraction d'hydrogène et l'addition électrophile sont inhibées par de multiples substitutions d'halogène ou un encombrement stérique. Ces réactions génèrent des radicaux organiques, qui par addition de dioxygène donneront des radicaux peroxydes, initiant en retour des réactions en chaîne de dégradation oxydative pour conduire à la minéralisation du composé de départ:



## II.2.5.2. Génération de radicaux hydroxyles par les différents POA

### II.2.5.2.1. Procédés photochimiques

Les procédés photochimiques se divisent en deux catégories :

- Les procédés photochimiques homogènes : procédés H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, photo-Fenton Fe<sup>2+</sup>·H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV, électro-Fenton
- Les procédés photochimiques hétérogènes : photocatalyse (TiO<sub>2</sub>/UV, ZnO/UV, etc.).

### Les procédés photochimiques homogènes

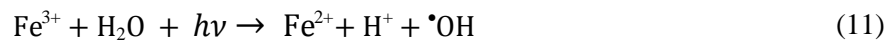
Diverses études ont été effectuées sur la dégradation de composés organiques par photolyse. C'est un processus qui s'effectue naturellement dans l'environnement. Lorsqu'un composé absorbe à une certaine longueur d'onde, il peut se retrouver dans un état électroniquement excité. La réaction du composé avec l'oxygène moléculaire va engendrer la formation d'espèces radicalaires successives aboutissant à une oxydation du composé.

Burrows *et al.*, (2002) ont démontré que divers familles de pesticides (triazines, sulfonylurées, pyrimidines....) à des longueurs d'ondes inférieures à 250 nm (UV-C) étaient photodégradables.

Le système  $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ , connu sous le terme de «réactif de fenton», permet de générer des radicaux hydroxyles :



L'ajout d'une irradiation UV permet d'améliorer les vitesses d'oxydation. Cette amélioration résulte d'une régénération photo-induite du fer ferreux et de l'existence d'une voie réactionnelle supplémentaire. Cette dernière conduit à la production de radicaux hydroxyles sans pour autant consommer du peroxyde d'hydrogène :



Ce procédé est simple à mettre en œuvre, les réactifs mis en jeu peu onéreux et peu polluants.

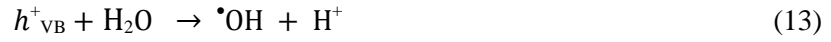
### **Procédés photochimiques hétérogènes - Photocatalyse sur du $\text{TiO}_2/\text{UV}$ :**

Le procédé photocatalytique sur du  $\text{TiO}_2$  présente de nombreux avantages par rapport aux autres procédés d'oxydation avancée, notamment la faible consommation en réactif (catalyseur) et une efficacité du procédé sur de nombreuses molécules. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement, donnant lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à la surface. La photocatalyse  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est le procédé le plus utilisé en dépollution de l'eau et de l'air. La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction entièrement vide. Sous l'effet d'une radiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté  $e^-_{\text{CB}}$ ), laissant un trou dans la bande de valence (noté  $h^+_{\text{VB}}$ ) :



L'énergie des photons doit être adaptée à l'absorption du semi-conducteur et non à celle des contaminants à oxyder. Pour le  $\text{TiO}_2$ , la différence d'énergie entre les deux bandes étant de 3.02 eV, cela impose un rayonnement tel que  $\lambda \leq 400$  nm (Herrmann, 1999). Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons, soit avec un donneur d'électrons. Ainsi, les radicaux hy-

droxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées (réaction 13), des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions entre les électrons et l'oxygène adsorbé. Les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Wen et al, 2002) :



La recombinaison des électrons et des trous est le principal facteur limitant les vitesses d'oxydation des substrats organiques. En milieu aqueux, la réaction qui génère les  $\cdot OH$  à partir des groupes  $OH^-$  présents à la surface du dioxyde de titane est très importante. De plus, du peroxyde d'hydrogène peut être formé dans la solution à l'interface solide-liquide grâce aux réactions suivantes :



Le radical  $\cdot OH$  peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré (Ollis *et al.*, 1995) :



Les entités  $e^-_{CB}$  et  $h^+_{VB}$  peuvent contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder, respectivement, plusieurs molécules organiques : entre +0.5 et -1.5 V/ESH, et entre +1 et 3.5 V/ESH (Hoffmann *et al.*, 1995, Wen *et al.*, 2002). Ils participent également à la formation de radicaux dans le milieu : les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxydes, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par les molécules d'oxygène pour générer des radicaux  $O_2^{\cdot-}$  ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons. Les radicaux ainsi formés jouent un rôle essentiel dans

l'oxydation des substrats en solution (Wen *et al.*, 2002). En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces les plus réactives sont  $h^+_{VB}$  et  $\bullet OH$ .

L'un des inconvénients de ce procédé réside dans la séparation du catalyseur de la solution engendrant une étape supplémentaire lors du traitement. L'utilisation du catalyseur supporté (Guillard *et al.*, 2003 (a)) permet d'éviter l'étape de séparation. De ce fait, les coûts de fonctionnement du procédé le rendent plus attractif.

#### II.2.5.2.2. Peroxonation ( $H_2O_2/O_3$ )

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène suivant la réaction (Duguet *et al.*, 1990):



Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce à la formation de radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre  $O_3$  et  $H_2O_2$ . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir : la faible solubilité de  $O_3$ , les réactions parasites consommant les  $\bullet OH$  (Hernandez *et al.*, 2002).

#### II.2.5.2.3. Procédé Fenton ( $Fe^{2+}/H_2O_2$ )

Le réactif de Fenton est découvert par Henry J.H. Fenton en 1894. Son application comme procédé d'oxydation pour détruire les composés organiques toxiques n'a eu lieu qu'à la fin des années 60. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d'hydrogène. D'autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s'agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton (Brillas *et al.*, 2009). La réaction principale, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux et les réactions radicalaires en chaîne sont présentées ci-dessous :

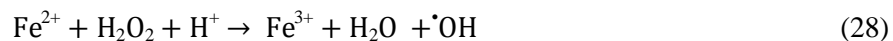


Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux selon la réaction suivante:



Cette seconde réaction est du point de vue cinétique significativement moins rapide que la première, et présente un optimum en milieu acide. L'étape limitante est la formation initiale d'un complexe hydroperoxyde du fer(III),  $Fe(OOH)^{2+}$ , en milieu très acide, alors qu'en milieu acide dilué ou neutre le fer(III) a tendance à s'hydrolyser.

En milieu très acide, la réaction de Fenton peut s'écrire sous la forme suivante :



Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont observé qu'en présence d'un excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par rapport au fer ferrique, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide (souvent appelées «cycle de Haber-Weiss») :



Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss (29) a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer ferrique. En revanche, la deuxième réaction (30) (souvent appelée «réaction de Haber-Weiss») a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne.

La réduction du radical  $\text{HO}_2\cdot$  par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide (Barb *et al.*, 1995) :



#### II.2.5.2.4. Procédés électrochimiques

L'électrochimie constitue un excellent moyen pour produire les radicaux hydroxyles. Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau.

L'oxydation anodique reste la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (Comninellis et Nerini, 1995). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle adsorbé ( $\text{HO}\cdot$ ) sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode à grande sur-tension d'oxygène.

La plupart des polluants aromatiques sont lentement éliminés en utilisant des anodes comme le Pt (Bonfatti *et al.*, 2000),  $\text{PbO}_2$  (Rodgers *et al.*, 1999), et  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$  (Comninellis et Nerini, 1995), à cause de la production des acides carboxyliques.

## Conclusion

Il existe plusieurs méthodes de traitement qui peuvent dégrader la pollution par les polluants récalcitrants tels que les antibiotiques. Parmi ces méthodes le traitement biologique sur certaines souches isolées, l'oxydation par des produits chimiques, l'incinération et les différents

procédés d'oxydation avancés POAs. Ces traitements, même efficaces pour une minéralisation totale ne sont pas intéressants à l'échelle réelle, car leurs coûts d'exploitation sont très élevés.

# Chapitre III.- Procédés électrochimiques

De par sa capacité de réduire ou d'oxyder des composés à des potentiels bien contrôlés, et par un simple ajout ou enlèvement d'électrons, l'électrochimie offre des possibilités intéressantes dans l'ingénierie de l'environnement. Des procédés d'oxydation peuvent être utilisés pour transformer des polluants organiques et minéraux en des produits moins dangereux et éliminer des composés toxiques des gaz de combustion. Des procédés de réduction peuvent éliminer/récupérer des métaux lourds ioniques des eaux usées et transformer, comme en oxydation, quelques polluants récalcitrants organiques en des produits moins dangereux.

L'un des principaux avantages du procédé électrochimique est que les électrons sont fournis ou consommés en faisant intervenir des électrodes fournissant un réactif propre qui n'augmente pas le nombre de molécules impliquées dans le processus.

L'électrochimie a prouvé son efficacité pour le traitement d'effluents toxiques contenant des cyanures, des polluants organiques persistants...

Principalement basées sur un transfert d'électrons, les techniques électrochimiques sont un moyen efficace, propre et économique pour l'élimination de polluants récalcitrants du fait du peu ou de l'absence de consommation de produits chimiques et de l'absence de production de boues (Malpasset *al.*, 2007 ; Jüttner *et al.*, 2000).

## III.1. Oxydation électrochimique

La technique électrochimique la plus courante pour le traitement des eaux usées est l'oxydation électrochimique (Sirés et Brillas, 2012).

L'utilisation de l'oxydation électrochimique pour la destruction des composés organiques en solution aqueuse a été testée au laboratoire et à l'échelle pilote (Boudenne *et al.*, 1996; Brillas *et al.*, 1998b).

L'oxydation électrochimique des polluants organiques dans les eaux contaminées s'est avérée une technique efficace dans l'abattement d'une large gamme de polluants organiques (Martinez-Huitle et Ferro, 2006). Les eaux polluées sont mises en contact avec des électrodes, dans une cellule électrochimique, où les polluants organiques sont éliminés soit se minéralisant totalement ou partiellement, soit en se transformant en d'autres produits.

Les procédés électrochimiques visant l'oxydation de substances organiques récalcitrantes ont fait l'objet de plusieurs études depuis le début des années 80 (Smith De Sucre *et al.*, 1981). Leur efficacité et leur compétitivité par rapport aux procédés chimiques ou photochimiques

dépend principalement de la nature du matériau d'électrode ou du type de cellule électrolytique utilisée, la composition de l'électrolyte, pH etc (Comninellis *et al.*, 1993, Comninellis 1994 ; Kapalka *et al.*, 2008 ; Kotz *et al.*, 1991).

La littérature fait référence à de nombreuses études concernant les cinétiques des procédés d'oxydation électrochimique, du matériau de l'anode (Ti/SnO<sub>2</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Ti/PbO<sub>2</sub>, Ti/Pt) et des sous-produits obtenus (Comninellis, 1994). Généralement, les tests ont été menés pour des concentrations en polluants dans la gamme de 1 à 100 mM et des concentrations de sels électrolyte (NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) allant de 0.2 à 2 M. Il est très peu commun de rencontrer des substances organiques toxiques à des concentrations aussi élevées que celles utilisées dans les études de procédés mentionnés.

Peu d'études ont été consacrées à la dégradation d'antibiotiques par oxydation électrochimique. Deux travaux sur l'applicabilité de l'oxydation électrochimique sur les antibiotiques ont été publiés. Hirose *et al.*, (2005), ont étudié la dégradation de l'épirubicin (anthracycline), du bleomycin (glycopeptides) et du mitomycin C et ont conclu que seule l'épirubicin était quasiment éliminée. Jara *et al.*, (2007), ont testé la dégradation de la lincomycin (lincosamide) et de l'ofloxacin (quinolone). Le premier composé était à peine éliminé (30%), alors que le deuxième a totalement disparu (>99%).

La gamme de concentration de l'électrolyte support est aussi très supérieure aux normes de rejet. D'autres investigations sont réalisées afin de réduire ces concentrations. Maja *et al.*, (1997), ont exploré le potentiel du processus d'oxydation pour des concentrations en sels de 0.02 N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Une étude de l'oxydation anodique de l'acide p-hydroxy-coumarique sur Pt-Ti, à basse concentration d'électrolyte, a montré que la vitesse est augmentée par une élévation de la température, une élévation de la densité de courant et une diminution du pH (Sarracco *et al.*, 2000).

Le traitement électrochimique des polluants organiques peut viser deux objectifs distincts (Sirés et Brillas, 2012) :

- La conversion électrochimique où les composés organiques non biocompatibles sont convertis en composés biocompatibles, dans le but de subir, à posteriori, un traitement biologique. L'électrode idéale pour réaliser la conversion électrochimique est caractérisée, d'une part, par une grande électroactivité pour oxyder partiellement les composés non biocompatibles, comme la plupart des composés aromatiques, en cassant leur cycle aromatique, et, d'autre part, par une faible activité électrochimique vis-à-vis de l'oxydation ultérieure des composés plus simples formés, tels que les acides carboxyliques aliphatiques qui sont généralement biocompatibles. Ainsi, les électrodes à faible surtension

d'oxygène favorisent le processus de conversion ainsi que la formation d'oxygène moléculaire (Zaviska, 2009).

Il a été montré que les anodes de faible surtension de dégagement d'oxygène, telles que celles en graphite, IrO<sub>2</sub>, RuO<sub>2</sub>, sont capables de ce genre de conversion.

- La combustion électrochimique conduit à l'oxydation complète des composés organiques sous forme de CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O grâce à des électrodes particulières de haute surtension de dégagement d'oxygène telles que celles en SnO<sub>2</sub>, PbO<sub>2</sub> et BDD (Boron Diamond Doped), car ces électrodes sont capables de générer des intermédiaires oxygénés, notamment des radicaux hydroxyles, qui oxydent les polluants organiques et ses intermédiaires.

Du point de vue énergétique, le traitement des composés organiques non biocompatibles par conversion électrochimique suivi d'un traitement biologique, est plus intéressant que la combustion électrochimique, pour autant que les produits formés, par conversion électrochimique, soient bien biocompatibles (Comninellis, 2009).

### **III.1.1. Oxydations directes et indirectes**

Les polluants peuvent être transformés électrochimiquement par oxydation directe, où les polluants sont en premier, adsorbés sur la surface de l'anode puis détruits par l'échange anodique d'électron. D'autre part, si les molécules sont détruites dans la solution avec l'action d'espèces électroactives agissant comme intermédiaire pour le transfert d'électrons entre l'électrode et les composés organiques, les réactions sont dites indirectes.

#### **III.1.1.1. Oxydation directe**

L'oxydation directe consiste en l'adsorption du polluant sur la surface de l'anode suivi d'un échange d'électron anodique. Pour ce type d'oxydation, l'anode doit avoir les deux propriétés suivantes: surtension en oxygène élevée et une bonne résistance à la corrosion.

L'efficacité de l'oxydation directe dépend de l'activité catalytique de l'électrode, les vitesses de diffusion des composés vers les sites actifs de l'anode et le courant appliqué (Homem et Santos, 2011).

Plusieurs auteurs ont recommandé l'utilisation de cette méthode pour le traitement de solutions de phénols (Smith et Watkinson, 1981; Comninellis et Pulgarin, 1993). Plusieurs articles ont traité de l'application du processus électrochimique dans le traitement des effluents de l'industrie textile, l'efficacité de cette méthode pour l'élimination de la couleur a été prouvée (Lin and Peng, 1994; Vlyssides *et al.*, 1999, 2000; Zappi *et al.*, 2000; Gutiérrez *et al.*, 2001,

Gutiérrez and Crespi, 1999 ; Lorimer *et al.*, 2001, Malpass *et al.*, 2007). Cette méthode a également été utilisée en combinaison avec la coagulation pour l'élimination de la couleur, la turbidité et COD (Lin et Cheng, 1997).

#### **III.1.1.1.1. Mécanisme de l'oxydation directe**

L'oxydation électrochimique des polluants peut avoir lieu directement sur la surface de l'anode à travers la génération d' »oxygène actif« adsorbé physiquement ( $^{\circ}\text{OH}$ ) ou chimiquement (oxygène dans l'oxyde  $\text{MO}_{x+1}$ ). La faisabilité de ce processus, appelé également oxydation anodique, dépend de 3 paramètres :

- La génération de radicaux hydroxyles physiquement ou chimiquement adsorbés ;
- La nature du matériau de l'anode ;
- Le processus de compétition entre les réactions de dégagement d'oxygène. Ce processus implique un transfert anodique d'oxygène de  $\text{H}_2\text{O}$  aux composés organiques via les radicaux hydroxyles formés par l'électrolyse de l'eau (Feng et Johnson 1991, Chang et Johnson 1990, Feng *et al.*, 1994).

L'oxydation électrochimique de quelques composés organiques en milieu aqueux peut avoir lieu sans aucune perte d'activité de l'anode, sauf à des potentiels très élevés, et avec évolution concomitante d'oxygène (Comninellis et Plattner 1988, Comninellis et De Battisti, 1996). Plus encore, il a été décrit que la nature de l'électrode influence fortement l'efficacité et la sélectivité du processus d'oxydation. Pour interpréter ces observations, un modèle d'oxydation directe de composés organiques en milieu acide a été proposé (Comninellis, 1994 ; Comninellis et De Battisti, 1996 ; Simond *et al.*, 1997). D'autres résultats, plus récents, obtenus avec anode de diamant (caractérisée par sa haute surtension en oxygène), ont vérifié ce modèle. Se basant sur ces résultats, Comninellis a expliqué les différences en considérant deux cas limites : anodes actives et anodes non-actives (Marselli *et al.*, 2003).

#### **III.1.1.1.2. Notion d'anodes actives et non-actives**

##### **Les anodes actives**

Elles sont caractérisées par leur faible pouvoir d'oxydation dû à leur préférence pour l'oxydation partielle causée par une forte interaction électrode-radical hydroxyle. Le cas de l'anode au  $\text{IrO}_2$  est un exemple typique d'électrode active (Comninellis et Vercesi, 1991 ; Vercesi *et al.*, 1991 ; Derry et Ross, 1984).

### **Les anodes non actives**

Elles sont caractérisées par leur pouvoir oxydant très élevé. Elles ne participent pas à la réaction anodique et ne fournissent aucun site catalytique actif pour l'adsorption des réactifs et/ou produits du milieu aqueux. Dans ce cas, l'anode sert seulement en substrat inerte, qui peut intervenir comme un conducteur pour la circulation d'électrons. Les intermédiaires produits par l'oxydation de l'eau sont impliqués par la suite, dans l'oxydation des composés organiques en milieu aqueux (Marselli *et al.*, 2003).

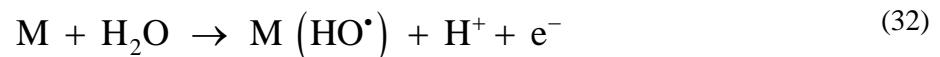
Les anodes de diamant dopé au bore (DDB) nouvellement développées constituent le type le plus important d'anodes non-actives. Elles sont caractérisées par une haute stabilité et une conductivité acceptable. Une grande attention leur a été attribuée en matière de recherche (Wagner *et al.*, 1979 ; Liu *et al.*, 2005 ; Koderer *et al.*, 2007 ; Kraft, 2007 ; Kapalka *et al.*, 2008). Les anodes non-actives sont capables de minéralisation complète souvent considérée comme idéale pour le traitement des eaux usées et d'autres types d'eaux polluées, et le développement des anodes BDD a été définitivement considéré comme un vrai procédé d'oxydation avancé (AOP). Cependant, malgré les avantages des DDB, leur coût élevé, leur problème de résistance mécanique, et la difficulté de trouver des substrats appropriés sur lesquels la mince couche de diamant se dépose sont les inconvénients majeurs.

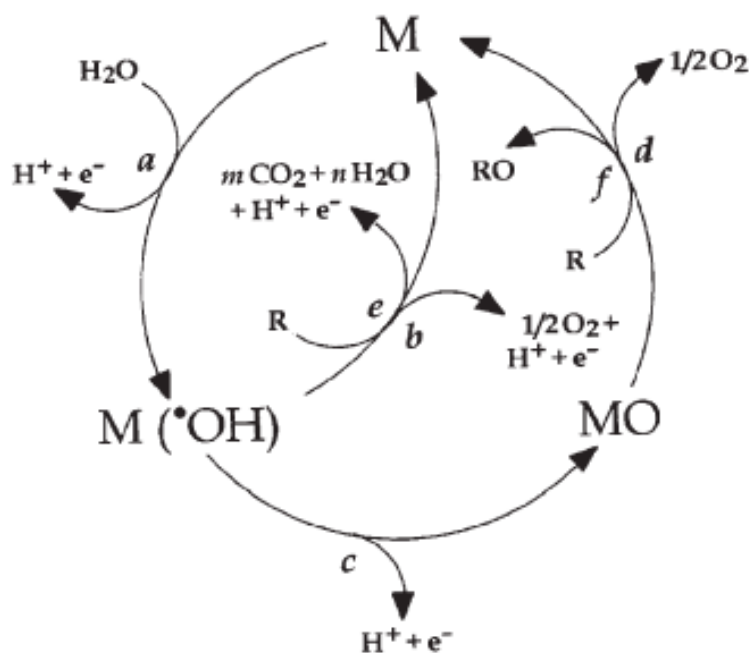
D'après la littérature, le film de diamant stable peut être déposé sur carbone, silicium, tantale, niobium, et tungstène, mais ces matériaux, à l'exception du carbone, ne sont pas considérés comme utilisables à grande échelle en raison de leur faible conductivité et du coût élevé de ces métaux de terres rares (Muff et Søggaard, 2010).

#### **III.1.1.1.3. Description du mécanisme de l'oxydation directe selon Comninellis**

La destruction complète du substrat organique ou sa conversion en produits d'oxydation est représentée schématiquement sur la figure 1.

La première réaction (éqn. 32) est l'oxydation des molécules d'eau conduisant à la formation de radicaux hydroxyles adsorbés :





**Figure 3 :** Schéma mécanistique de l'oxydation anodique de composés organiques avec évolution simultanée de l'oxygène sur anodes non-actives (réactions a, b et e) et sur anodes actives (réactions a, c, d et f). (a) Formation de radicaux hydroxyles, OH; (b) évolution de l'oxygène par oxydation électrochimique de radicaux hydroxyles; (c) formation d'oxyde métallique, MO; (d) évolution de l'oxygène par décomposition chimique de l'oxyde métallique ; (e) combustion électrochimique du composé organique via les radicaux hydroxyles ; conversion électrochimique du composé organique, R, via l'oxyde métallique. (Comninellis, 1994).

Avec les électrodes actives, il y a une forte interaction entre l'électrode (M) et le radical hydroxyle HO°, qui peut interagir avec l'anode formant un oxyde plus puissant MO (éqn 33). Cela pourrait être le cas quand des états d'oxydation plus élevés de l'électrode sont disponibles, au-delà du potentiel thermodynamique de l'évolution de l'oxygène (1,23V/SHE) (Comninellis, 1994).



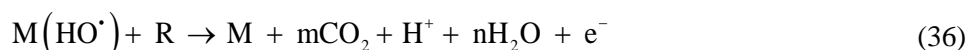
Avec des électrodes actives, le couple redox MO/M agit comme un médiateur dans l'oxydation des composés organiques (éq. 34), en compétition avec la réaction parallèle de l'évolution de l'oxygène, qui est due à la décomposition de l'oxyde MO (éqn 35) :



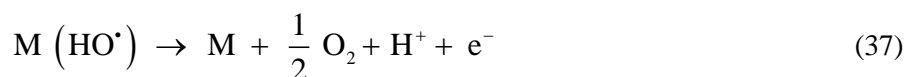


La réaction d'oxydation via la surface du couple redox MO/M (éqn.34) peut être plus sélective que la réaction impliquant le radical hydroxyle (36).

Avec des électrodes non-actives, de faibles interactions existent entre le radical hydroxyle et la surface d'électrode. Dans ce cas, l'oxydation de composés organiques fait intervenir les radicaux hydroxyles comme des médiateurs et peut aboutir à une minéralisation.



R est une fraction d'un composé organique ne contenant pas des hétéroatomes, qui ont besoin d'un atome d'oxygène pour être complètement transformés en CO<sub>2</sub> (Marselli *et al.*, 2003). Cette réaction est en compétition avec la réaction parallèle des radicaux hydroxyles (consommation directe ou indirecte de l'hydrogène à travers la formation de peroxyde d'hydrogène comme intermédiaire) pour produire de l'oxygène (éqn 37) sans aucune participation de la surface d'anode.



L'activité électrochimique et la réactivité chimique (taux d'oxydation des composés organiques avec les radicaux hydroxyles électrogénérés) de HO<sup>o</sup> adsorbés sont fortement liées à la force de l'interaction de M-OH<sup>•</sup>. En règle générale, plus l'interaction est faible plus la réactivité de l'anode pour l'oxydation de composés organique est élevée (réaction chimique rapide).

Ce modèle suppose que l'oxydation électrochimique a lieu par l'intermédiaire des radicaux hydroxyles, qui sont, soit, adsorbés à la surface, le cas d'électrodes actives, soit, libres dans le cas d'électrodes non-actives.

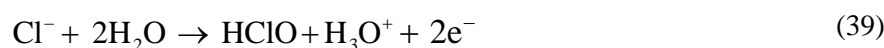
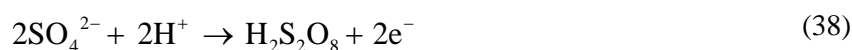
### III.1.1.2. Oxydation indirecte

Souvent, ce type d'oxydation est utilisé pour prévenir du phénomène de l'encrassement de l'électrode, ou dans certains cas où l'électrolyse est inefficace ou lente. Il est alors nécessaire de générer électrochimiquement un oxydant qui réagira par la suite en solution avec les polluants.

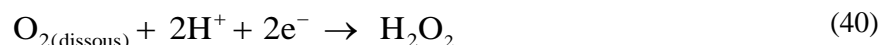
Dans ce type d'oxydation, les composés sont oxydés, dans la phase liquide, par un intermédiaire, espèce électroactive, qui consiste généralement en un métal de transition dans un état d'oxydation élevé ( Ag(II), Fe(III) (cas de l'électro-Fenton), Ce (IV), Mn (III) ) ou en des oxydants puissants tels que H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, persulfate, percarbonate, perphosphate et des espèces

chlorées, qui agit comme intermédiaire pour le transfert d'électrons entre l'électrode et le composé organique (Bringmann *et al.*, 1995 ; Balazs *et al.*, 1997). Après l'oxydation dans la solution, l'intermédiaire alors réduit est réoxydé à l'anode, qui est capable d'oxyder plus de matière organique (Chandra *et al.*, 2004). Les composés organiques sont détruits dans la solution liquide par oxydation par les oxydants formés anodiquement. Tous les oxydants sont générés *in situ* et sont immédiatement utilisés (Rajkumar *et al.*, 1994). L'oxydation indirecte dépend fortement de la vitesse de diffusion des oxydants secondaires présents dans la solution, de la température et du pH (Saracco *et al.*, 2000 ; Jara *et al.*, 2007).

Par exemple, en présence d'ions sulfates et d'ions chlorures, ceux-ci peuvent être oxydés à l'anode et formés respectivement en solution l'acide persulfurique (H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) et l'acide hypochloreux (HClO) (éqns(38) et (39)), des oxydants puissants capables d'oxyder ou de modifier la structure des molécules organiques réfractaires (Canizares *et al.*, 2002; Muruganathan *et al.*, 2005) et conduire ainsi à la formation de composés plus oxydés.



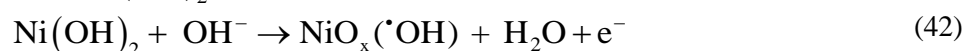
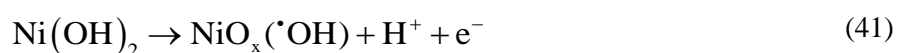
Aussi, lors de l'électrolyse, il est possible de générer *in situ* le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) par réduction cathodique de l'oxygène dissous (Drogui *et al.*, 2001) :



La production *in situ* d'oxydant en solution, lors de l'électrolyse, ainsi que la formation de radicaux libres sur des sites actifs de l'électrode n'est pas observée dans toutes les cellules électrolytiques. Ces réactions dépendent de plusieurs paramètres, dont le type et la structure des électrodes, les conditions expérimentales et la composition de l'électrolyte.

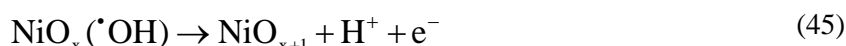
### III.1.2. Oxydation électrocatalysée - électrode de nickel

Un mécanisme de l'oxydation de molécules organiques de deux étapes, sur électrode de nickel, a été proposé par Fleischmann *et al.*, (1972) et Ciszewski et Milczarek (1996): Le nickel, en milieu alcalin, devient passivé par un mince film d'hydroxyde de nickel (II). Cet hydroxyde s'oxyde encore pour aboutir à un oxyde contenant des radicaux NiO<sub>x</sub>(•OH), par la réaction de décharge (41) ou (42). Les espèces obtenues sont alors capables d'oxyder le polluant organique selon la réaction (43).



Un autre mécanisme de trois étapes a été établi, conformément au modèle décrit par Connellis :

- La première étape consiste en une oxydation de l'eau qui conduit à  $\cdot\text{OH}$  adsorbé (réaction 44). Ce radical agit si fortement sur la surface qu'il transforme de plus en plus en oxygène actif chimisorbé  $\text{NiO}_{x+1}$  (réaction 45). A la fin, le couple  $\text{NiO}_{x+1}/\text{NiO}_x$  agit comme catalyseur dans la transformation électrochimique du polluant organique R, selon la réaction (46) :



### III.2. Réduction électrochimique

Peu de références font l'objet d'études de dégradation de polluants organiques en milieu aqueux, par réduction directe. Une étude a été consacrée à la dégradation du phosmet, un pesticide, en milieu non aqueux, par réduction sur cathode de feutre de carbone. Sa transformation par réduction électrochimique, a permis d'augmenter considérablement sa biodégradabilité (Alonso *et al.*, 2010). La dégradation du RB5 (Reactive Black 5), colorant azoïque, sur un matériau composite de Ni-PVC a abouti à une décoloration appréciable de l'effluent à un potentiel cathodique de moins de -2 V/ECS (Méndez-Martínez *et al.*, 2012), le colorant « orange black ». La plupart des travaux concernant la réduction électrochimique étaient consacrés à la destruction de polluants organiques halogénés. La déshalogénéation par réduction aboutit, dans la majorité des cas, à des composés moins toxiques (Keane, 2005 ;Gibb, 2004). La réaction de déshalogénéation peut s'écrire de la manière suivante (He *et al.*, 2004 ; Laine et Cheng, 2007) :



He *et al.*,(2004), ont étudié la déchloration du tétrachlorure de carbone sur cathode poreuse de cuivre à un potentiel de - 0.4 V/ESH, la réaction de réduction étant :



Del Rio *et al.*, (2009 et 2011) ont étudié la dégradation des colorants monoazoïques et sulfonés, par réduction électrochimique sur cathode en acier. Les groupements azoïques étaient complètement détruits.

Cependant, la plupart des travaux concernant la réduction électrochimique étaient consacrés à la destruction de polluants organiques halogénés. La déshalogénéation par réduction aboutit, dans la majorité des cas, à des composés moins toxiques (Keane, 2005 ;Gibb, 2004).

### III.2.1. Electroréduction des composés organiques halogénés

La majorité des polluants organiques persistants (POP's), figurant dans la liste de la convention de Stockholm (EC850/2004), sont des composés organiques halogénés qui sont, en plus d'être toxiques, stables chimiquement, lipophiliques, accumulables dans la chaîne alimentaire. Leur élimination des sols et des eaux est un impératif. Leur électroréduction pourrait constituer une voie de traitement qui aboutirait vers un recyclage/récupération partiels en les transformant en d'autres composés (par déplacement sélectif des halogènes, carboxylation/carbonylation) (Titov *et al.*, 2006) ou en les déshalogénant complètement (hydrodéshalogénéation) afin de faciliter leur traitement biologique ultérieur (Comninellis, 2009).

#### III.2.1.1. Réactions de déshalogénéation

Le mécanisme de la rupture de la liaison C-X a été largement étudié (Pause *et al.*, 2000 ; Costentin *et al.* 2006a). D'après la théorie (Contentin *et al.*, (2006a), le processus de dissociation par transfert d'électrons peut se résumer par le schéma suivant :



Les réactions (49) et (50) représentent les étapes au cours desquelles un intermédiaire radicalaire se forme avant la rupture de la liaison C-X, alors que la réaction (52) représente le transfert d'électrons et la rupture de la liaison C-X simultanément.

En milieu aqueux, la réaction de déshalogénéation peut s'écrire de la manière suivante (He *et al.*, 2004 ; Laine et Cheng, 2007) :



R-X : substrat halogéné)  
(X : F, Cl, Br, et I)

Par exemple, la réaction de la déchloration du tétrachlorure de carbone, par réduction sur cathode poreuse de cuivre, à un potentiel de  $-0.4$  V/ESH, s'écrit (He *et al.*, 2004a) :



### III.2.1.2. Rôle du matériau d'électrode

En milieu aqueux ou dans les cas de solvants protiques et/ou en présence de donneurs d'hydrogène/proton, la réaction directe de R-X sur l'électrode entre souvent en concurrence avec celle du dégagement d'hydrogène. Donc, en prenant en compte que la réactivité de R-X décroît dans la série  $I < Br < Cl < F$ , la déchloration et quelque peu la débromation sont des processus où le rendement en courant est faible, à moins d'utiliser des matériaux d'électrode spécifiques qui, soit, activent la réduction, soit, désactivent fortement le dégagement d'hydrogène (Comninellis, 2009). L'argent est le matériau le plus étudié et le plus prometteur quant à la désactivation du dégagement d'hydrogène (Rondinini *et al.*, 2001a ; Titov *et al.*, 2006 ; Doherty *et al.*, 2007). Son efficacité dans la déshalogénéation des halogénures organiques a déjà été prouvée pour une variété de substrats, notamment en milieu aqueux pour les phénols halogénés et les chlorures organiques volatils.

D'autres métaux moins précieux comme le nickel, le cuivre, le fer et l'acier inox ont aussi été fréquemment utilisés (Sonoyama *et al.*, 1998; Schizodimou *et al.*, 1999 ; Hori *et al.*, 2003; Cheng *et al.*, 2003a; Cabot *et al.*, 2004).

Les matériaux à surtension d'hydrogène élevée, tels le mercure, le plomb, le cadmium ainsi que les amalgames de plomb et cadmium ont longtemps, été préférés et ont eu un énorme impact, notamment le mercure (électrode à goutte de mercure DME), dans le développement de recherches des procédés électroréductifs des composés organiques halogénés. Cependant, leur utilisation est progressivement abandonnée en raison des réglementations environnementales très strictes.

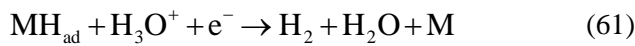
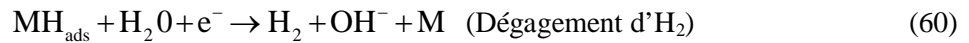
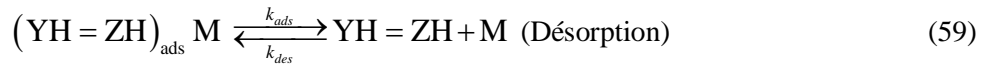
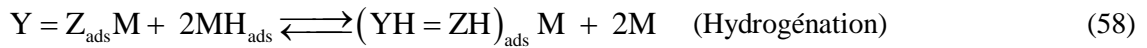
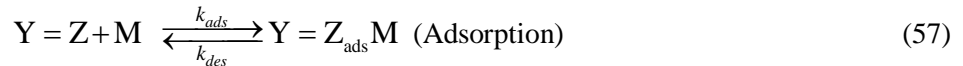
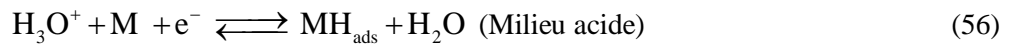
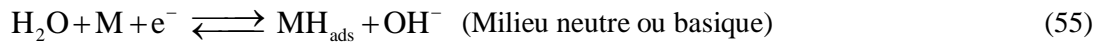
Les électrodes à base de carbone connu pour son comportement intermédiaire entre hautes et basses surtensions d'hydrogène basses et élevées, sont totalement inactives vis-à-vis de la rupture des liaisons C-X, de même, ils ne montrent aucune activité de dégagement d'hydrogène. Mais du fait de leur robustesse sous les conditions de réduction, de leur coût, de leur adaptabilité particulière à être mis sous différentes formes : feutre, éponge, graphite vitreuse, ils sont souvent utilisés comme support pour des métaux nobles (électrodes modifiées en métaux nobles).

### III.2.1.3. Réduction et hydrogénation électrocatalysée (HEC)

Le mécanisme le plus reconnu en réduction de composés organiques est l'hydrogénation électrocatalytique (HEC), qui consiste à réduire l'instauration d'une molécule organique par apport d'hydrogène (par rupture de liaisons doubles et triples), cet hydrogène étant fourni sous

forme atomique par la réduction électrochimique de l'eau. L'hydrogénation des molécules est appliquée, par exemple dans l'industrie pharmaceutique, en particulier, pour l'obtention de molécules chirales, ou dans un intérêt environnemental, pour l'élimination de polluants toxiques (Carey *et al.*, 2006). La performance de l'HEC dépend de la production d'hydrogène chimisorbé, mais aussi de l'adsorption de la molécule insaturée et de la désorption de la molécule hydrogénée de la surface de l'électrode. Le mécanisme de l'HCE est décrit en quatre étapes : la production d'hydrogène chimisorbé (éqns. (55) et (56), l'adsorption de la molécule organique insaturée (éqn. (57)), le transfert de l'hydrogène chimisorbé ou du composé adsorbé l'un vers l'autre (éqn. (58)), la désorption de la molécule hydrogénée de la surface du catalyseur (éqn. (59)).

Parallèlement à ces étapes, le dégagement d'hydrogène est la réaction parasite du processus d'HCE (éq.(60), (61) et (62)). Toutes ces étapes sont fortement dépendantes.



$\text{MH}_{\text{ads}}$ : hydrogène chimisorbé ;  $\text{Y}=\text{Z}$  : molécule organique insaturée ;  $\text{Y}=\text{Z}_{\text{ads}}\text{M}$  : molécule organique insaturée adsorbée sur l'électrode ;  $\text{YH}=\text{ZH}$  : molécule hydrogénée.

### III.3. Nature des électrodes

Les réactions électrochimiques ont lieu à l'interface de l'électrode et un milieu conducteur d'ions (électrolyte). Les performances des procédés électrochimiques hétérogènes peuvent souffrir des limitations de transfert de masse et de la taille des surfaces spécifiques d'électrode. Ce qui impose que les composants de la cellule, et en particulier, l'activité du matériel d'électrode en contact avec un milieu agressif, soient chimiquement stables à long terme.

Chaque matériau d'anode est le siège d'une compétition entre la physisorption de radicaux OH• (Processus de combustion) et la chimisorption d'atome d'oxygène (Processus de conversion).

Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode, et une surtension élevée pour la réaction de dégagement d'oxygène pour l'anode (Grimm *et al.*, 1998 ; De FrancECSO et Costamagna, 2004).

Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques (Brillas *et al.*, 1998).

Le matériau des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant à des potentiels donnés.

### **III.3.1. Electrodes en matériaux carbonés**

Les électrodes de carbone et de graphite ont de grandes surfaces et sont peu onéreuses. Elles sont largement utilisées pour l'élimination de composés organiques dans les réacteurs électrochimiques avec électrodes tridimensionnelles (colonnes, lit fluidisé, granulés, électrodes poreuses, etc.). Cependant, utilisées à des densités de courant élevées, l'oxydation peut être accompagnée de corrosion (Gattrell and Kirk, 1990). Les deux anodes ont éliminé aussi bien les chlorophénols que leurs intermédiaires réactionnels. Les principaux intermédiaires, étaient des composés aliphatiques (acides oxalique et maléique).

Il a, également, été démontré, lors de cette étude, que la vitesse de l'électrolyte à travers l'électrode n'affecte pas la réaction. Une densité de courant de 5 mA.cm<sup>2</sup> est suffisante pour une efficacité d'élimination de 25 à 30%. Sous ces conditions, un très faible effet de corrosion sur les caractéristiques superficielles de l'anode a été observé après plusieurs heures d'électrolyse.

D'autres types matériaux de carbone comme le charbon actif (Canizares *et al.*, 1999) le graphite (Ogutveren *et al.*, 1999 ; Piya-areetham *et al.*, 2006) ont été utilisées en traitement de composés organiques.

Le feutre de carbone a été employé pour la dégradation de l'acide orange 7, chlorophène, acides carboxyliques à courte chaîne et le rouge d'alizarine (Sirés *et al.*, 2009 ; Oturan *et al.*, 2008 ; Ozcan *et al.*, 2009 ; Panizza et Oturan, 2011).

Les matériaux carbonés sont largement utilisés comme cathodes en électrolyse indirecte de composés organiques pour l'électrogénération du peroxyde d'hydrogène in-situ, comme c'est le cas dans le procédé d'électro-Fenton (Sires *et al.* 2008). Le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> servira, dès sa génération, à oxyder la matière organique.

Les matériaux carbonés (feutre de carbone, éponge de carbone (Özcan *et al.*, 2009), carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques. Ils ont l'avantage d'être sûrs de point de vue environnemental, simples d'utilisation et moins onéreux.

Ces électrodes montrent une bonne prédisposition à l'oxydation de polluants organiques à bas potentiels (réactions de conversion). Elles permettent de dégrader le composé organique sans le minéraliser complètement, quelques exemples sont reportés dans le tableau 2.

De plus, les matériaux carbonés, notamment sous forme de feutre, possèdent une bonne prédisposition à fixer des métaux nobles à leur surface par électrodéposition, permettant ainsi de réaliser des électrodes où plusieurs qualités sont réunies : conductivité, surface de travail élevée (due à la porosité développée du carbone), propriétés mécaniques, faible poids spécifique, résistance à la corrosion, et stabilité aux températures élevées (Floner et Geneste. 2007) Le nickel (Floner et Geneste. 2007) et le cuivre (Wan *et al.*, 1997) ont montré leur bonnes aptitudes à se fixer sur feutre de carbone.

**Tableau 2** : oxydation par des anodes d'origine carbonée

Anode	Polluant	Efficacité d'élimination	Références
Feutre de carbone 3D	Nitrocarbammates	10 – 50% DCO	Jiménez Jado <i>et al.</i> , 2004
Carbon anode	Cyanide	50% de CN éliminé	Hofseth et Chapman, 1999
Carbone vitreux	Benzoquinone	100%	Houk <i>et al.</i> , 1998
	Benzène	90%	Kim <i>et al.</i> , 2000
Graphite granulaire	Phénol	70– 50% de minéralisation	Awad et Abouzaid, 1997

### III.3.2. Electrodes en nickel et réactions électrocatalysées

Le nickel est connu pour ses vertus catalytiques aussi bien en oxydation qu'en réduction. L'électrochimie du nickel et de ses oxydes a suscité un grand nombre d'études et a fait l'objet de recherche sur l'oxydation de composés organiques en milieu alcalin. Une stabilité suffisante de l'anode a été observée. Par exemple, les anodes de nickel sont excellentes pour les procédés d'électrosynthèse et l'oxydation des cyanures et des petites molécules organiques (Mendéz *et al.*, 2012). En réduction, les réactions les plus connues, sur cathode de nickel, sont les hydrogénations électrocatalytiques (HEC).

## Conclusion

En général, pour atteindre l'oxydation de composés toxiques, il est essentiel de fixer des potentiels d'électrode suffisamment élevés. La limite supérieure sera fixée en fonction de la stabilité de l'anode et l'apparition des réactions secondaires telles que le dégagement d'oxygène, ce qui diminue le rendement en courant. Par conséquent, le matériau d'anode doit avoir une surtension élevée en oxygène pour la réaction de dégagement. Par exemple, le dioxyde de plomb, les oxydes métalliques et électrodes de bore dopé au diamant qui possèdent cette propriété, sont largement utilisés dans les oxydations à des potentiels élevés (POAs).

Il est possible de dégrader certains composés organiques récalcitrants en les oxydant ou en les réduisant électrochimiquement, sans avoir recours à la production de radicaux, qui constitue un procédé coûteux pour une minéralisation complète. Par cette méthode, il est possible de minéraliser partiellement la pollution organique et de produire des intermédiaires moins inhibiteurs pour la biomasse, en utilisant des électrodes moins onéreuses, opérant à de faibles potentiels, telles que les électrodes en carbone. Cela permet d'envisager un traitement biologique ultérieur à ce type de traitement. Pour ce genre de traitement, il est nécessaire que les molécules cible présentent une réactivité électrochimique, dans des conditions bien déterminées : électrolyte, matériau d'électrode et potentiels.

Dans ce contexte, une étude de réactivité doit être préalablement menée. C'est à ce dernier aspect de l'électrochimie que nous nous intéresserons pour prétraiter les solutions de molécules cible, dans la suite de ce travail.

# **Chapitre IV.- Couplage de procédés chimiques et biologiques pour le traitement des composés organiques bioréfractaires**

## **IV.1. Intérêt du couplage**

Le traitement biologique des eaux polluées est souvent l'alternative la plus économique et la plus respectueuse de l'environnement. La prédisposition d'un composé à subir une biodegradation dépend de plusieurs facteurs : la concentration, la structure chimique, le pH et la présence de composés inhibiteurs.

Certaines molécules sont facilement biodégradables, d'autres molécules organiques synthétiques ou d'origine naturelle sont biorécalcitrantes (Adams et Spitzer, 1994).

Plusieurs procédés utilisant des oxydants comme l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, etc. ont été utilisés pour minéraliser certains composés organiques. Cependant, le coût associé à l'oxydation physico-chimique seule peut se montrer, souvent, dissuasif pour traiter les eaux polluées.

Une solution, potentiellement intéressante, consiste à prétraiter la pollution récalcitrante par une méthode physico-chimique, en vue de rabattre sa toxicité et d'augmenter sa biodégradabilité (Parra *et al.*, 2000, 2002 ; Sarria *et al.*, 2001).

Dans les systèmes couplés, le traitement préparatoire physico-chimique modifie la structure des polluants. Les intermédiaires formés lors de ces traitements sont généralement moins toxiques et plus biodégradables. Ce qui permet, par la suite, la mise en œuvre du traitement biologique. Inversement, un prétraitement biologique peut initialement éliminer la fraction biodégradable et, donc, conserver le traitement chimique le plus coûteux pour la fraction réfractaire, ceci pour un volume d'effluent à traiter plus faible.

Vers la fin des années 90, plusieurs études sont intéressées aux procédés d'oxydation avancés comme étape de prétraitement. Ces études ont montré l'efficacité du couplage des traitements photochimique et biologique pour la minéralisation de polluants industriels récalcitrants (Pulgarin *et al.*, 1999 ; Parra *et al.*, 2000 ; Sarria *et al.*, 2001).

Le premier couplage, en mode continu, a été développé par Pulgarin *et al.*, (1999).

## **IV.2. Les types de composés étudiés**

Différents types de composés ont été étudiés dans le cadre du couplage, des solutions de composés purs, le plus souvent des pesticides, dont les concentrations peuvent être de 10 ppm. En

général les concentrations sont comprises entre 50 et 500 ppm (Ballesteros Martin *et al.*, 2008 ;Essam *et al.*, 2007 ;Oller *et al.*, 2007a ;Oller *et al.*, 2007b ;Lafi et Al-Qoda, 2006 ;Muñoz *et al.*, 2006 ;Mohanty *et al.*, 2005 ;Chan *et al.*, 2004 ;Parra *et al.*, 2002a ;Sarria *et al.*, 2002 ;Sarria *et al.*, 2001 ;Parra *et al.*, 2000b ;Yeber *et al.*, 2000). Il faut noter que ces concentrations sont élevées par rapport aux concentrations que l'on peut retrouver dans l'environnement qui sont plutôt de l'ordre du ppb. Ceci montre aussi que le couplage est plutôt utilisé dans le cas de solutions concentrées comme dans le cadre de notre étude (effluents d'industrie pharmaceutique, fonds de cuve agricole, eaux de lavage des cuves...) et non directement dans l'environnement où les concentrations sont très faibles et les volumes à traiter très importants.

Des mélanges plus complexes ont aussi été étudiés tels que les lixiviats de décharges, les eaux usées d'origine industrielle provenant du blanchiment de la pâte à papier, de l'agroalimentaire et de l'industrie textile. Dans ce cas là, on ne raisonne pas sur des concentrations mais sur des paramètres globaux tels que la DCO, le COT car la charge organique à traiter est beaucoup plus élevée ( $500 < \text{DCO} < 4000 \text{ mgO}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ ) (Qu *et al.*, 2012 ; Wiszmiowski *et al.*, 2006 ;Fotiadis *et al.*, 2007 ;Rodriguez *et al.*, 2002 ;Rivas *et al.*, 2001).

### **IV.3. Les procédés physico-chimiques**

Les premières études sur le couplage d'un procédé physico-chimique et d'un traitement biologique datent des années soixante dix. Les procédés d'oxydation avancée n'étant pas encore mis en œuvre, les procédés physico-chimiques étaient pour la plupart des procédés d'ozonation. (Rivas *et al.*, 2000 ;Speitel *et al.*, 1993 ;Heinzle *et al.*, 1992).

Il a fallu attendre la fin des années quatre vingts pour voir apparaître les procédés d'oxydation avancés (Fenton, UV/O<sub>3</sub>), (Lafi et Al-Qoda, 2006 ;Muñoz *et al.*, 2006 ;Benitez *et al.*, 2001 ;Adams et Kuzhikammil, 2000 ;Bowers *et al.*, 1989).

### **IV.4. Les procédés biologiques**

La plupart des procédés biologiques mettent en œuvre des boues activées, qui peuvent être acclimatées dans le cas d'un composé pur à dégrader.

Dans le cas des eaux industrielles et lixiviats de décharges, en raison de la complexité du milieu et du nombre de composés différents à dégrader, les choix se sont portés sur les boues activées (Fotiadis *et al.*, 2007 ;Oller *et al.*, 2007a ;Oller *et al.*, 2007b ;Lafi et Al-Qoda, 2006 ;Muñoz *et al.*, 2006 ;Mohanty *et al.*, 2005 ;Sarria *et al.*, 2003a ;Parra *et al.*, 2002a ;Ro-

driguez *et al.*, 2002 ;Sarria *et al.*, 2002 ;Sarria *et al.*, 2001 ;Benitez *et al.*, 2001 ;Rivas *et al.*, 2001).

Des études ont aussi été effectuées à partir de souches pures. Ces souches peuvent être isolées d'un sol pollué ou encore acclimatées aux composés à dégrader. Elles peuvent être utilisées seules ou en consortium. Parmi ces souches pures, on retrouve des bactéries (genre *Pseudomonas*, *Sphingomonas*, *Chlorella*, *Arthrobacter*...) mais aussi des champignons (*Chrysosporum*, *Edodes*)(Yahiat, 2010 ;Ballesteros Martin *et al.*, 2008; Essam *et al.*, 2007; Chan *et al.*, 2004; Yeber *et al.*, 2000).

Les réacteurs biologiques mis en œuvre peuvent être en lit fixe(Sarria *et al.*, 2003a ;Parra *et al.*, 2002a ;(Rodriguez *et al.*, 2002 ;Sarria *et al.*, 2001 ;Parra *et al.*, 2000b; Pulgarin *et al.*, 1999a;Bandara *et al.*,1997), ou encore avec de la biomasse immobilisée(Oller *et al.*, 2007a ;Oller *et al.*, 2007b ;Sarria *et al.*, 2002).

Certaines études n'incluent pas de traitement biologique à proprement parlé, elles se sont basées sur une étude de biodégradabilité et/ou de toxicité,principalement sur la mesure de la DBO<sub>5</sub>et de tests de toxicité(Ferrag-Siagh *et al.*, 2012 ;Wang *et al.*,2011 ;Yuan et Hu, 2011).

#### **IV.5. Ordre des procédés**

Lorsque dans l'effluent de départ, la récalcitrance des composés est mise en évidence, le procédé biologique est inopérant. Un prétraitement physico chimique est nécessaire afin de dégrader les composés responsables et rendre l'effluent biodégradable. C'est le cas des effluents contenant des antibiotiques ou des pesticides (Yahiat *et al.*, 2011 ; Alonso-Salles *et al.*, 2010 ; Ballesteros-Martin *et al.*, 2008).

Dans le cas de mélanges plus complexes tels que les lixiviats de décharges, il existe une fraction biodégradable de la charge organique, aussi une première étape biologique va servir à minéraliser cette fraction. Le procédé physico-chimique est mis en œuvre afin de dégrader la fraction réfractaire au traitement biologique. Un dernier traitement biologique sera utilisé , enfin, pour assurer la minéralisation totale de l'effluent(Wiszmiowski *et al.*, 2006; Benitez *et al.*, 2001).

#### **IV.6. Mesure de la biodégradabilité et efficacité du couplage**

Dans ces procédés combinés, il est nécessaire de suivre la variation de la biodégradabilité. Aussi, des tests de biodégradabilité s'imposent. Des méthodes de mesure de biodégradabilité

ont été proposées par plusieurs auteurs où les valeurs de DBO, DBO/DCO, DBO/COT sont communément utilisés (Yu et Hu, 1994; Marco *et al.*, 1997; Chamarro *et al.*, 2001). D'autres mesures de biodégradabilité comprenant la destruction du substrat, l'évolution de la toxicité Ec50, comptage de cellules, ATP intercellulaire (HSDB 2010), mesure de CO<sub>2</sub> rejeté (Mohanty *et al.*, 2005).

Certains auteurs font aussi référence à l'état d'oxydation avancé (AOS) au cours du prétraitement chimique (Oller *et al.*, 2007b) :

$$\text{AOS} = \frac{4(\text{COT} - \text{DCO})}{\text{COT}}$$

En effet, ce paramètre peut donner des informations sur l'efficacité du procédé physico-chimique. Cependant une augmentation de ce paramètre en fonction du temps de prétraitement n'entraîne pas nécessairement une augmentation de la biodégradabilité.

Le test de Zahn Wellens est aussi beaucoup utilisé afin de prédire la biodégradabilité (Oller *et al.*, 2007a; Muñoz *et al.*, 2006; Sarria *et al.*, 2002).

Le paramètre DCO/COT est aussi utilisé pour estimer l'efficacité du couplage (Chebli *et al.*, 2010). Une diminution de ce rapport indiquerait une meilleure prédisposition de l'effluent à être traité par le procédé couplé étudié.

Par efficacité du couplage, on va considérer le degré de minéralisation des composés, la diminution de la toxicité estimée par l'un des tests sur souche pure, ou, quelquefois, l'élimination du composé cible.

La majorité des études présentées mettent en évidence un effet positif du couplage des procédés physico-chimiques et biologiques (Ballesteros Martin *et al.*, 2008; Essam *et al.*, 2007).

De rares études montrent un résultat négatif ou nul du couplage (Fotiadis *et al.*, 2007 ; Rodriguez *et al.*, 2002).

Dans l'étude menée par (Yahiat *et al.*, 2011), des effluents synthétiques de tétracycline et de tylosine ont été soumis à un traitement par couplage de photocatalyse hétérogène (TiO<sub>2</sub>) et d'un traitement biologique par boues activées. La biodégradabilité de la solution irradiée de tétracycline n'a pas été améliorée, contrairement à celle de la tylosine qui s'est montré plus biodégradable que l'effluent de départ.

Rodriguez *et al.*, (2002), dans leur étude sur le traitement d'une eau usée de l'industrie du textile par un procédé photo-Fenton, concluent que l'effluent traité n'est pas biocompatible et que sa minéralisation complète par voie biologique ne peut être atteinte, en raison de la formation de sous produits aromatiques.

L'oxydation de composés organiques, dans l'eau par des procédés d'oxydation avancés, conduit généralement à des produits organiques oxygénés et à des acides de faible poids moléculaire qui sont plus biodégradables (Heinzle *et al.*, 1995; Ledakowicz, 1998).

L'oxydation chimique pour une minéralisation totale est généralement onéreuse car les intermédiaires d'oxydation formés durant le traitement ont la tendance à devenir de plus en plus résistants à leur dégradation totale, plus encore, ils consomment tous de l'énergie et plus de réactifs qui augmentent avec le temps de traitement (Munoz *et al.*, 2005). L'application de ces procédés d'oxydation en prétraitement, en vue de convertir les composés organiques persistants initiaux en des intermédiaires plus biodégradables qui pourraient alors être traités par un procédé biologique, avec un coût considérablement plus faible, est une alternative très attractive (Haberl *et al.*, 1991 ; Heinzle *et al.* 1995 ; Pulgarin *et al.*, 1999 ; Parra *et al.*, 2000 ; Sarria *et al.*, 2003b). Dans le tableau 3, quelques études de couplages de procédés physico chimiques et biologiques, réalisées à partir des années 2000 sont citées.

#### **IV.7. Procédé électrochimique comme prétraitement**

Plusieurs études relatives à l'oxydation anodique de polluants organiques ont montré que la minéralisation complète n'a été obtenue que sur des anodes comme les SnO<sub>2</sub> et PbO<sub>2</sub> (Cominellis et Pulgarin, 1991 et 1993), matériaux de haute surtension de dégagement d'oxygène. Cependant, l'utilisation de ces électrodes est limitée par leur instabilité. D'autres anodes comme le Ti/IrO<sub>2</sub>, Ti/RuO<sub>2</sub> et le platine sont en mesure de dégrader partiellement les polluants organiques en produits oxydés qui sont souvent biodégradables. Ce traitement électrochimique peut être alors suivi d'un traitement biologique. Par conséquent, le couplage de procédés électrochimique et biologique pourrait constituer un choix judicieux pour le traitement d'eaux usées contenant des composés récalcitrants (Torres *et al.* 2003). Le tableau 4, regroupe quelques études de couplages de procédés électrochimiques et biologiques.

**Tableau 3 : Couplage de procédés chimiques et biologiques**

Auteurs	Molécules cible	Concentration	POA	Traitement biologique	Mesure de biodégradabilité	Ordre de traitement	efficacité
Yahiat <i>et al.</i> (2011) Yahiat (2010)	Tétracycline et tylosine	100 mg L <sup>-1</sup>	photocatalyse	Boue activée Pseudomonas fluorescens Sphingomonas aromaticivorans	DBO <sub>5</sub> /DCO	C-B	+
[Ballesteros Martin <i>et al.</i> , 2008]	diméthoate oxydemeton-méthyl carbaryl méthidathion	47.4 mg L <sup>-1</sup> 36.2 mg L <sup>-1</sup> 44.8 mg L <sup>-1</sup> 47.1 mg L <sup>-1</sup>	UV/Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Pseudomonas putida CECT 324	Mesure cinétique (Modèle d'Andrew)	C-B	++
[Essam <i>et al.</i> , 2007]	Phénol <i>p</i> -nitrophénol	100 mg L <sup>-1</sup> 50 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub>	<i>Chlorellavulgaris</i> et boues activées ou <i>Chlorellavulgaris</i> et consortium acclimaté de <i>Alcaligenes</i> sp; et <i>Arthrobacter</i> sp. (aération photosynthétique)	Bio-essai avec <i>Lepidium sativum</i> Test de toxicité Agal en fonction de l'OECD 201	C-B	++
[Fotiadis <i>et al.</i> , 2007]	Eaux usées provenant de la transformation des graines de coton	800-8000 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> COD	UV /TiO <sub>2</sub> UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Culture en boues activées	Test de Toxicité avec <i>V. Fischeri</i> Croissance bactérienne	C-B	-
[Kuburovic <i>et al.</i> , 2007]	Ether butylique tertiaire méthylque	1460 mg L <sup>-1</sup>	UV	Souche Pseudomonas CY	Croissance bactérienne Elimination du composé cible	C-B	++
[Oller <i>et al.</i> , 2007a]	α-méthylphénylglycine	530 mg L <sup>-1</sup>	UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réacteur à biomasse immobilisée (Culture en boues activées)	Test Zhan-Wellens	C-B	++
[Oller <i>et al.</i> , 2007b]	Méthomyl Diméthoate Oxamyl Cymoxanil Pyriméthanol	50 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub> UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réacteur à biomasse immobilisée (Culture en boues activées)	AOS Test Zhan-Wellens test Biofix® Lumi 10	C-B	++/+
[Lafi et Al-Qoda, 2006]	Deltaméthrin Lambda-cyhalothrin triadimenol	100 mg L <sup>-1</sup>	UV /O <sub>3</sub>	Culture en boues activées	Mesure de la cinétique (modèle Grau)	C-B	++
[Muñoz <i>et al.</i> , 2006]	α-méthyl-phénylglycine	500 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub> UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	boues activées	Test Zhan-Wellens	C-B	+ ++
[Wisniewski <i>et al.</i> , 2006]	Lixiviats de décharges	500 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> COD 200 mg L <sup>-1</sup> TOC	UV /TiO <sub>2</sub>	Culture en boues activées	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO Taux d'absorption de l'oxygène	B-C-B	++
[Doan <i>et al.</i> , 2006]	Propylène et glycol Zn <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup>		Oxydation et réduction électrochimiques	Boues activées			
[Mohanty <i>et al.</i> , 2005]	Acide 1-amino-8-naphthol- 3,6-disulfonique	50-150 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub>	culture en boues activées Acclimatée	Abattement de la DCO et du composé cible évolution de la DBO, MLSS	C-B	++
[Chan <i>et al.</i> , 2004]	Atrazine	10 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub> / H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<i>Sphingomonas capsulata</i>	Test Microtox Test de survie des amphipodes (Hyale crassicornis)	C-B	++
[Sarria <i>et al.</i> , 2003a]	5-amino-6-méthyl-2- benzimidazolone	1-5 10 <sup>-3</sup> M	UV/Fe <sup>2+</sup> /O <sub>2</sub>	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	AOS	C-B	++

Auteurs	Molécules cible	Concentration	POA	Traitement biologique	Mesure de biodégradabilité	Ordre de traitement	efficacité
[Parra <i>et al.</i> , 2002a]	isoproturon	0.2 10 <sup>-3</sup> M	UV /TiO <sub>2</sub> immobilisé	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO Microtox	C-B	++
[Rodriguez <i>et al.</i> , 2002]	Eaux usagées textiles	900 mg C.L <sup>-1</sup>	UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	Test Zhan-Wellens	C-B	0
[Sarria <i>et al.</i> , 2002]	Acide p-nitrotoluène-ortho-sulfonique metobromuron isoproturon 5-amino-6-méthyl-2-benzimidazolone	100 mg L <sup>-1</sup>	UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> UV/Fe <sup>2+</sup> /O <sub>2</sub> UV /TiO <sub>2</sub> soutenu sur les anneaux en verre	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	Test Zhan-Wellens AOS rapport DBO <sub>5</sub> /DCO Test Microtox	C-B	++/0
[Sarria <i>et al.</i> , 2001]	5-amino-6-méthyl-2-benzimidazolone	3 10 <sup>-3</sup> M	UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO AOS	C-B	++
Ledakowicz <i>et al.</i> , 2001]	Eaux usées textiles synthétiques	2154 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DCO 1050 mg O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup>	UV /O <sub>3</sub> , UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Culture en boues activées acclimatée	Mesure de la cinétique (modèle de Monod) test V. Fischeri	C-B	++
[Benitez <i>et al.</i> , 2001]	Eaux usées issues du lavage des olives	2.2 à 2.5 g L <sup>-1</sup> DCO 1.45 à 1.52 g L <sup>-1</sup> DBO	UV, UV /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Culture en boues activées acclimatée	Mesure de la cinétique (modèle Monod et modèle Levenspiel)	C-B	+ / ++
[Benitez <i>et al.</i> , 2001]	Eaux usées issues du lavage des olives	2.7 g L <sup>-1</sup> DCO 1.56 g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO	UV /O <sub>3</sub>	Culture en boues activées acclimatée	Mesure de la cinétique (Modèle contois)	C-B B-C	+ ++
[Rivas <i>et al.</i> , 2001]	Tableau des eaux usées d'olive	24.45 g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DCO 14.8 g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO	Oxydation par voie humide	Culture en boues activées acclimatée	Abatement DCO	C-B	+ ++
[Adams et Kuzhikammil, 2000]	Alkyl-diméthylbenzyl - ammonium-chlorures Dactylique-diméthylque-ammonium-chlorures	1000 mg L <sup>-1</sup> DCO	UV /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Procédé d'essai biologique	Procédé d'essai biologique	C-B	++ 0
[Parra <i>et al.</i> , 2000b]	Isoproturon métobromuron	0.2 10 <sup>-3</sup> M 0.9 10 <sup>-3</sup> M	UV /Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Réacteur à lit fixe (Culture en boues activées)	Rapport DBO <sub>5</sub> /DCO Microtox AOS	C-B	++ 0
[Rivas <i>et al.</i> , 2000]	Traitement d'eaux usées d'industrie d'huile d'olive	24.45 g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DCO 14.8 g O <sub>2</sub> .L <sup>-1</sup> DBO	O <sub>3</sub>	Culture en boues activées	Abatement DCO	C-B	++
[Yeber <i>et al.</i> , 2000]	6-chloro-vanillin	186 mg L <sup>-1</sup>	UV /TiO <sub>2</sub> immobilisée	Pseudomonas paucimobilis (S37) Burkholderia cepacia (PZK)	Taux de croissance bactérienne	C-B	++

Indicateurs de l'efficacité pour des études combinées d'oxydation :

++ : Augmentation élevée ; + : Augmentation modeste ; 0 : Augmentation négligeable ; - : Diminution ou effet nuisible  
C : Traitement chimique  
E : Traitement électrochimique  
B : Traitement biologique

**Tableau 4 : Couplage de procédés électrochimiques et biologiques**

Auteurs	ComposésCibles	Electrode de travail	Concentrations	Traitements physico-chimique	Traitement Biologique	Mesure de la biodégradabilité	Ordre traitement	Efficacité
Qu <i>et al.</i> , (2012)	Pâte à papier et effluents de papeterie	Ti/SnO <sub>2</sub> -Sb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -IrO <sub>2</sub>	DCO 3343-4250 mg L <sup>-1</sup>	Oxydation	Boues activée de STEP de papeterie	Diminution de la DCO	B-E	++
Fontmorin <i>et al.</i> , (2011)	2,4 -D	Feutre de carbone	100 mg L <sup>-1</sup>	Oxydation et réduction	Boue activée	DBO <sub>5</sub> /DCO	E-B	+
Alonso-Salles <i>et al.</i> , (2010)	Phosmet	Feutre de carbone	20 à 1000 mg L <sup>-1</sup>	Réduction	Boue activée	DBO <sub>5</sub> /DCO	E-B	++
Bascha <i>et al.</i> , (2009)	Effluents industriels chargés en composés non-biodégradables	Ti/RuOX-IrOX-TiOX	17 g L <sup>-1</sup>	Oxydation	Bacillus subtilis, Pseudomonas aeruginosa, Proteus Vulgaris	Diminution de la DCO	E-B	++
Grafias <i>et al.</i> , (2010)	Effluents d'industrie d'huile d'olive	DDB	DCO = 800 mg L <sup>-1</sup>	Oxydation électrochimique	p-s australis	Elimination de 86% de la DCO et 77% de la couleur	E-B B-E	++
Moraes et Bertazzoli, (2005)	Lixiviats de décharge municipale	Ti/TiO <sub>2</sub>		Oxydation électrochimique	Boues activées	Elimination de 73% de la DCO	E-B	++
Raju <i>et al.</i> , 2009 ; Wang <i>et al.</i> , 2011 ; Liang <i>et al.</i> (2012)	Effluents textiles et eaux usées colorées	cathode en fibres de carbone	-	Association de procédés électrochimique et électro-Fenton	Boues activées		E-B	++
ElHajjouji <i>et al.</i> , (2008) Chatzisyneon <i>et al.</i> , (2009)	Effluents de fabrication d'huile d'olive	TiO <sub>2</sub> Ti/IrO <sub>2</sub>		Oxydation électrochimique, photocatalyse, oxydation Fenton, ozonation	Boues activées	DCO	E-B C-B C-B C-B	+
Santos <i>et al.</i> , (2006)	Effluents pétrochimiques d'extraction d'essence			Oxydation électrochimique	Boues activées	Diminution de la DCO	C-B	++
Kim <i>et al.</i> , (2002)	Effluents d'industrie textile			Oxydation électrochimique (après électrocoagulation)	Biofilm fluidisé (microbes isolés utilisés : <i>Aeromonas salmonicida</i> et <i>Pseudomonas vesicularis</i> )	DCO, solides en suspension, couleurs, oxygène dissous	C-B	++
Szpyrkowicz <i>et al.</i> , (2005)	Effluents de tannerie			Oxydation électrochimique	Boues activées	DCO, DBO, COT, azote total de Kjeldahl, chlorures et conductivité	B-C	+
Kyriacou <i>et al.</i> , (2005)	Industrie agro-alimentaire		Eau de process (huile d'olive verte)	Oxydation électrochimique	Aspergillus niger	Conductivité, DCO, DBO, solides en suspension totaux, solides en suspension volatils, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , P, K, Cl et SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , composés phénoliques mesurés par GC/FID et GC/MS	B-C	+ / ++
Lei <i>et al.</i> , (2007)	Lixiviats de décharge			Oxydation électrochimique	Réacteur biologique à deux étages (ARB)	DCO, DBO, COT, AOX, azote total, ammoniacque et polluants organiques mesures par GC/MS	B-C	++

## Conclusion

Cette revue bibliographique traite de la pollution par les composés organiques récalcitrants tels que les produits pharmaceutiques. Au nombre de ces polluants couramment décelés dans les rejets agricoles, industriels et urbains, se trouvent des antibiotiques qui sont à l'origine de plusieurs perturbations de la faune, de la flore et la santé humaine. En effet le transfert de cette pollution de des points d'utilisation aux différents milieux, sol, eaux de surface et eaux souterraines, pose un sérieux problème de l'émergence du phénomène de résistance devenant de plus en plus préoccupant à cause des dégâts qu'il engendre sur la santé de l'homme et de l'animal ainsi que ses retombées négatives sur l'environnement. Comme tous les composés dangereux pour l'homme et l'environnement, les eaux polluées par les antibiotiques requièrent des traitements spécifiques qui soient à même de les minéraliser complètement. Leur traitement à la source, permet d'une part, de limiter leur effet nocif le long de leurs parcours dans la nature, et d'autre part, de n'avoir à traiter que volumes d'effluents réduits et concentrés.

Dans l'optique de limiter l'arrivée de ces contaminants réfractaires dans l'environnement, des stratégies de traitement efficaces et écologiques ont été développées. Parmi elles, les procédés d'oxydation avancée POA. Il s'agit de procédés de traitement oxydatif qui peuvent être regroupés en quatre catégories **(i)** Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ) ;**(ii)** Procédés photocatalytiques en phase homogène et/ou hétérogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  et  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ;**(iii)** Procédés d'oxydation sonochimique, et **(iv)** Procédés d'oxydation électrochimique. Ces technologies sont toutes basées sur la production de radicaux hydroxyles ( $\bullet\text{OH}$ ) qui sont des espèces oxydantes les plus puissantes que l'on puisse utiliser dans le domaine du traitement des eaux et des effluents industriels. Les POAs sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydants très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Malgré cela, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste limité. La principale raison est que les coûts d'investissement, ainsi que les coûts opératoires sont nettement plus élevés que ceux relevant des techniques conventionnelles employées dans le traitement des eaux. Ces coûts ont pu être réduits en n'utilisant les POA que pour une minéralisation partielle en guise de prétraitement auquel succèdera le traitement biologique usuel pour compléter la minéralisation. Le prétraitement permet souvent, d'augmenter la biodégradabilité des effluents. De cette manière, de l'énergie est économisée.

Parmi les POAs, le procédé électrochimique revêt une grande importance dans le traitement de la pollution organique récalcitrante, du fait de l'absence d'utilisation de réactifs, de la compacité des installations requises et de la facilité de son automation. Cependant, pour produire des radicaux hydroxyles en quantité suffisante par électrochimie, il est nécessaire d'utiliser des matériaux d'électrodes onéreux et d'opérer à des potentiels élevés, donc une grande consommation d'énergie.

Grâce à sa capacité d'oxyder ou de réduire des composés organiques, l'électrochimie est aussi capable de transformer certains polluants à des potentiels bien contrôlés, en des produits moins bioréfractaires pour peu qu'ils répondent bien au traitement. En oxydation, les potentiels employés peuvent être bien plus bas que ceux employés en POAs. A de tels potentiels, il est possible d'utiliser des électrodes à faible surtension de dégagement d'oxygène, comme les matériaux carbonés. Ces matériaux sont, en plus d'être bon marché, de très bons conducteurs.

Bien que les travaux de dégradation de composés réfractaires en réduction, soient très peu nombreux par rapport à ceux réalisés en oxydation, le traitement de polluants par réduction électrochimique, mérite, également, d'être examiné.

Les réactions électrochimiques de dégradation des composés organiques peuvent être améliorées par l'emploi de catalyseurs.

Dans la suite de ce travail, nous nous sommes fixé pour objectif d'étudier la faisabilité du couplage d'un procédé électrochimique, par oxydation ou par réduction, et d'un traitement biologique sur boues activées, pour la dégradation et la minéralisation de deux antibiotiques : la tétracycline et la tylosine. Dans le cadre du prétraitement électrochimique, deux matériaux d'électrodes seront examinés, le feutre de carbone et le nickel. Une étude de réactivité de ces deux molécules cible doit être menée, au préalable, pour connaître les conditions de réponse de ces molécules au traitement électrochimique.

# **Deuxième partie :**

## **Matériel et Méthodes**

### **Introduction**

Dans cette partie, nous présentons les dispositifs expérimentaux employés pour les études électrochimiques, les électrolyses et le traitement biologique ainsi que les méthodes d'analyses et d'identification. Les différents protocoles sont également décrits.

## Chapitre I.- Produits chimiques

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail expérimental sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau ultra pure de résistivité  $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}^{-1}$  obtenue à l'aide d'un système Millipore Purelab Options-Q7/15, Elga.

### Liste des produits utilisés

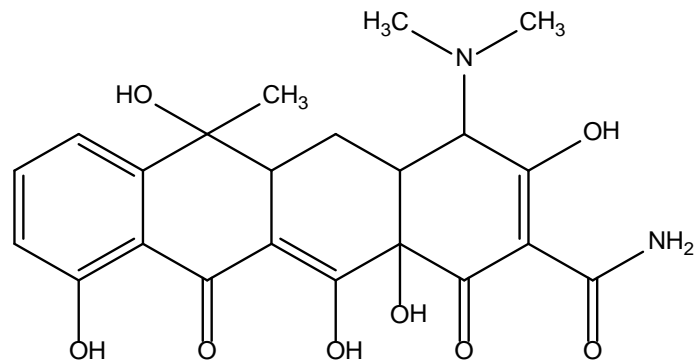
- Tétracycline hydrochloride (< 96% HPLC) Sigma Aldrick, France
- Tartrate de tylosine
- Acétonitrile (HPLC grade) Fisher Scientific (Illkirch, France)
- formic acid (LC/MS grade, Fisher Scientific
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  : 99% Across
- $\text{H}_3\text{PO}_4$  (concentré) Fluka
- TFA
- $\text{CaCl}_2$
- $\text{MgSO}_4$
- $\text{FeCl}_3$
- Méthanol
- $\text{NH}_4\text{Cl}$
- $\text{H}_3\text{BO}_3$
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2$
- NaOH
- $\text{H}_2\text{SO}_4$
- HCl
- Glucose
- $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{K}_2\text{HPO}_4$
- $\text{FeSO}_4, 7 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
- $\text{CuSO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{ZnSO}_4$
- $\text{NiSO}_4, 2 \text{ H}_2\text{O}$
- $\text{MnSO}_4, \text{ H}_2\text{O}$
- Acide glutamique

Les caractéristiques physico chimiques des produits à traiter sont portées dans le tableau 5.

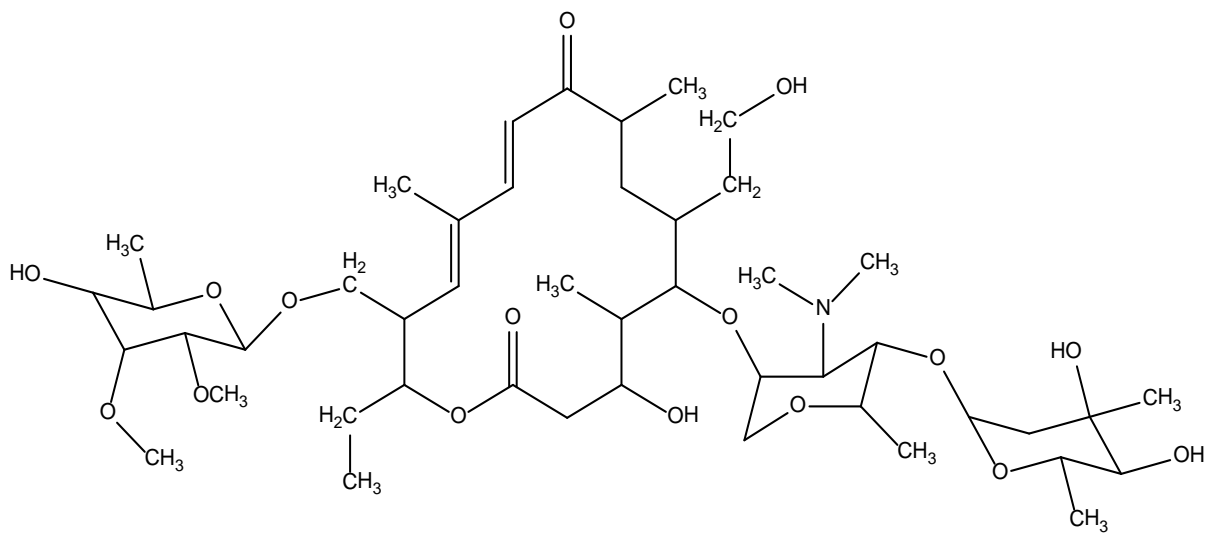
**Tableau 5 :** Propriétés physico-chimiques des composés cibles

Substance active	Pureté (%)	Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )	Formule chimique	Solubilité dans l'eau ( $\text{g L}^{-1}$ )
- Tétracycline	96	480.9	$\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8\cdot\text{HCl}$	100
- Tylosine	95	1066.2	$\text{C}_{46}\text{H}_{77}\text{NO}_{17}\cdot\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	50

## Tétracycline



## Tylosine



**Figure 4 :** Structures chimiques des composés cibles

# Chapitre II.- Traitement électrochimique

Des électrolyses des molécules cibles sont réalisées en oxydation et en réduction, à différents potentiels imposés. Deux séries d'électrolyse ont été réalisées : *l'une* sur électrode de feutre de carbone, et *l'autre* sur électrode de nickel électrodéposé sur du feutre de carbone, électrode appelée dans ce travail Ni/FC.

## II.1. Dispositif expérimental

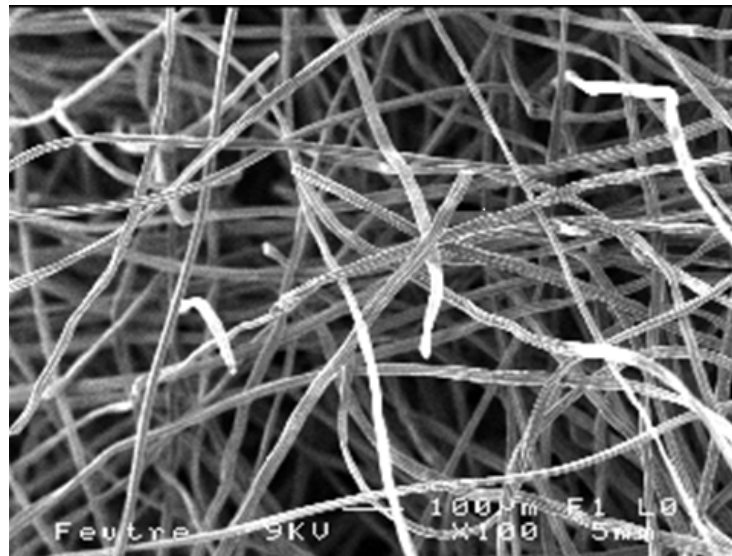
Le prétraitement électrochimique, en mode continu, a été réalisé dans une cellule électrochimique à percolation. Cette cellule a été développée au laboratoire par l'équipe « Catalyse et Organométallique » de l'Université de Rennes 1 (figs.7et 8). La cellule comprend un montage à trois électrodes, une électrode de travail poreuse en feutre de carbone (fig.7c), d'une électrode de référence (électrode au calomel saturé) et de deux contre-électrodes en acier inox. L'électrode de travail est séparée des deux compartiments constituant la contre-électrode par des membranes cationiques échangeuses d'ions (Ionac 3470 – Lanxess SAS, Courbevoie, France) (fig. 7a).

L'électrode de référence est placée au centre de l'électrode de travail. Une bonne homogénéité de distribution du potentiel dans l'électrode de travail est obtenue quand le feutre est localisé entre les deux contre-électrodes (Moinet, 1994). Le contrôle du potentiel est assuré par un potentiostat *e*-daq relié à un convertisseur *e-corder 401* (AD Instruments Pty Ltd., Castle Hill, Australia). Les solutions contenant les polluants cibles percolent la cellule à débits constants contrôlés par une pompe péristaltique (Gilson minipuls 2 peristaltic pump, Middleton, WI, USA).

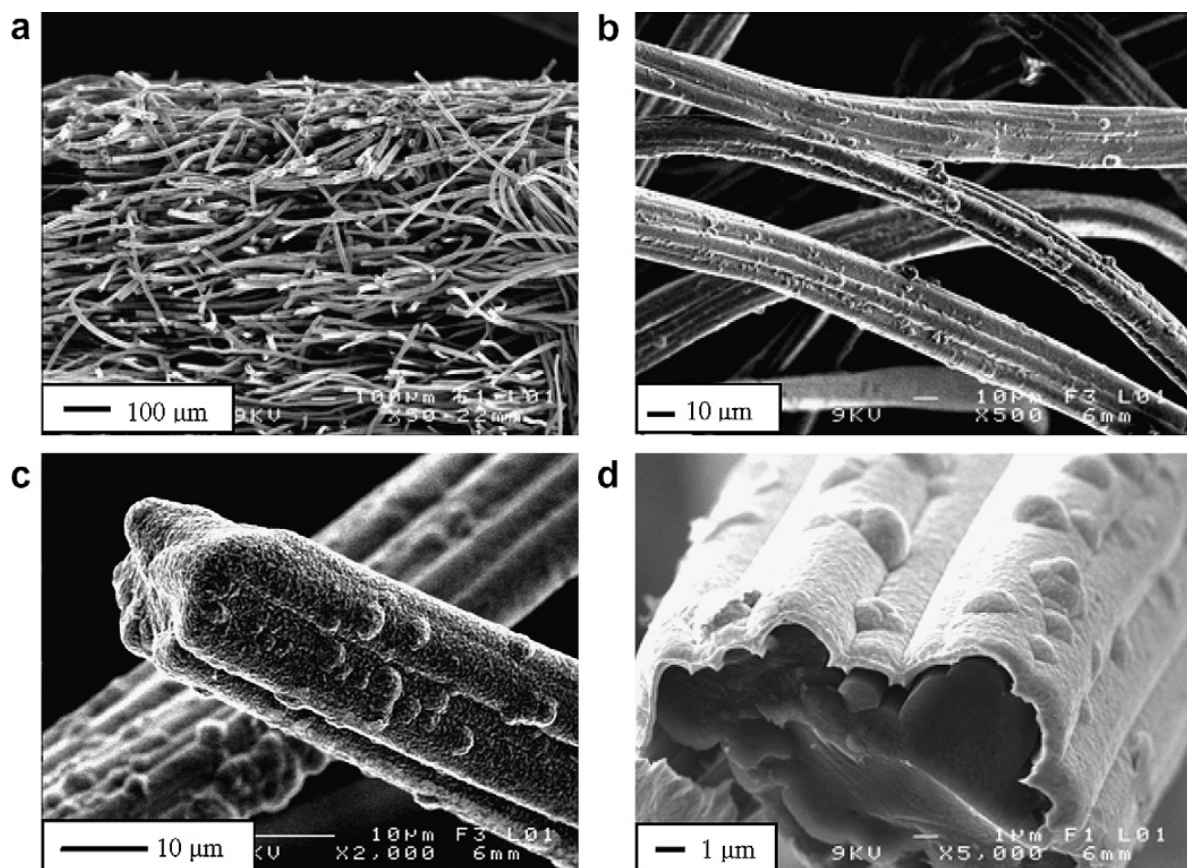
### Electrodes de travail

Le fait d'utiliser un feutre comme électrode de travail permet d'avoir une plus grande surface de contact avec la solution à électrolyser.

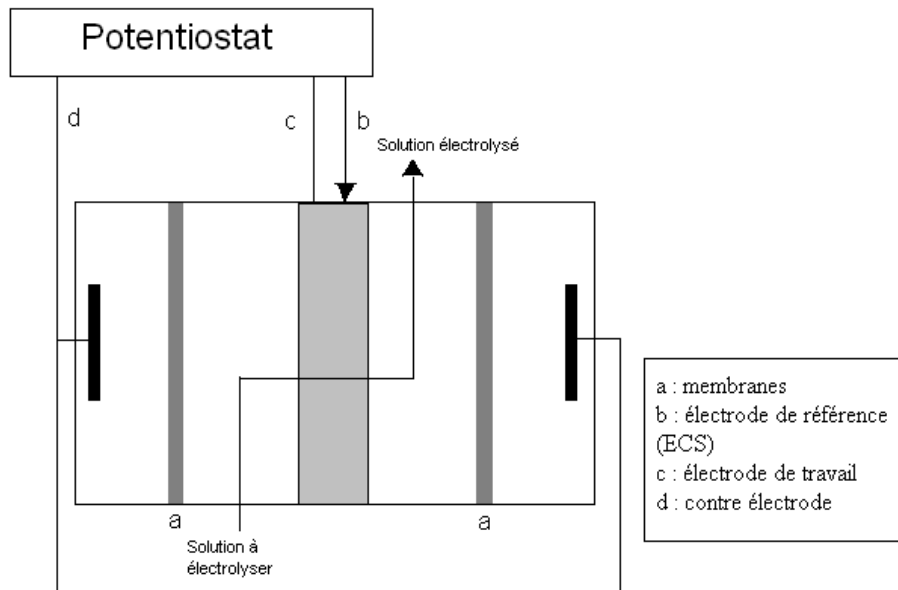
Des électrolyses sont également réalisées sur une électrode de feutre de carbone sur lequel du nickel a été électrodéposé permettant ainsi de profiter de la grande surface spécifique du feutre ( $0.7 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et des propriétés oxydo-réductrices de ce métal. Le feutre de carbone est parfaitement recouvert de nickel (fig. 6 c et d).



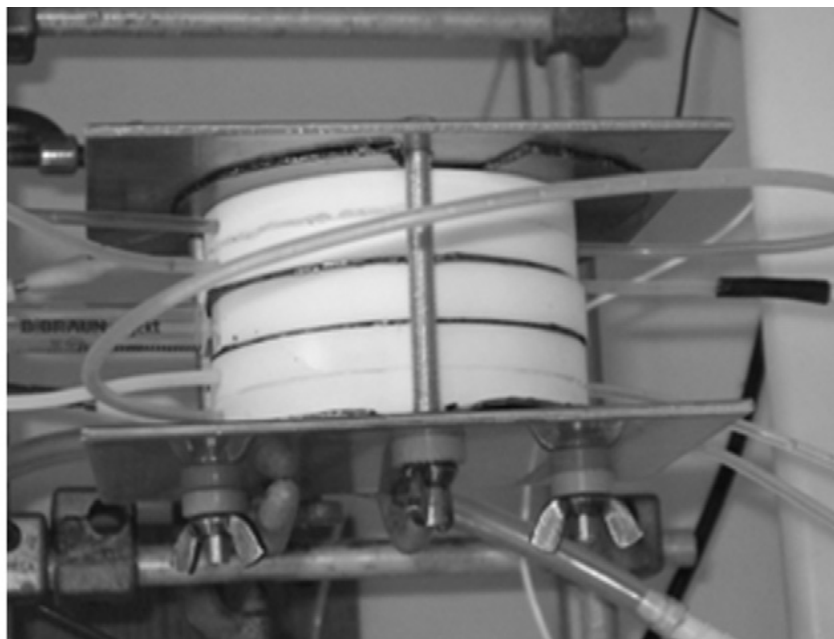
**Figure 5** : micrographie MEB de feutre de carbone



**Figure 6** : micrographies MEB de fibres de carbone recouvertes d'un film de nickel par électrodéposition (a) et (d) : fibres en coupe transversale, (b) et (c) fibres non accolées lors de l'électrodéposition (Floner et Geneste, 2007)



**Figure 7 :** Schéma de la cellule d'électrolyse à percolation



**Figure 8 :** Photo de la cellule d'électrolyse

# Chapitre III.- Traitement biologique

## III.1. Dispositif

Les cultures, en mode discontinu, sont menées en duplicat dans des flacons de 600 mL, recouverts par un bouchon étanche avec une amenée d'air se prolongeant jusqu'au fond, afin d'assurer une aération et une agitation de tout le contenu, ainsi qu'une ouverture permettant la sortie des gaz produits lors de la biodégradation et de l'air en excès.

Le volume de milieu est de 400 mL. Les réacteurs sont placés dans un bain-marie où la température est maintenue constante à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Une agitation de  $200 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$  est assurée grâce à des agitateurs magnétiques placés chacun sous un réacteur. L'aération des milieux est assurée par barbotage d'air à un débit maintenu constant à  $60 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  grâce à des débitmètres installés chacun à l'entrée du barboteur d'air.

Des prélèvements réguliers sont effectués afin de mener une étude cinétique. Pour cela, un volume de 2.5 mL est prélevé dans chaque réacteur après correction du volume dans le réacteur par de l'eau distillée car l'aération engendre une légère évaporation. Le volume prélevé est dilué.

A partir de ces échantillons, différentes analyses seront pratiquées afin de suivre l'évolution de la croissance bactérienne et la dégradation du composé cible.

## III.2. Préparation des boues

### a) Lavage

Des boues activées provenant de la station d'épuration de Beaurade à Rennes sont utilisées pour le traitement biologique. Les boues activées sont une matrice complexe dans laquelle différents interférents sont présents ainsi que de la matière organique. Pour s'affranchir de ces derniers lors des dosages, un protocole expérimental a été mis en place. Dans un premier temps, les boues sont passées au travers d'un tamis afin d'éliminer les grosses particules, centrifugées puis séparées du surnageant. Elles sont alors lavées dans un excès d'eau distillée sous agitation pendant 5 minutes. Elles sont ensuite centrifugées, relavées à l'eau puis centrifugées. Cette opération est répétée 4 fois dans le but d'éliminer le substrat et les nutriments présents dans son milieu de conservation. Le centrifugat est alors resuspendu dans une petite quantité d'eau pour le rendre plus fluide.

## b) détermination de la matière sèche

La matière sèche de cette nouvelle suspension est déterminée afin de connaître la concentration initiale des boues concentrées qu'on introduira dans le réacteur.

5 mL de la suspension précédente sont placés dans un verre de montre et séchés à 85°C (pendant 2 h environ.). A partir de la valeur de la masse, on déduit la concentration de la boue en matière sèche.

### III.3. Milieu de culture

Dans le cadre de cette étude, les cultures seront menées en mode aérobie et à température ambiante. Le milieu est composé de suppléments minéraux, de la molécule cible ou de la solution électrolysée, une source de carbone primaire, le glucose, une source azotée facilement assimilable, un sel d'ammonium, et une solution d'oligo-éléments sont ajoutées au milieu de culture. Le pH est ajusté à  $7 \pm 0.2$  avec de la soude NaOH avant l'ajout des boues. Le milieu est inoculé avec de la boue.

Composition du milieu de culture :

- 1 mL de solution nutritive A: ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ :0.425 g, $\text{K}_2\text{HPO}_4$  :1.04 g, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : 1.67g) dans 50 mL
- 400  $\mu\text{L}$  de solutions :
  - Solution B :  $\text{CaCl}_2$  1.38 g dans 50 mL
  - Solution C :  $\text{MgSO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$  1.13 g dans 50 mL
  - Solution D :  $\text{FeCl}_3, 6\text{H}_2\text{O}$  0.013 g dans 50 mL.
- La solution d'oligo-éléments a la composition suivante :
  - $\text{CuSO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$ .....1.36 g/L
  - $\text{ZnSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ .....0.25 g/L
  - $\text{NiSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ .....0.11 g/L
  - $\text{MnSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ .....1.01 g/L
  - $\text{H}_3\text{BO}_3$ .....0.10 g/L
  - $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....1.00 mL/L

Cette solution est utilisée à raison de 1 mL L<sup>-1</sup> dans le milieu de culture.

### III.4. Acclimatation des boues à la TC et à ses produits d'oxydation sur feutre de carbone

#### III.4.1. Milieu de culture

Dans un premier temps, une quantité de boues activées est centrifugée, le surnageant est écarté puis remplacé par un excès d'eau de robinet dans un grand béccher. Le mélange est agité pendant 5 minutes ensuite centrifugé. Cette opération de lavage est répétée 3 fois avec l'eau de robinet et une dernière fois à l'eau distillée. Après avoir lavé les boues, le centrifugat est alors resuspendu dans une petite quantité d'eau distillée afin de fluidiser la boue. La matière sèche de cette nouvelle suspension est déterminée afin de connaître la concentration initiale des boues qu'on introduira dans le réacteur. La concentration de la boue dans tous les réacteurs est de 4 g L<sup>-1</sup> de matière sèche. La détermination de la concentration en matière sèche a été réalisée par la méthode de pesée après séchage à la lampe pendant 30 minutes.

Le milieu de culture est composé de suppléments minéraux, de la molécule cible ou de la solution électrolysée à des doses croissantes ainsi que d'une source de carbone primaire, le glucose et une source azotée facilement assimilable, un sel d'ammonium, et une solution d'oligo-éléments. Le pH est ajusté à 7 avec de la soude NaOH avant l'ajout des boues. Le milieu est inoculé avec de la boue.

La concentration des différents minéraux est maintenue constante quelque soient les doses de tétracycline pure ou électrolysée employée durant le processus d'acclimatation.

**Tableau 6 : Supplémentation minérale**

Minéraux	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )	Oligo-éléments	Concentration (mg L <sup>-1</sup> )
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> .3H <sub>2</sub> O	57	(NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> .6H <sub>2</sub> O	0.174
KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	17	ZnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	0.10
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> FeSO <sub>4</sub>	154.38	MnSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	15.40
MgSO <sub>4</sub> .7H <sub>2</sub> O	92.03	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	2.48
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .4H <sub>2</sub> O	73.1	CuSO <sub>4</sub> .5H <sub>2</sub> O	5.11
-	-	H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub>	0.30

### **III.4.2. Dispositif expérimental**

Les réacteurs utilisés pour l'opération d'acclimatation sont des flacons de 500 mL plongés dans un bain-marie où la température est maintenue à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Ces flacons sont couverts par des barboteurs afin d'assurer une aération et une agitation par des compresseurs d'air de débit de  $150 \text{ L h}^{-1}$ .

Les cultures, en mode discontinu, sont menées, pour la tétracycline pure, avec ajout de co-substrat, le glucose. Pour la TC oxydée à 1 V sur feutre de carbone en cellule de percolation, l'acclimatation est réalisée en absence et en présence de glucose. Le volume total de la solution à acclimater dans les différents réacteurs est de 250 mL.

A partir de ces échantillons, différentes analyses seront pratiquées afin de suivre l'évolution de la croissance bactérienne et la dégradation du composé cible.

### **III.4.3. Méthode d'acclimatation**

L'acclimatation des boues à l'assimilation d'un composé donné repose sur son ajout à des doses croissantes dans le milieu de culture (Drillia *et al.*, 2005). La progression de la dose ajoutée peut se faire de plusieurs manières. Nous avons opté, pour celle consistant à remplacer un volume donné de surnageant par un volume du milieu frais contenant le composé cible, les minéraux, une source d'azote et, éventuellement, une source de carbone. Ce volume est calculé selon la concentration désirée. Il est souvent recommandé, dans le cas de composés à toxicité importante, d'effectuer plusieurs fois la même opération pour une même concentration, ce qu'on appelle un cycle. Le temps total de cette opération est de 45 jours.

#### **III.4.3.1. Acclimatation des boues à la tétracycline**

Un mélange initial de : 5 mL de TC à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , 12.5 mL de solution de minéraux, 1.25 mL de solution de traces, 1 mL de solution de glucose à 2.5 g et une quantité d'eau distillée, est mis dans le réacteur. Le pH est ajusté à  $7 \pm 0.2$  avant d'ajouter 82.5 mL de suspension de boues. Le volume total est ajusté avec de l'eau distillée à 250 mL.

Au bout de chaque 2 jours de réaction, on laisse décanter le contenu du réacteur. Une quantité du surnageant est écartée et remplacée par la même du milieu frais de concentration égale ou supérieure à la concentration précédente, selon que l'on soit ou non dans un même cycle.

Un cycle comprend deux opérations « réaction-décantation-remplacement » d'un volume de surnageant par un milieu frais. Il est de 4 jours en tout.

Dans ce travail, Les cycles d'acclimatation sont appliqués à des concentrations de TC supérieures à  $14 \text{ mg L}^{-1}$  (en considérant que la tétracycline devient toxique à partir de  $18 \text{ mg L}^{-1}$ ).

#### **III.4.3.2. Acclimatation des boues à la tétracycline oxydée sur feutre de carbone à 1 V/ECS**

Le même protocole d'acclimatation à la tétracycline a été suivi pour la tétracycline oxydée mais les cycles sont appliqués à partir des valeurs de COT élevées, car nous avons considéré qu'elle été moins toxique que la tétracycline pure (voir rapports  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$ ). Ainsi, des volumes croissants de solution de TC oxydée ont remplacé les mêmes volumes en surnageant écarté.

La concentration initiale de la TC pure qui a subi l'oxydation étant de  $100 \text{ mL g}^{-1}$ .

Des prises de mesure de pH et de densité optique sont faites immédiatement après réajustement du volume à 250 mL car celui-ci diminue au bout de 2 jours. On laisse ensuite décanter puis on écarte la quantité de surnageant nécessaire. Une quantité suffisante du surnageant écarté est alors filtrée et conservée pour subir les autres analyses.

Le pH, diminuant après chaque temps de réaction, est réajusté à  $7 \pm 0.2$  après chaque ajout de milieu frais.

---

# Chapitre IV.- Techniques analytiques

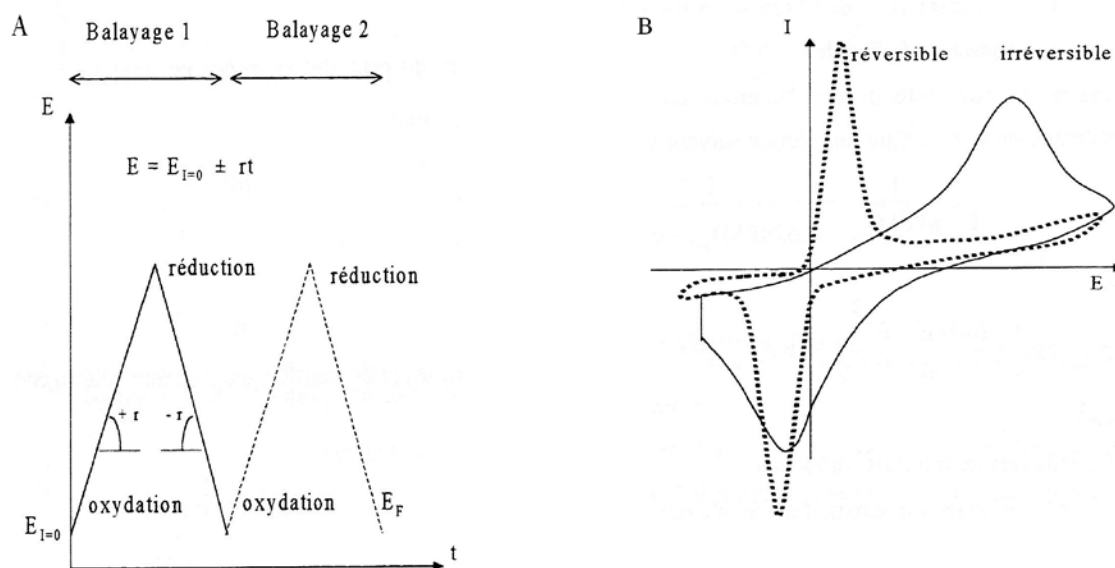
## IV.1. Etude du comportement électrochimique des molécules cibles par voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est une technique électrochimique qui consiste à imposer une rampe linéaire en potentiel en fonction du temps et à suivre l'évolution de l'intensité en fonction du potentiel au cours du temps avec inversion du sens de balayage du potentiel (on peut travailler en oxydation puis réduction et vice-versa). Le tracé de courbes intensité-potential permet ainsi de connaître le comportement électrochimique d'une espèce suivant le matériau d'électrode et le milieu.

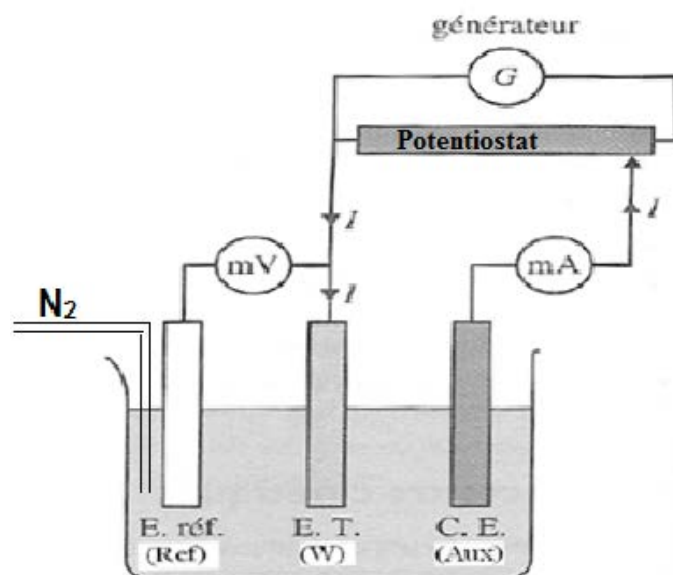
### - Principe de la voltammétrie cyclique

La voltammétrie ou voltampérométrie cyclique consiste à faire balayer le potentiel d'une façon cyclique, c'est-à-dire le balayage se fait vers les potentiels anodiques en réalisant une oxydation, puis on inverse le sens pour réaliser une réduction (Grosser, 1993).

On peut travailler en oxydation puis en réduction et vice-versa. La détermination expérimentale de la relation entre le courant et le potentiel d'électrode se traduit par l'obtention des figures appelées voltamogrammes qui permettent de connaître le comportement électrochimique d'une espèce chimique sur un matériau d'électrode (figure 9B).



**Figure 9 :** Variation du potentiel de l'électrode de travail en fonction de l'électrode de référence - A.  
Allure des voltamogrammes - B



**Figure 10 :** Montage à trois électrodes

### Dispositif

Pour mesurer l'intensité en fonction du potentiel, un montage à trois électrodes est utilisé (Figure 9). Il comprend :

- Une électrode de travail sur laquelle on examine les différents processus électrochimiques à explorer,
- une électrode auxiliaire, ou contre-électrode, généralement en platine. L'intensité du courant se mesure entre l'électrode de travail et l'électrode auxiliaire,
- une électrode de référence (ici une électrode au calomel saturée, ECS). C'est une électrode qui possède un potentiel constant et connu à une température donnée, ce qui permet de contrôler le potentiel de l'électrode de travail.

Ce montage est relié à un potentiostat (*e*-daq relié à 1 convertisseur *e*-corder 401).

La solution n'est pas agitée et la vitesse de balayage est de 100 mV/s, ce qui permet de travailler en régime transitoire, sur la fraction de matière située sur l'électrode et à son voisinage.

L'électrolyte support est présent en large excès devant les espèces électroactives (qui se réduisent ou s'oxydent à la surface de l'électrode) de façon à négliger le phénomène de migration pour favoriser le contrôle diffusionnel des réactions électrochimiques.

Afin d'éliminer l'oxygène dissous, on fait barboter un gaz inerte (de l'azote), dans la solution pendant quelques minutes avant de procéder à l'analyse. L'oxygène dissous peut se réduire à la surface de l'électrode et sa réduction pourrait masquer celle des composés étudiés.

#### IV.2. Quantification des composés cibles par UPLC-UV

L'évolution de la dégradation des composés étudiés a été analysée par Chromatographie Liquide à Ultra Haute Pression (UPLC). Les échantillons sont filtrés avant l'analyse par des filtres en fibre de verre 0.2  $\mu\text{m}$ . (Mini Sart GF préfiltre verre).

Le système est composé d'une pompe à gradient Waters Acquity UPLC<sup>®</sup> H-Class, d'une colonne C<sub>18</sub> BEH (Bridged Ethylene Hybrid), 1.7 $\mu\text{m}$  (2.1 x 50mm), d'un détecteur UV PDA (photo diode) permettant une analyse de 190 à 800 nm.

La méthode d'analyse a été développée au laboratoire. Une élution en mode gradient (Tableaux 8 & 9) se fait par une solution d'acide formique 0.1 dans de l'eau ultra-pure (voie A) et de l'acétonitrile (voie B). La quantification s'effectue au maximum d'absorption pour chacun des composés. L'éluant utilisé, la longueur d'onde de détection ( $\lambda$ ) et le temps de rétention  $t_r$  sont indiqués dans le tableau 7.

Le volume injecté est 0.5  $\mu\text{L}$ , le débit d'élution est de 0.5  $\text{mL min}^{-1}$ . La température de la colonne est fixée à 45°C.

**Tableau 7 :** Conditions UPLC pour l'analyse des composés cibles.

Composés	Eluant	$\lambda$ (nm)	$t_r$ (min)
- Tétracycline	Gradient *	271	1.615
- Tylosine	Gradient *	285	2.88

**Tableau 8 :** Gradient d'élution pour la tétracycline

Temps (min)	Voie A : Acide formique 0.1	Voie B : Acétonitrile
0-1	90	10
1-4.5	2	98
4.5-5	2	98
5-5.5	90	10

**Tableau 9 : Gradient d'élution pour la tylosine**

Temps (min)	Voie A : Acide formique 0.1	Voie B : Méthanol
0-3	90	10
3-3.5	0 (linéairement)	100
3.5-4	0	100
4-4.5	90 (linéairement)	10
4.5-5	90	10

### **IV.3. Analyse des sous produits d'électrolyse par LC-MS/MS**

L'analyse des sous-produits d'électrolyse nécessite une préparation des échantillons dans le but de concentrer les sous-produits de l'électrolyse et de les isoler de la phase aqueuse qui contient les sels électrolytes.

#### **IV.3.1. Extraction-Concentration des sous-produits sur phase solide**

##### **Matériels**

- Des cartouches d'extraction HLB (6 cc Oasis 150 mg, Waters).
- Un dispositif de vide de 16 positions (Waters, Milford, MA, Etats-Unis).
- Un système d'évaporation de N-Evap (Organomation, Berlin, MA, Etats-Unis).

##### **Mode opératoire**

Les cartouches d'extraction ont été placées dans le dispositif de vide de 16 positions (Waters, Milford, MA, Etats-Unis). Elles ont été conditionnées avec 5 mL d'un mélange acétonitrile/dichlorométhane (1:1, v/v), ce mélange hydrophobe a alors été lavé avec 3 mL de méthanol puis 3 mL d'eau ultra pure. Un échantillon de 100 mL, de pH ajusté à 2 avec de l'acide sulfurique, traverse la cartouche sous un vide de 40 psi, à un débit d'approximativement 2 mL min<sup>-1</sup>.

La phase adsorbante a, par la suite été rincée avec 9 mL d'eau ultrapure acidifiée à pH 2. Les cartouches ont été séchées sous jet d'azote, pendant quelques minutes. Les sous-produits d'électrolyse ont été élués avec 1 mL d'acétonitrile et 5 mL de méthanol. Les extraits ont été évaporés jusqu'à volume résiduel d'approximativement 0,1 mL à 60°C dans le système d'évaporation. L'échantillon évaporé a été reconstitué dans 1 mL de méthanol (1:1, v/v).

#### IV.3.1.1 Analyse par LC-MS/MS

Les essais d'identification des sous produits de l'électrolyse ont été effectués par LC-MS-MS sur un système comprenant les éléments suivants :

- une pompe binaire (Acquity UPLC Waters) capable de délivrer de faibles débits et de résister aux très hautes pressions (15000 psi),
- un passeur d'échantillons Acquity UPLC réglé à une température de 5°C et un volume d'injection de 5 µL,
- un four pour colonnes chromatographiques Acquity UPLC réglé à une température de 45°C et équipé d'une colonne C18 BEH Acquity UPLC de Waters (100 mm × 2,1 mm i.d., 1,7 µm),
- un spectromètre de masse à triple-quadripôle Quattro Premier de Micromass ((Palo Alto, CA, U.K.) équipé d'une source d'ionisation electrospray (ESI) est connecté à l'UPLC.

Les débits de gaz de cône, de nébulisation et de désolvation étaient de 75 L.h<sup>-1</sup>, 75 L.h<sup>-1</sup> et 750 L.h<sup>-1</sup>, respectivement. La température de la source et du gaz de désolvation étaient fixées à 120 et 350°C, respectivement. L'azote utilisé pour les gaz de cône, de nébulisation et de désolvation était fourni par un générateur d'azote haute pureté, le Peak Scientific NM30LA (Peak Scientific, Inchinnan, Royaume Uni). L'argon de haute pureté (99,99%) a été fourni par Air Liquide (Paris, France). Le débit du gaz de collision était fixé à 0,25 mL min<sup>-1</sup> pour une pression dans la cellule de collision de 4,2 10<sup>-3</sup> mbar. La tension du capillaire était fixée à 2 000 V. La tension de cône est variable de 20 à 60 V, les transitions choisies pour la détection en mode Multiple Reaction Monitoring (MRM) et l'énergie de collision ont été optimisées. Le contrôle du chromatographe et du spectromètre de masse était effectué par le logiciel Mass Lynx software Micromass MassLynx 4.1 et les données acquises étaient traitées par le programme Mass Lynx software Micromass (Palo Alto, CA, U.K.)

Avant leur injection, les échantillons sont filtrés au moyen de filtres de porosité 0.2 µm (Iso-Disc™, N-4-4, Nylon, 4 mm, Supelco, Bellefonte, PA, United States).

Les analyses sont effectuées en modes d'ionisation positive.

Une élution en mode gradient se fait par une solution d'Acétonitrile à 1 et 99% d'eau ultra pure (solvant A) et une solution d'acide formique à 0.1 et 99 d'Acétonitrile (solvant B).

Le débit est de 0.4 mL min<sup>-1</sup>, la température de la colonne est de 45°C et le volume d'injection est de 5 µL.

#### **IV.4. Analyse des ions nitrites et nitrates**

Les ions recherchés (Nitrates, Nitrites et ion ammonium) sont analysés par Chromatographie Ionique DIONEX DX-120. La colonne utilisée est une colonne DIONEX AS19 (4 × 250mm) à exclusion d'ion. L'éluant employé à base d'hydroxyde de potassium est préparé par électrolyse d'une solution concentrée d'hydroxyde de potassium, dans un générateur d'éluant, alimenté avec de l'eau ultra-pure à un débit de 1 mL min<sup>-1</sup>. La détection se fait par conductimétrie, après passage sur un auto-supprimeur d'ion chimique SRS.

#### **IV.5. Analyse du carbone organique total COT et de l'azote**

##### **- Principe**

Pour l'analyse du carbone organique total (COT), l'échantillon contenant des composés carbonylés est introduit dans un tube chauffé à 680°C qui contient un catalyseur agissant comme oxydant. Les composés de combustion et de dégradation sont sous forme de CO<sub>2</sub>, qui est analysé par détection infrarouge et quantifié par comparaison à une courbe d'étalonnage. Le carbone organique dissous (COD) et le carbone organique total (COT) réfèrent au carbone organique non volatil, qui est mesuré en acidifiant l'échantillon, au préalable, à l'aide de l'acide chlorhydrique 1 N et en y faisant barboter de l'air de qualité ultrapure.

L'azote dissous des composés subit une combustion et converti en NO qui, mélangé avec de l'ozone, émet par chimiluminescence. Sa détection est assurée par un photomultiplicateur,  $\lambda = 620$  nm.

##### **- Appareillage**

Le carbone organique et l'azote totaux sont mesurés au moyen de :

- un analyseur Shimadzu (TOC-V<sub>CPH</sub> TOC-V<sub>CPN</sub>/TOC-V<sub>WP</sub>)
- un Échantillonneur de marque Shimadzu, modèle ASI-5000-A
- un Générateur d'air, de marque Parker Balston, modèle TOC-625
- un Système informatique

#### **IV.6. Mesure de la DCO**

##### **- Principe (Ayrat, 2009)**

La demande chimique en oxygène (DCO) correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques et minérales par les oxydants chimiques forts. Cette méthode est souvent utilisée pour mesurer le niveau global de contamination organique des eaux résiduaires. Elle est exprimée en mg d'oxygène par litre d'échantillon. La DCO se fait

essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) dans une solution d'acide sulfurique, en présence d'ions  $Ag^+$  comme catalyseurs d'oxydation et d'ions  $Hg^{2+}$  permettant de complexer les ions chlorure, pour éviter que ces derniers perturbent la mesure. Dans ces conditions 95 à 97% des composés organiques sont oxydés.

Plus il y a de substances oxydables dans un échantillon, plus on utilise de dichromate, le dichromate de potassium étant présent en excès. La valeur de la DCO, exprimée en  $mg\ L^{-1}$  d'oxygène, est équivalente à la quantité de dichromate consommée par les composés.

Cette technique, basée sur l'oxydation totale de la matière organique, permet d'oxyder un plus grand nombre de substances organiques qu'avec des bactéries. C'est pourquoi, la DCO est toujours plus grande que la demande biologique en oxygène (DBO) qui ne correspond qu'à la quantité de matière biodégradable.

### **Dispositifs et réactifs**

- Un bloc chauffant à 12 postes.
- Spectrophotomètre UV/visible
- Un test (kit) Nanocolor® CSB 40 et 160 de Macherey-Nagel (Düren, Germany).

### **Mode opératoire**

Un volume de 2 mL d'échantillon, préalablement dilué ou non, est ajouté à chaque tube de DCO. Une fois refermé, le tube est retourné plusieurs fois pour mélanger son contenu, puis placé dans le bloc chauffant à  $148^\circ C$  pendant 2 heures. On laisse refroidir environ 1 heure et on détermine, ensuite, la quantité de  $Cr^{3+}$  formée, par analyse spectrophotométrique à  $\lambda = 620\text{ nm}$ . Le spectrophotomètre est calibré pour donner directement la valeur de la DCO en  $mg\ d'O_2.L^{-1}$ .

### **IV.7. Mesure de l'absorbance et du pH**

La concentration des suspensions de boues est proportionnelle à leur absorbance UV ( $\lambda = 600\text{ nm}$ ). Ces mesures sont réalisées grâce à un spectrophotomètre (Thermospectronic helios) dans des cuves en verre de 1 cm de longueur. Cette mesure permet de suivre de manière indirecte la croissance bactérienne. La mesure du pH est effectuée à l'aide d'un pH mètre (HANNA - pH 211- Microprocessor).

#### IV.8. Test Microtox

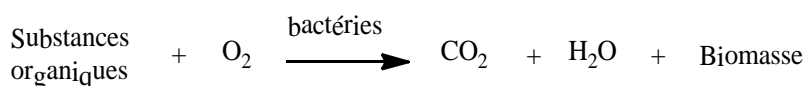
La toxicité des molécules cibles a été déterminée par des tests Microtox. Le principe est basé sur la mesure de la diminution de l'intensité lumineuse mesurée à 490 nm des bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* après leur mise en contact avec un échantillon. Cette mesure permet de quantifier le potentiel toxique d'un produit ou d'un effluent, qui est proportionnel au pourcentage d'inhibition de la luminescence initiale.

Les résultats de toxicité sont exprimés sous forme d' $E_C 50$ , qui correspond au pourcentage de la concentration de substrat qui inhibe 50% des bactéries. Plus le pourcentage de concentration trouvé est faible, plus l'effluent est toxique. Des essais sur du dichromate de potassium ( $K_2Cr_2O_7$ ) ont été effectués pour vérifier la validité du protocole.

#### IV.9. Mesure de la DBO<sub>5</sub>

##### Principe

La DBO<sub>5</sub>, Demande biochimique en Oxygène, est une expression de la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans un échantillon d'eau usée. La mesure de la DBO<sub>5</sub> est utilisée comme base pour la détection de matière organique biodégradable dans l'eau. Lorsqu'une solution est faiblement ou pas biodégradable, sa demande en oxygène ne varie pas, ou atteint une valeur qui relativement faible. Dans notre cas, la DBO repose sur le principe de la méthode respirométrique. Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation et de température constantes (20°C). Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par une pastille d'hydroxyde de potassium contenu dans le réservoir de la bouteille. L'oxygène étant consommé par les bactéries et le CO<sub>2</sub> produit absorbé par KOH, il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommé. Lors de nos expériences les mesures ont été effectuées sous 5 jours et les bactéries utilisées proviennent des boues activées.



## Mesure de la DBO<sub>5</sub> (PNE, 1978) :

### Dispositif

- un appareil Oxitop IS6 (WTW, Alès, France) constitué de 6 flacons.
- étuve thermostatée.

### Protocole

- Solution de bactéries

Des boues activées de station d'épuration sont utilisées. Avant leur utilisation comme inoculum, elles subissent les mêmes étapes de préparation que celle des boues destinées au traitement biologique. La concentration est de 0.5 g L<sup>-1</sup>. La concentration en boue est exprimée, en masse de boue séchée (voir protocole du traitement biologique au chap.III).

- Préparation de la solution tampon (St) : (Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 6.80 g L<sup>-1</sup> ; KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 2.80 g L<sup>-1</sup>)
- Préparation de la solution témoin d'acide glutamique (AG) et de glucose (G) :
- Peser : 150 mg de glucose, 150 mg d'acide glutamique
- Mettre le tout dans une fiole jaugée de 100 mL.
- Compléter à l'eau distillée.

On obtient des concentrations de 1500 mg L<sup>-1</sup> en glucose et acide glutamique. Dans le protocole, cette solution témoin a une DBO<sub>5</sub> d'environ 200 ppm, ce qui permet de se placer dans la gamme [0 - 400 ppm].

Dans cette gamme, la composition du milieu est donnée au Tableau 10.

Le volume total est de 164 mL. On a besoin de 142 mL de solution AG+G à 150 mg.L<sup>-1</sup> (les valeurs de DBO<sub>5</sub> obtenues seront multipliées par 10). Il nous faut donc 14.2 mL de la solution à 1500 mg/l pour avoir la concentration voulue.

On prélève donc 14.2 mL de (AG+G) + 128 mL d'eau distillée.

Pour cette gamme le volume total de la solution est de 164 mL.

### Préparation de la solution à analyser

Les gammes les plus utilisées sont la gamme [0-40] et [0-400 ppm].

Pour situer la gamme dans laquelle on se trouve, il faut connaître la valeur théorique expérimentale de la DCO car :

$$DBO_5 = \frac{DCO}{1.46}$$

- Pour la gamme [0-400 ppm], le volume de la prise d'essai sera, comme pour la solution témoin, c'est-à-dire 142 mL.
- Pour la gamme de [0-40 ppm], la composition du milieu est donnée dans le Tableau 10 :
- Le volume total de 432 mL.
- Les échantillons à analyser sont dupliqués afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

### Mode opératoire

Pendant que la solution de bactéries est en préparation (agitation + ½ h de repos), préparer les flacons en ne mettant que les solutions nutritives et la prise d'essais suivant la gamme concernée (échantillon à analyser et témoin (AG+G)).

Une fois les flacons prêts, le pH est ajusté à  $7 \pm 0.2$ . Lorsque tous les pH sont ajustés, on ajoute le volume de solution tampon (4ml pour [0-40 ppm] ou 1.25 mL pour [0-400 ppm]).

### Préparation du flacon blanc

On ajuste le pH de ce mélange comportant les bactéries plus la solution nutritive. On ajoute ensuite 4 mL de solution tampon.

**Tableau 10 :** Composition du milieu de culture en fonction de la gamme de DBO<sub>5</sub> et du blanc

Gamme	[0 – 40]	[0 – 400]	Blanc
- MgSO <sub>4</sub> (µL)	800	250	762
- CaCl <sub>2</sub> (µL)	800	250	762
- FeCl <sub>3</sub> (µL)	800	250	762
- NH <sub>4</sub> Cl (µL)	800	250	762
Echantillon (mL)	375	142	-
Solution Tampon (mL)	4	1.25	-
Solution bactéries (mL)	50	20	432

En dernier, on ajoute le volume de solution de bactéries (selon la gamme) dans les autres flacons.

Tous les flacons sont prêts.

- Fixer les capuchons en plastique

- Introduire 2 granules de KOH (pour absorber le CO<sub>2</sub> formé au cours de la respiration bactérienne)
- Visser les bouchons Oxytop
- Appuyer sur S et M simultanément
- Placer l'ensemble sous agitation à l'étuve à 20°C.

Lire ensuite les valeurs (1 jour, 2 jours etc.).

Pour la gamme 0-400 ppm, multiplier par un facteur 10 les valeurs obtenues.

## **Conclusion**

Les méthodes et matériels décrits, dans cette partie ont été employés lors du travail expérimental de cette étude.

# **Troisième partie :**

## **Resultats et discussion**

# Chapitre I.- Etude analytique du comportement électrochimique des molécules cibles par voltammétrie cyclique

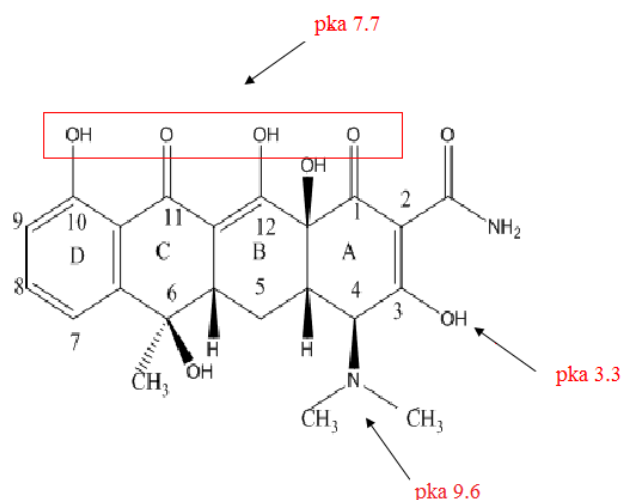
Afin de vérifier la faisabilité d'un traitement électrochimique, l'électroactivité de la tétracycline et de la tylosine, a été étudiée avec deux électrodes de travail différentes : le carbone vitreux et le nickel, en utilisant des électrolytes support différents. Il est à noter qu'un pH neutre permet d'utiliser directement la solution électrolysée comme milieu de croissance, pour des expériences de biodégradation ultérieures, puisqu'une étape supplémentaire de neutralisation sera évitée.

Le carbone est bon conducteur, a une bonne prédisposition d'oxyder la matière organique à bas potentiels, sûr de point de vue environnemental et sa remarquable performance en réduction a été démontrée (Sires *et al.*, 2007 ; Oturan *et al.*, 2008 ; Ozcan *et al.*, 2009).

Le nickel est connu pour son effet catalytique, en plus de sa bonne conduction et de sa stabilité. Les deux matériaux peuvent constituer de bonnes électrodes pour l'électrolyse en percolation. En effet, la forme fibreuse (feutre) du carbone lui conférant une grande surface en un volume réduit ainsi que sa structure poreuse sont très avantageuses pour une électrolyse en percolation. D'autre part, le nickel qui a la propriété de bien se déposer sur le feutre de carbone, constituera une électrode ayant les mêmes avantages que le feutre de carbone en plus de son effet catalytique.

## I.1 Cas de la tétracycline

Présentation de la molécule



**Figure 11** : Structure de la tétracycline

## Nomenclature

2-Naphthacénocarboxamide, 4-(diméthylamino)-1,4,4a,5,5a,6,11,12a-octahydro-3,6,10,12,12a-pentahydroxy-6-méthyl-1,11-dioxo-, [4S-(4a,4aa,5aa,6b,12aa)]-

La tétracycline est un composé amphotère à prédominance basique. Elle est caractérisée par trois pKa (Thiele-Bruhn, 2003) (fig.11). La molécule est hydrosoluble et non volatile.

Chimiquement, la tétracycline peut rester stable dans les milieux acides, mais non dans les milieux alcalins. Elle est photosensible (Toriniainen *et al.*, 1996). la tétracycline est sensibles à l'hydrolyse et aux réactions d'oxydation (Halling-Sørensen *et al.*, 2002a). D'autre part, elles ont une certaine stabilité à travers une large gamme de températures (Budavary, 1996).

La molécule de tétracycline est caractérisée par une abondance de fonctions oxygénées et un système de doubles liaisons conjuguées. Elle possède des carbones asymétriques qui lui confèrent une action sur la lumière polarisée.

### I.1.1 Tétracycline sur carbone vitreux en milieu neutre

L'électroactivité de la tétracycline à  $1\text{g L}^{-1}$  a été étudiée dans une solution neutre de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M) par voltammétrie cyclique sur une électrode de carbone vitreux. Les voltamogrammes enregistrés (fig. 12) indiquent que la tétracycline peut-être oxydée ou réduite.

#### Oxydation

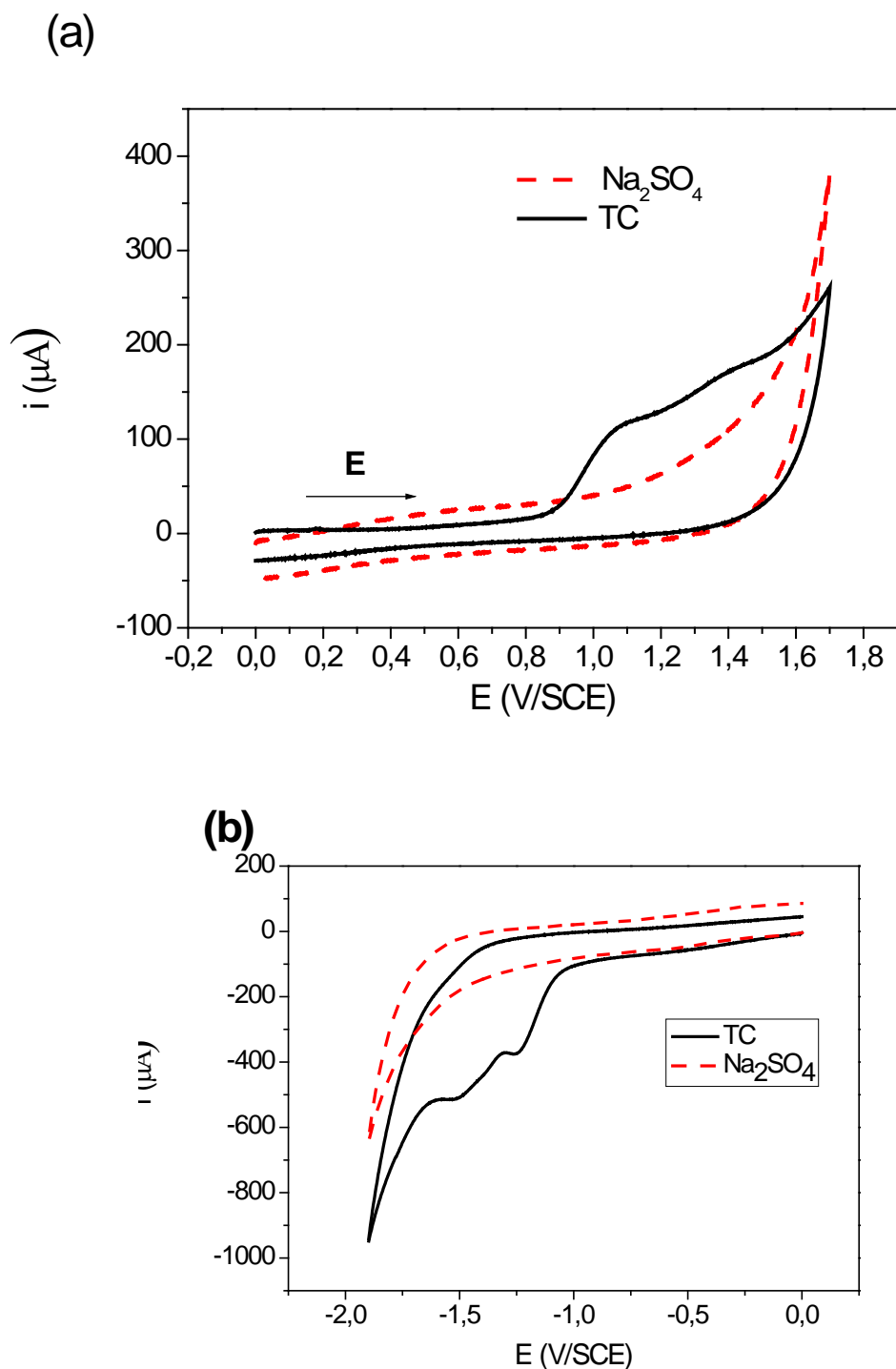
Deux pics irréversibles à 1.1 et 1.4 V/ECS ont été enregistrés durant le balayage anodique (Figure 12 a), indiquant l'électroactivité de la tétracycline à partir d'une valeur de potentiel de 1 V/ECS. Ce résultat est en accord avec les travaux effectués par Vega *et al.*,(2007). D'après la littérature, l'oxydation électrochimique des tétracyclines se produit au niveau du groupe phénol en position 10 et du groupe diméthylamine en position 4 (Kazemifard et Moore, 1997).

#### Réduction

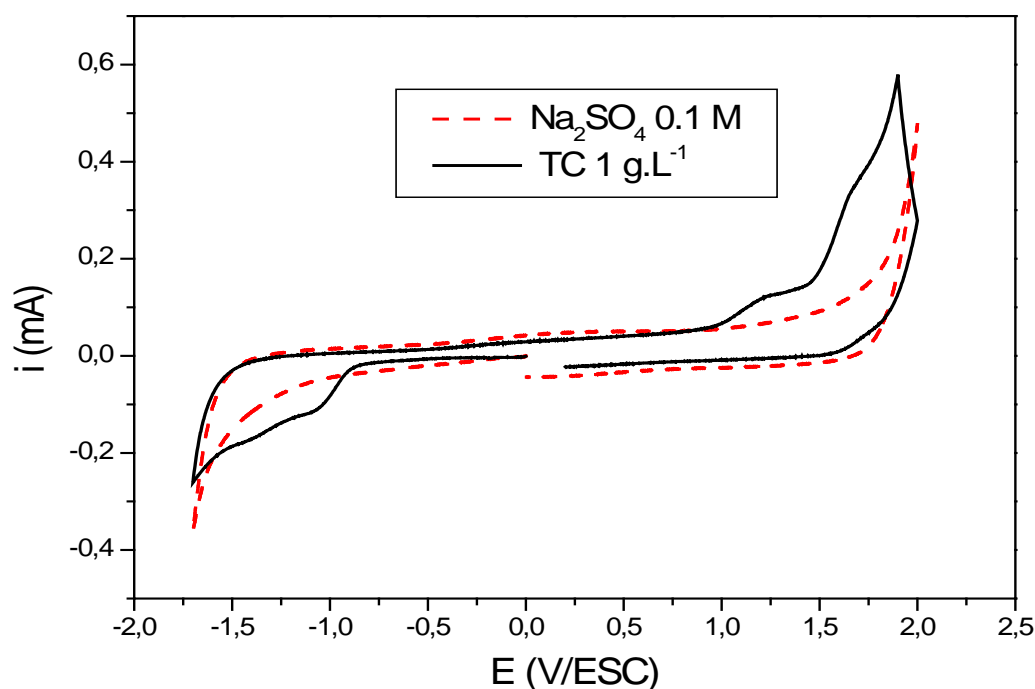
La figure (12 b) montre le comportement électrochimique de la tétracycline en réduction. Deux vagues ont été enregistrées à - 1.2 et à - 1.5 V/SCE.

Le balayage retour en oxydation indique que les produits de réduction sont capables de s'oxyder (Figure 12). En effet, des signaux à 1.4 et 1.6 V/SCE sont observés sur la courbe intensité-potentiel.

L'oxydation et la réduction peuvent être menées en milieu neutre sur électrode de carbone. Ces résultats permettent de conclure sur la faisabilité d'un prétraitement électrochimique.



**Figure 12** : Courbes « courant-potentiel » de la tétracycline ( $2.25 \cdot 10^{-3}$  M) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M), obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ), avec une électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de  $T = 298 \text{ K}$  : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction



**Figure 13 :** Courbes « courant-potentiel » de la tétracycline ( $2.25.10^{-3}$  M) dans une solution de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (0.1 M), obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV.s}^{-1}$ ), avec une électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de  $T = 298 \text{ K}$

Le balayage retour en oxydation indique que les produits de réduction sont capables de s'oxyder (fig.13). En effet, des signaux à 1.4 et 1.6 V/SCE sont observés sur la courbe intensité-potentiel.

L'oxydation, la réduction et la combinaison réduction-oxydation de la tétracycline peuvent être menées en milieu neutre sur électrode de carbone. Ces résultats permettent de conclure sur la faisabilité d'un prétraitement électrochimique.

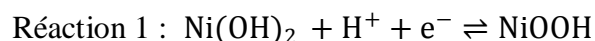
### I.1.2 Tétracycline sur électrode de nickel

L'oxydation et la réduction de la tétracycline ont été étudiées avec une électrode de nickel dans différents milieux.

#### Oxydation

L'analyse électrochimique a été réalisée avec des solutions en tétracycline de concentration égale à  $0,1 \text{ g L}^{-1}$ , ce qui correspond à  $2.10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$

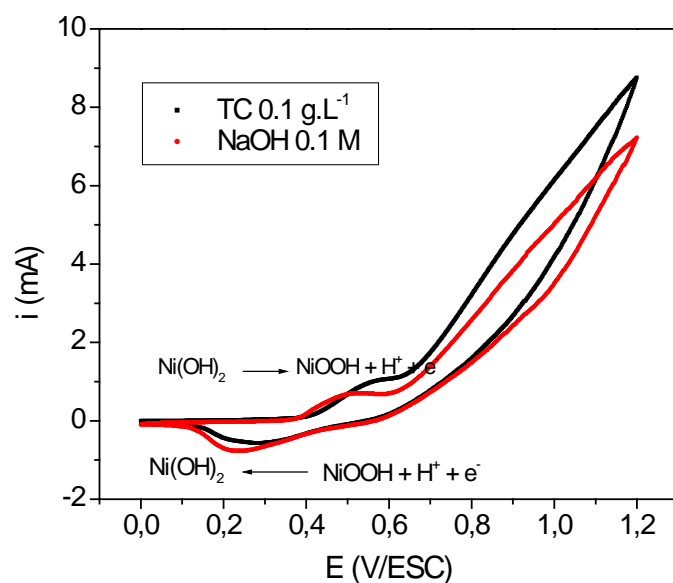
En milieu alcalin (NaOH 0,1 M), le nickel possède de fortes propriétés électrocatalytiques vis-à-vis de l'oxydation des alcools (Fleischmann *et al.*, 1971 et 1972 ; Vértes and Horányi, 1974) . Ce comportement est dû à la formation à haut potentiel du système électrochimique NiOOH (oxyhydroxyde) / Ni(OH)<sub>2</sub> (hydroxyde) (réaction 1) qui se situe entre 0,1 et 0,6 V/ECS, (fig. 14, courbe rouge).



La formation des oxyhydroxydes de nickel favorise l'adsorption des molécules organiques à la surface de l'électrode entraînant aussitôt leur oxydation. En fait, l'alcool récupère au moins un oxygène, il y a oxydation qui peut conduire jusqu'à l'acide et, parfois, jusqu'à la formation de CO<sub>2</sub>. Lorsque la molécule oxydée libère le site d'adsorption, le nickel se retrouve en degré d'oxydation inférieur (puisqu'il a perdu O ou OH) et grâce à l'eau, est aussitôt oxydé électrochimiquement pour redonner NiOOH, puis une nouvelle molécule d'alcool vient s'adsorber et le même processus se répète. L'augmentation du courant traduit, donc, la régénération de NiOOH, ce qui est lié avec la cinétique du système, et laisse penser que la réaction limitante est la diffusion de la molécule, du fait de sa faible concentration. Avec la tétracycline, ce phénomène apparaît légèrement pendant l'analyse (fig. 13- courbe noir), ce qui se traduit par une petite augmentation de l'intensité du courant au delà de 0,4 V/ECS. Ceci est dû à la faible concentration de la tétracycline (2,4.10<sup>-4</sup> mol L<sup>-1</sup>) et, sans doute, à un faible coefficient de diffusion dû au volume de la molécule. Néanmoins, l'oxydation de la tétracycline sur électrode de nickel est vérifiée par un décalage d'environ 100 mV (0,45 à 0,55V/ECS) du pic d'oxydation des hydroxydes de nickel (Ni(OH)<sub>2</sub>), accompagné d'une augmentation de l'intensité du courant, ce qui confirme la régénération des polyhydroxydes de nickel (Ni(OOH)) :



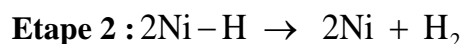
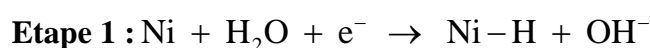
Il est intéressant d'observer que la valeur du signal en oxydation au voisinage de 0.45V/ECS, observé sur les courbes, est bien plus faible que celle obtenue avec le feutre de carbone (1V/SCE). Ceci est probablement dû à la problématique de l'orientation de la molécule à la surface de l'électrode qui, dans le cas du nickel, doit s'agencer particulièrement pour pouvoir s'adsorber. Dans ce cas, l'adsorption est la cinétique limitante. En effet, dans le cas du nickel, on a un transfert d'électron par sphère interne. La molécule se lie (par adsorption) à la surface de l'électrode ensuite, le transfert d'électrons est réalisé.



**Figure 14** : Courbes « Intensité-potential » de tétracycline  $2.25 \cdot 10^{-4}$  M dans NaOH 0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec une électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote,  $T = 298 \text{ K}$  (analyse en oxydation).

### Réduction

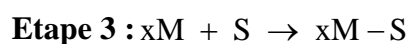
Le mécanisme de dégagement du dihydrogène sur nickel, similaire à celui du platine, met en jeu une réaction d'adsorption électrochimique de l'hydrogène (étape 1) suivi d'une réaction de formation du dihydrogène (étape 2) (Bennari *et al.*, 2006 ; Fournier *et al.*, 1999 ; Amouzegar et Savadogo, 1997 ; Dobo *et al.*, 1997) :



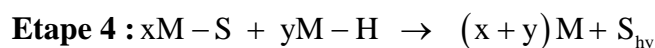
Lorsque l'étape 2 est réalisée, deux sites d'adsorption de l'hydrogène sont libérés et l'étape 1 s'exprime aussitôt. Ce mécanisme est très rapide. La couverture en hydrogène n'est pas totale, très inférieure à une monocouche et est fonction du potentiel appliqué et du pH du milieu.

La caractéristique de l'hydrogène adsorbé est d'être très réactif. Ce caractère est mis à profit pour réaliser des hydrogénations en solution de molécules organiques. Ce phénomène est connu sous le nom de : hydrogénation électrocatalytique (HEC).

La molécule organique (S) vient s'adsorber sur la surface du nickel selon l'étape 3, mais au contraire de l'hydrogène cette adsorption met en jeu plusieurs atomes métalliques.



Une fois l'adsorption réalisée, la molécule adsorbée réagit avec l'hydrogène adsorbé selon l'étape 4.



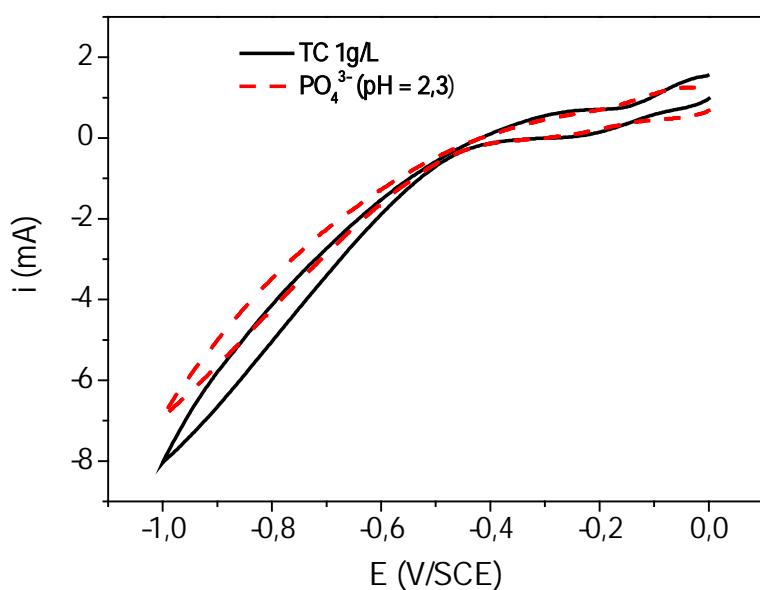
Lorsque la molécule est hydrogénée, les sites métalliques sont libérés et les réactions 2 et 3 interviennent aussitôt selon une cinétique fonction de la concentration en substrat et du potentiel imposé.

L'étape 4 conduisant à l'hydrogénation de la molécule s'adresse plus particulièrement aux fonctions suivantes : Nitro (-NO<sub>2</sub>), carbonyl (-CO-), éthylénique non conjugué (-C=C-) (Martel *et al.*, 1997 ; Santana *et al.*, 2004 ; Vilar *et al.*, 2010 ; Fuller *et al.*, 2007 ; Figueras et Coq, 2001). En fait, quelque soit la chaîne réactionnelle conduisant au dégagement de dihydrogène ou bien à l'hydrogénation d'une molécule, l'étape 1 commune aux deux processus est la seule réaction électrochimique. Il est donc pratiquement impossible de se rendre compte par l'analyse de l'existence, et par conséquent, de l'efficacité du processus d'hydrogénation électrocatalytique. Seul le résultat d'une électrolyse quantitative peut rendre compte du résultat.

Toutefois des études analytiques ont été réalisées en milieu acide, neutre et basique. Le résultat le plus probant est obtenu dans une solution tamponnée à pH = 2,3 par le système H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> à 0,25 mol L<sup>-1</sup>.

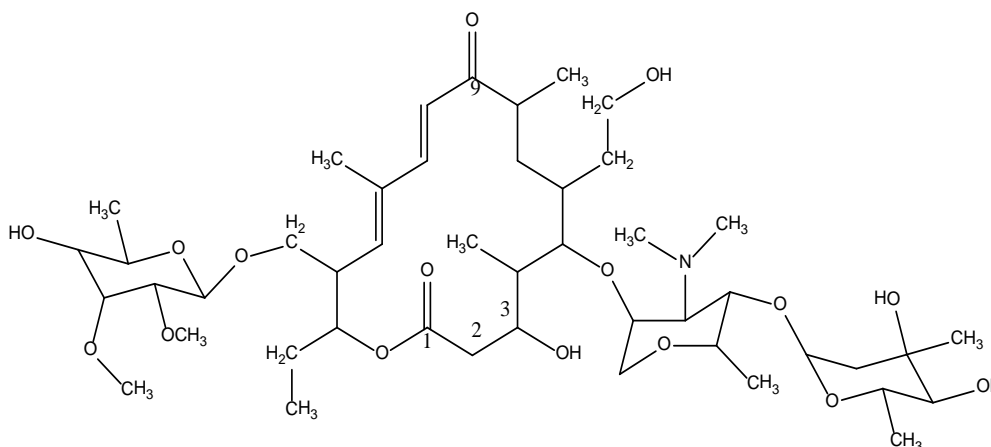
En comparant avec le résiduel, l'ajout de tétracycline provoque un déplacement du signal de réduction de l'eau vers les potentiels anodiques (figure 16).

Ce déplacement semble montrer que l'hydrogène adsorbé sur nickel (NiH) est impliqué dans un processus d'hydrogénation électrocatalytique avec la tétracycline adsorbée. Ce résultat sera confirmé par la suite par électrolyse.



**Figure 15 :** Courbes courant-potential de tétracycline  $2.25 \cdot 10^{-3}$  M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $7 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et  $T = 298 \text{ K}$  dans un tampon phosphate  $0.25 \text{ M}$ , pH 2.3 (analyse en réduction)

## I.2. Cas de la tylosine



**Figure 16:** Structure de la tylosine

**Nomenclature :**  $(2R,3R,4E,6E,9R,11R,12S,13S,14R)$  -12- {[3,6-dideoxy-4-O-(2,6-dideoxy-3-C-methyl- $\alpha$ -L-ribo-hexopyranosyl) -3- (dimethylamino)- $\beta$ -D-glucopyranosyl]oxy}-2-ethyl-14-hydroxy-5, 9,13-triméthyl-8, 16-dioxo-11-(2-oxoéthyl)oxacyclohexadeca-4,6-dien-3-yl]méthyl 6-déoxy-2,3-di-O-méthyl- $\beta$ -D-allopyranoside.

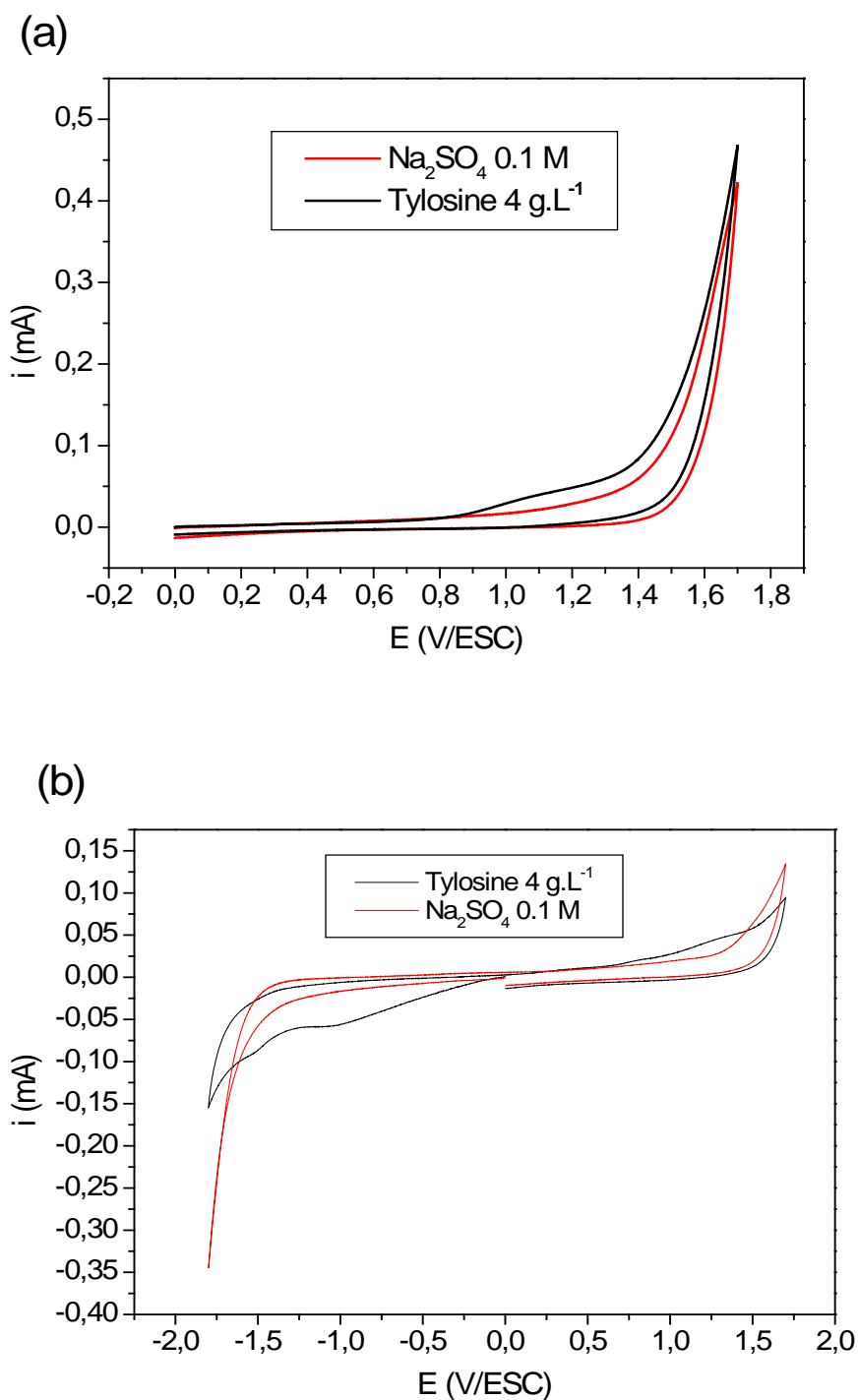
La tylosine est un macrolide à cycle lactone à 16 atomes. Elle est peu soluble dans l'eau du fait du nombre réduit d'hydroxyles et de groupements polaires de la lactone volumineuse. Sa solubilité dans l'eau est de 50 g L<sup>-1</sup> à 25°C. Elle est soluble dans les solvants organiques. Son pK<sub>a</sub> est de 7.1.

La tylosine que nous avons utilisée est sous forme de sel (tartrate de tylosine).

Les études analytiques sont réalisées avec des concentrations en tylosine égale à 4 g L<sup>-1</sup>. En dessous de cette valeur, les signaux sont très faibles et difficiles à détecter afin de pouvoir obtenir un signal détectable étant donné que être proche des valeurs réelles contenus dans les effluents. Comme pour la tétracycline les analyses électrochimiques par voltammétrie cyclique ont été réalisées sur carbone vitreux et sur nickel.

### **I.2.1 Tylosine sur carbone vitreux**

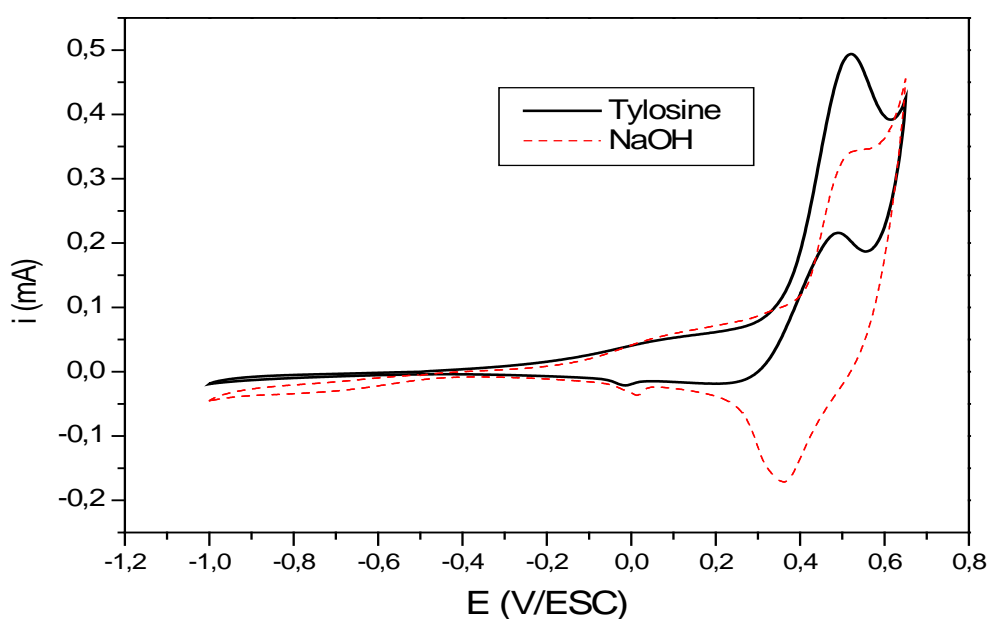
En milieu neutre, les courbes « intensité-potentiel » révèlent une faible réponse en oxydation (Figure 18 a) à partir de 900 mV. En réduction, les courbes intensité-potentiel présentent deux signaux vers -1 et -1.5 V/ECS ce qui montre que la tylosine peut se réduire sur feutre de carbone.



**Figure 17:** Courbes intensité-potential de la tylosine  $3,75 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) avec électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à une température de  $T = 298 \text{ K}$  : (a) analyse en oxydation, (b) analyse en réduction

### I.2.2. Tylosine sur nickel

En milieu basique, la tylosine présente une bonne aptitude à l'oxydation. En effet, une vague d'oxydation importante apparaît à partir de 0.4 V/ESV et coïncide avec la formation des oxyhydroxydes de nickel (NiOOH). L'aspect catalytique de ces oxydes est bien visible lors du retour du cycle voltammétrique vers les potentiels négatifs. La formation des hydroxydes de nickel est complètement masquée (Oungipat *et al.*, 1995).



**Figure 18:** Courbes courant-potential de la tylosine  $1\text{g L}^{-1}$  dans NaOH  $0.1\text{ M}$  obtenues par voltammétrie cyclique ( $100\text{ mV s}^{-1}$ ) avec une électrode de nickel ( $20\text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et  $T = 298\text{ K}$ .

### Conclusion

Les analyses électrochimiques de la tétracycline et de la tylosine révèlent des comportements différents entre une électrode de carbone vitreux et une électrode de nickel. La tétracycline dans un milieu neutre ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $0.1\text{ M}$ ), présente une aptitude à l'oxydation sur feutre de carbone. En milieu neutre, la tétracycline se réduit à  $-1.3\text{ V/ECS}$  et ses produits de réduction présentent une vague d'oxydation à partir de  $0.8\text{ V/ECS}$ , ce qui permet d'envisager une électrolyse combinant la réduction et l'oxydation.

Sur une électrode de nickel, la tétracycline réagit en oxydation pour des potentiels supérieurs à 0.3 V/ECS, en milieu basique (pH 13). Un signal de réduction a été détecté en milieu acide (pH 2.1), à partir de - 0.6 V/ECS.

La tylosine sur une électrode de carbone vitreux en milieu neutre répond en oxydation et en réduction à des potentiels supérieurs à 1 et inférieurs à - 1.2 V/ECS, respectivement.

Avec une électrode de nickel, la tylosine présente une bonne aptitude à l'oxydation en milieu basique.

Dans la suite de ce travail, nous avons choisi, parmi les essais ayant montré une bonne réactivité électrochimique, de procéder à des électrolyses en milieu neutre pour l'électrode en feutre de carbone et en milieux basique (NaOH) et acide (tampon phosphate, pH : 2.1) pour l'électrode de nickel. Nous allons, également, faire une étude de faisabilité du traitement d'effluents de tétracycline et de tylosine par un couplage « traitement électrochimique-traitement biologique » pour les solutions électrolysées sus-citées.

---

## Chapitre II.- Electrolyses

L'électroactivité de la tétracycline et de la tylosine sur électrodes de carbone et de nickel étant confirmée, nous avons réalisé différentes électrolyses à potentiel contrôlé (mode potentiostatique) et en mode continu, dans une cellule à percolation (fig. 7) avec des électrodes de travail en feutre de carbone (FC) ou en feutre de carbone revêtu de nickel (Ni/FC).

Dans un premier temps, l'influence du débit de percolation à travers la cellule, l'influence de la concentration de la solution à électrolyser et l'influence du potentiel imposé ont été étudiées.

Des analyses en voltammétrie cyclique ont été réalisées sur les solutions électrolysées, afin de suivre l'élimination du composé cible et de voir l'électroactivité ou non des sous produits de l'électrolyse.

Des analyses UPLC des électrolysats, permettant de confirmer la dégradation des molécules cibles, et de rendre compte des produits d'électrolyse, ont été réalisées.

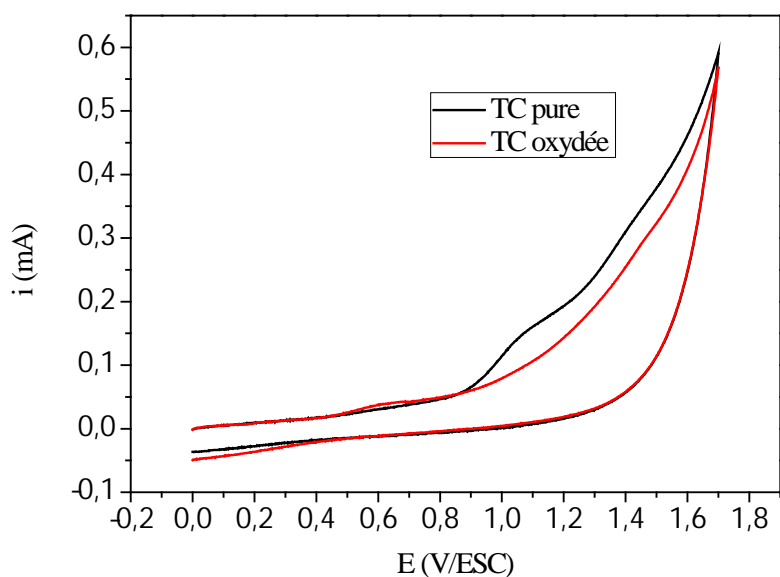
### II.1. Dégradation de la tétracycline par électrolyse

#### II.1.1. Dégradation de la tétracycline sur électrode en feutre de carbone

##### II.1.1.1. Electrolyses en oxydation

Les voltamogrammes tracés avec anode de carbone vitreux avec une solution de tétracycline mettent en évidence deux signaux en oxydation respectivement aux alentours de 1 et 1,6 V/ECS. Des électrolyses en mode potentiostatique vont être menées à ces potentiels avec la cellule de percolation.

Après un seul passage dans la cellule à percolation, la solution électrolysée au potentiel de 1 V/ECS a été analysée par voltammétrie cyclique. Le voltamogramme obtenu met en évidence la disparition des signaux en oxydation, ce qui montre la dégradation de la tétracycline (fig.19).



**Figure 19:** Courbes courant-potential de la TC  $2.25 \cdot 10^{-4}$  M dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ) sur carbone vitreux ( $S = 3.2 \times 10^{-6} \text{ m}^2$ ), sous atmosphère d'azote et température  $T = 298 \text{ K}$ , avant et après oxydation à 1 V/ECS sur feutre de carbone

#### Effet du débit de percolation et de la concentration initiale en TC

L'influence du débit de percolation à travers la cellule d'électrolyse a été examinée pour deux valeurs de la concentration en tétracycline : 1 et  $0.2 \text{ g L}^{-1}$ . Le potentiel d'oxydation est fixé à 1.6 V /ECS (Tableaux 10 et 11).

**Tableau 11 :** Influence du débit sur l'élimination de la TC à  $1 \text{ g L}^{-1}$  et 1.6 V/ECS

Débit ( $\text{mL min}^{-1}$ )	1.3	1.7	2.0	2.3	3.1	4.1
i (mA)	21	19	22	32	30	40
Taux d'élim (%)	80.1	82.2	85.5	86.8	85.3	76.5

Pour des débits dépassant les  $3 \text{ mL min}^{-1}$ , le taux d'élimination est de 76%. Le meilleur taux de dégradation est obtenu pour un débit moyen de  $2.35 \text{ mL min}^{-1}$  (86%). Ces résultats semblent logiques. En effet, lorsque le débit diminue, le temps de séjour de la solution au voisinage de l'électrode augmente et l'oxydation de la tétracycline en est favorisée. Pour les débits les plus faibles, un dégagement gazeux est observé à l'anode (le feutre de carbone) qui correspond à la formation de dioxygène provenant de l'oxydation de l'eau. Une partie du courant électrique

serait alors utilisée pour l'électrolyse de l'eau et non pour la dégradation de la tétracycline ce qui entraîne une diminution du taux de dégradation.

Au début de l'électrolyse le courant est instable. Il diminue rapidement jusqu'à ce qu'il atteigne des valeurs plus ou moins stables. Dans l'intervalle de débits [2.05 – 4.1 mL min<sup>-1</sup>], le courant croît presque linéairement avec le débit.

**Tableau 12 :** Influence du débit sur le taux d'élimination, [TC]<sub>0</sub> = 0.2 g L<sup>-1</sup> et E = 1.6 V/ECS

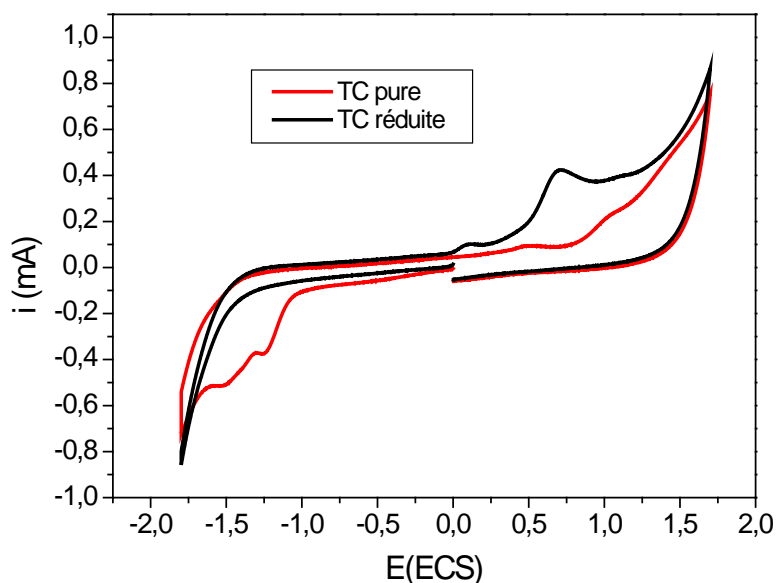
Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1.3	2.1	3.3	4.6	6.4	7.3	8.3
i (mA)	9	9	10	13	15	18	21
Taux d'élim (%)	63.7	58.2	84.7	90.7	88.0	87.5	81.0

Le taux d'élimination augmente avec le débit et atteint un maximum de 90% pour 4.65 mLmin<sup>-1</sup>, puis décroît. Au-delà de ce débit, une partie la tétracycline (concentration supérieure à 24 mgL<sup>-1</sup>) sort inchangée de la cellule, bien que le courant continue à croître. L'électrolyse de l'eau consommerait plus de courant.

En comparant les taux d'élimination obtenus pour les deux concentrations en tétracycline, 0.2 et 1 g L<sup>-1</sup>, à des débits presque égaux (Tableaux 11 et 12), il ressort qu'aux faibles débits, l'élimination est plus importante pour une grande concentration. Aux débits supérieurs à 4 mLmin<sup>-1</sup>, le taux d'élimination obtenu avec la concentration 0.2 g L<sup>-1</sup> reste élevé et supérieur à celui obtenu avec la concentration de 1 g L<sup>-1</sup>.

### II.1.1.2. Electrolyses en réduction

Comme la figure 26 le montre, le signal de réduction, initialement présent sur le voltammogramme de la tétracycline, a complètement disparu après électrolyse à - 1.3 V/ECS. Cela suppose qu'une grande partie de la tétracycline a été transformée. Il apparaît également, que les produits de réduction présentent une bonne aptitude à l'oxydation, puisqu'un signal d'oxydation important apparaît au-delà de 0.8 V/ECS. Ce résultat pourrait s'avérer utile dans le cas où l'oxydation ne conduit pas à des sous-produits biodégradables. Envisager de combiner réduction et oxydation aux potentiels -1.3 V/ECS pour la réduction, et à des potentiels supérieurs à 1 V/ECS pour l'oxydation pourrait constituer une voie de prétraitement. La réduction est menée à pH acide.



**Figure 20:** Courbes courant-potential de la tétracycline  $2.25 \cdot 10^{-3}$  M dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.1 M réduite en cellule à -1.3 V obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) avec électrode de carbone vitreux ( $S = 3.2 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2$ )

### Effet du débit

Comme en oxydation, la réduction de la tétracycline est d'autant plus efficace que le débit de percolation est faible. Le taux d'élimination est presque constant dans l'intervalle 1.21 - 5 mL  $\text{min}^{-1}$  (Tableau 12). Nous avons choisi un potentiel de réduction de -1.3 V/ECS, car ce potentiel est situé entre les deux pics de réduction apparus dans la courbe intensité- courant (fig.12).

**Tableau 13 :** Effet du débit sur l'élimination de la TC  $1 \text{ g L}^{-1}$  par réduction à -1.3 V/ECS

Débit ( $\text{mL min}^{-1}$ )	1.2	2.4	3.4	4.8	6.2
i (mA)	12	21	30	40	40
Taux d'élim (%)	94.8	93.2	93.9	94.3	91.2

Le taux d'élimination diminue quand le débit augmente. Le courant augmente sans que l'élimination ne s'améliore, ce qui pourrait être attribué à un dégagement d'hydrogène plus important aux débits plus élevés. En réduction, il est donc préférable de travailler à de faibles débits.

### Conclusion

Pour toutes les valeurs de débit et de concentration initiales étudiées en oxydation et en réduction, une fraction importante de tétracycline non dégradée subsiste.

En effet, à la valeur du taux d'élimination la plus élevée (94.8%), obtenue en réduction, au débit de 1.2 mL min<sup>-1</sup> et à la concentration de 1 g.L<sup>-1</sup>(tableau 13), correspond à un résiduel en tétracycline de 52 mg L<sup>-1</sup> et en oxydation, le meilleur taux d'élimination est de 90.7% obtenu pour le débit de 4.6 mL min<sup>-1</sup>et à la concentration de 0.2 g.L<sup>-1</sup>(tableau 12), correspond à un résiduel en tétracycline de 18.6 mg L<sup>-1</sup>. Ces valeurs de concentrations résiduelles dépassent le seuil de toxicité de la tétracycline pour les boues activées qui est de 18 mg L<sup>-1</sup> (Prado *et al.*, 2010).

Ainsi, dans la suite de ce travail, nous allons réaliser des électrolyses à de plus faibles valeurs de concentration et de débit, assurant une concentration résiduelle en tétracycline la plus faible possible et située en-deçà du seuil de toxicité.

### II.1.1.3. Effet du potentiel

Les potentiels choisis doivent être inclus dans la gamme de réactivité électrochimique qui apparaît sur les courbes intensité-potentiel tracées par voltammétrie cyclique. L'influence du potentiel a été étudiée pour une concentration de 100 mg L<sup>-1</sup> et le débit moyen fixé à 1.5 mL min<sup>-1</sup>. Pour ces valeurs de débit et de concentration, la tétracycline a disparu, après un seul passage à travers la cellule. Un recyclage de la solution n'est donc pas nécessaire (Tableau 14).

**Tableau 14 :** Taux d'élimination de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> en fonction du potentiel

E(V/ECS)	- 1.60	- 1.30	- 1.10	+ 1.00	+ 1.25	+ 1.40	+ 1.60
Elimination (%)	99.82	97.39	96.05	99.95	99.96	100	100

### Conclusion

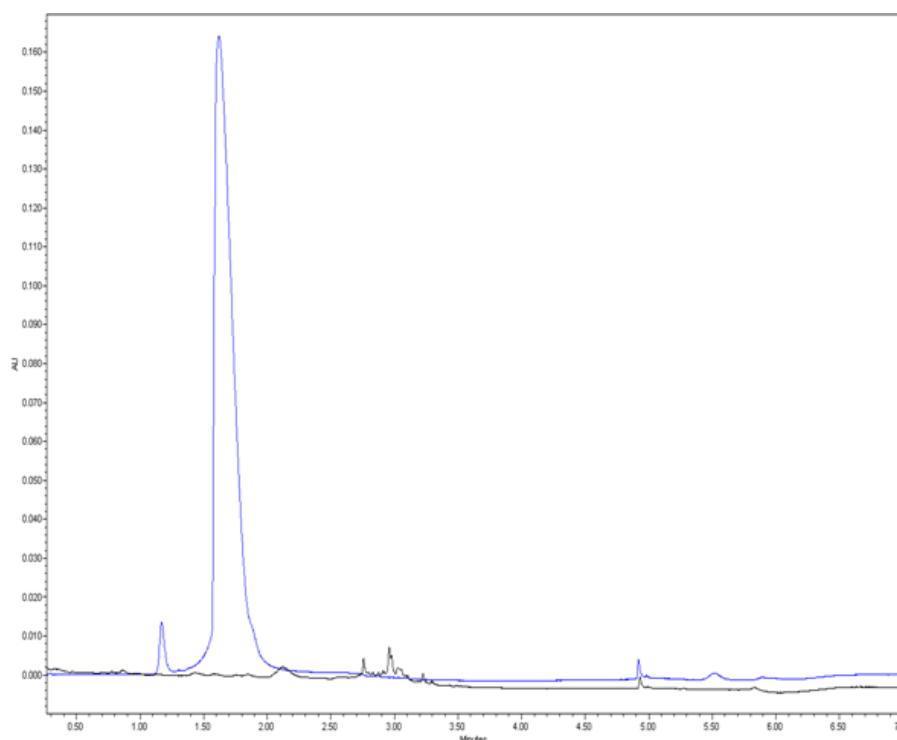
Nous pourrions, dans les conditions de débit et de concentrations étudiées, travailler sur toute la gamme de potentiel examinée. En réduction, l'influence du potentiel est plus significative qu'en oxydation. Les meilleurs résultats sont obtenus en oxydation. Un potentiel de 1V/ECS est suffisant pour dégrader quasi totalement la tétracycline.

#### II.1.1.4. Etude de chromatogrammes

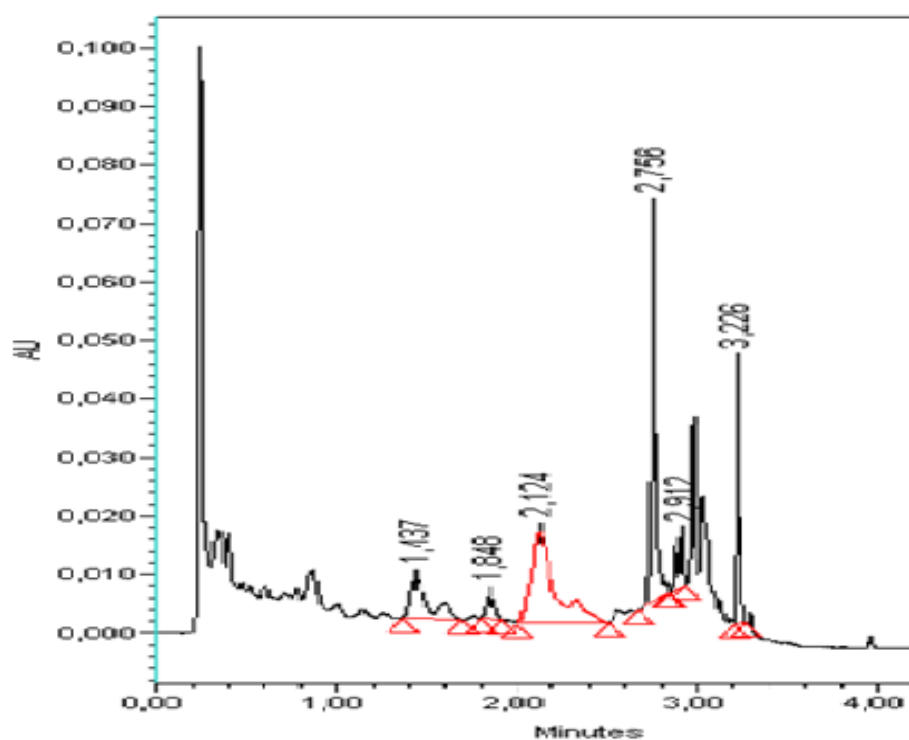
L'exploitation des chromatogrammes UPLC nous permettra de suivre la disparition de la molécule cible et de constater l'apparition de sous-produits obtenus suite à l'électrolyse en cellule. Nous examinons les chromatogrammes de la tétracycline à  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , avant et après oxydation sur feutre de carbone à 1 V/ECS.

La tétracycline est détectée à un temps de rétention de 1.615 min (fig. 21 couleur bleue). Le chromatogramme de la tétracycline oxydée (fig. 22 couleur noire) montre que le pic de la tétracycline ( $t_r = 1.615$ ) a complètement disparu après oxydation. Cette disparition était prévisible par le tracé des voltamogramme de la solution de TC oxydée à 1 V/ECS, en comparaison avec la TC pure, où le signal d'oxydation observée sur le voltamogramme de la TC pure a complètement disparu après électrolyse (fig.19).

Les produits d'oxydation les plus abondants sont moins polaires que la TC (fig. 21), puisqu'ils sont élués plus lentement que de la tétracycline de la colonne chromatographique apolaire C18. Ces produits moins polaires sont élués aux temps suivants : 1.85, 2.12, 2.75, 2.91 et 3.22 min (fig.22). D'autres produits plus polaires sont formés mais en de faibles quantités. Ils sont élués à : 0.861, 1.437 minutes.



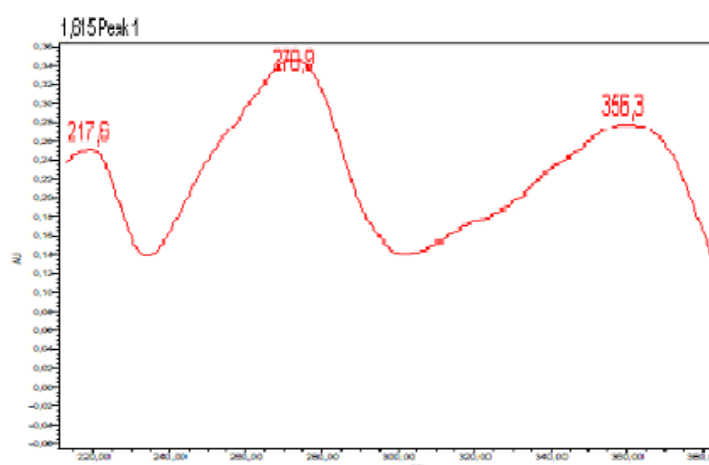
**Figure 21:** Chromatogrammes de la TC pure (bleu) et de la TC oxydée à 1 V/ECS sur feutre de carbone (noir).



**Figure 22:** Chromatogramme des produits d'oxydation de la TC oxydée à 1 V/ECS sur feutre de carbone

### Etude des spectres UV

Le spectre d'absorption UV de la tétracycline dans l'eau (fig. 23), fait apparaître deux bandes d'absorption majeures : l'une à 271 et l'autre à 356 nm. Cela se traduit par les structures conjuguées de la double liaison avec les 2 groupements énoliques et les groupements carbonyle de la tétracycline (Zhang, 2009).

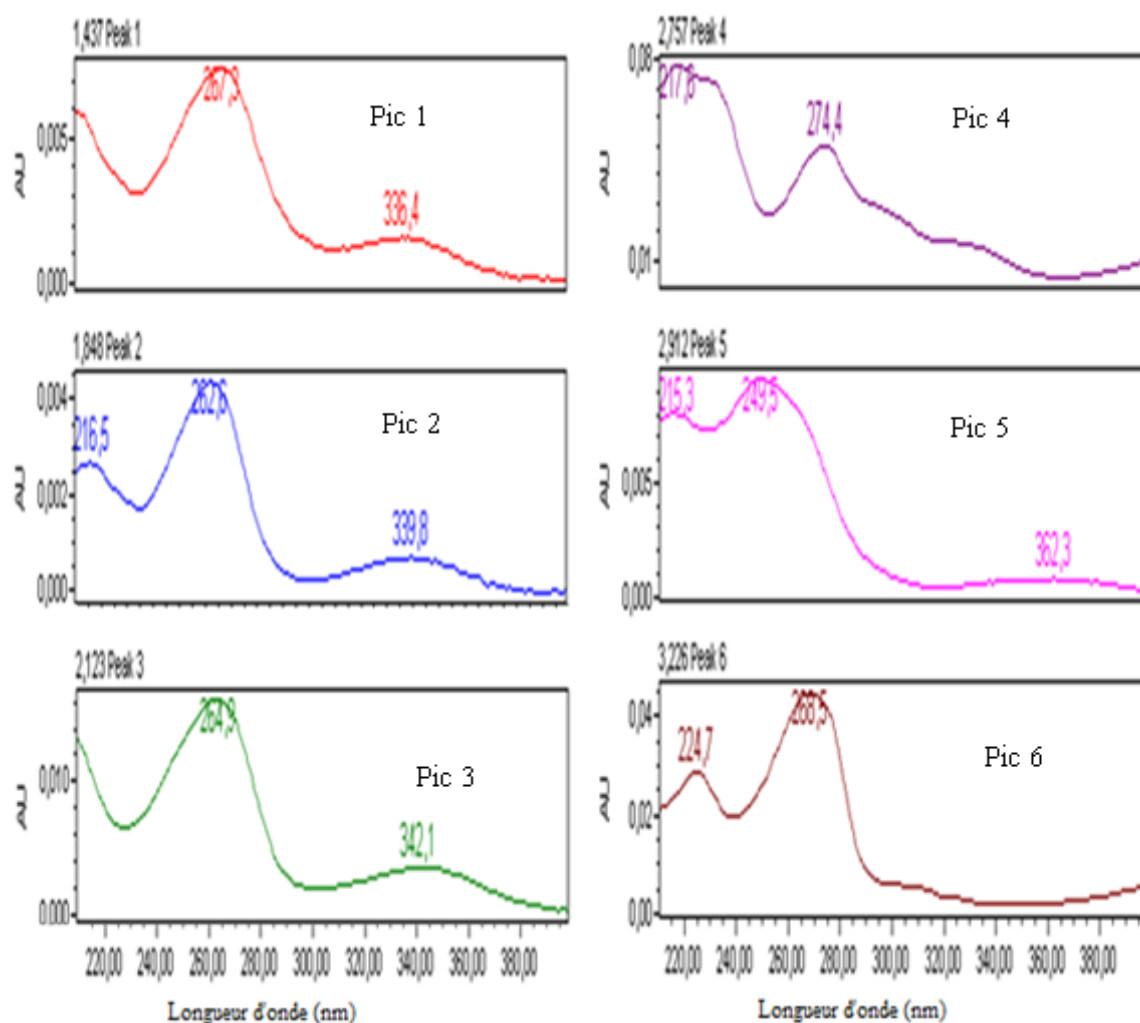


**Figure 23:** Spectre d'absorption UV de la TC pure

Les spectres d'absorption UV des produits d'oxydation sont représentés dans figure 25.

Tous les produits obtenus absorbent à des longueurs d'ondes différentes de celle de la tétracycline qui absorbe aux longueurs d'onde de 271 et 356 nm. Cela montre qu'un changement a eu lieu dans les liaisons chimiques de la molécule.

Les deux produits majeurs, apparaissant à 2.74 et 3.22 (fig.24) n'absorbent plus à la deuxième longueur d'onde, cela suppose que dans ces produits, les groupements carbonyle ont été affectés par l'oxydation.



**Figure 24:** Spectre d'absorption des produits d'oxydation de la TC oxydée sur feutre de carbone à 1 V/ECS

### II.1.1.5. LC-MS-MS

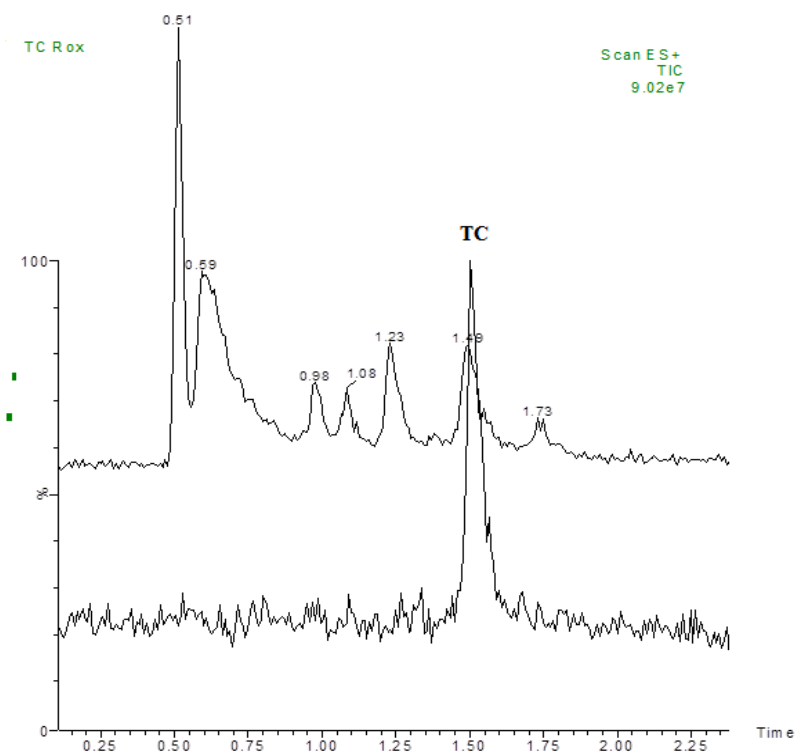
Des analyses LC-MS-MS ont été réalisées sur des échantillons de tétracycline électrolysée afin d'obtenir les éventuelles masses moléculaires des produits de dégradation obtenus par le traitement électrochimique.

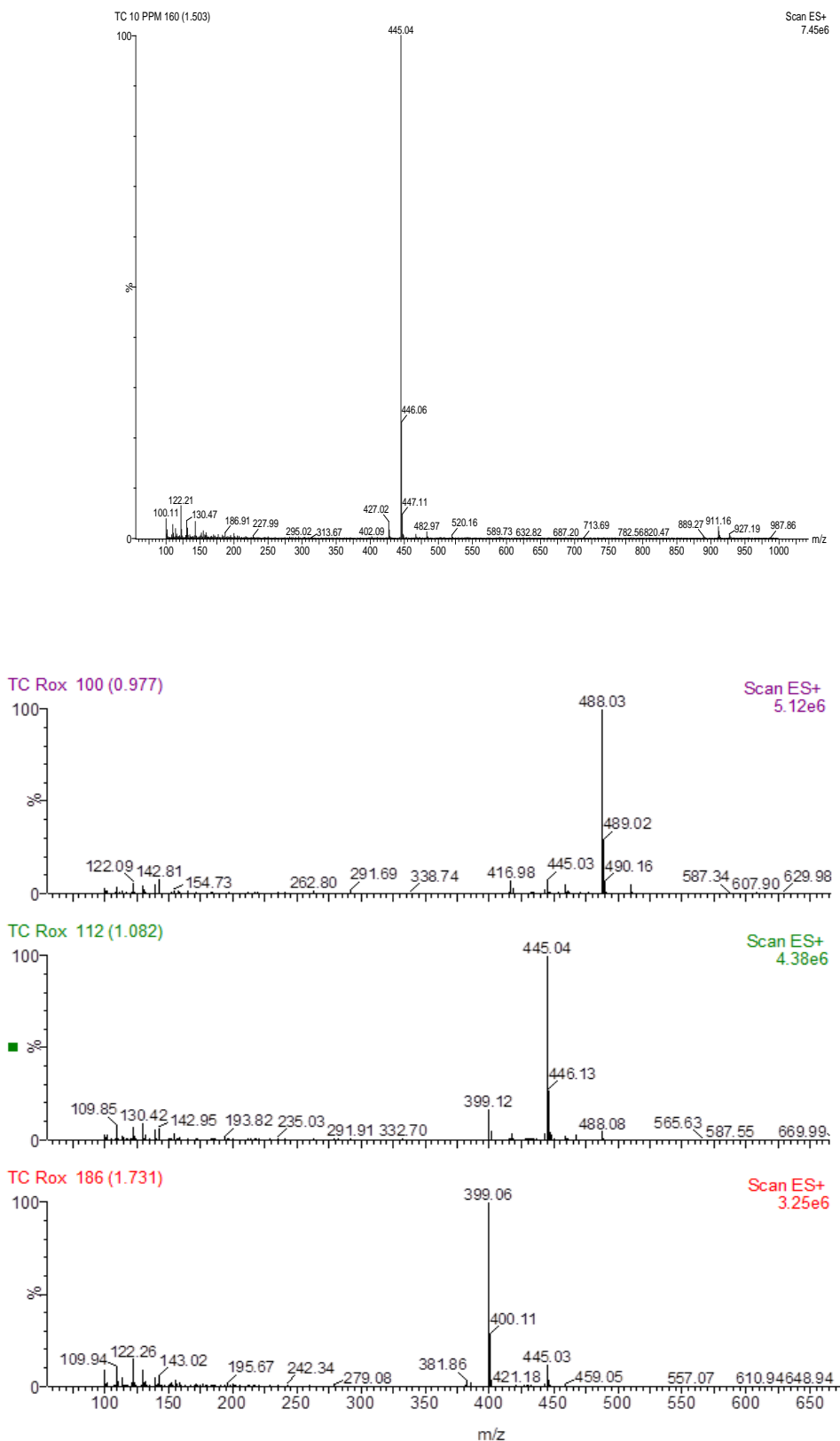
Les spectres LC-MS/MS de la tétracycline pure et de la tétracycline traitée sur FC en combinant réduction et oxydation, en mode positif sont représentés dans la figure 25.

**Tableau 15** : Principaux fragments ioniques obtenus par analyse MS/MS de la TC et de ses produits d'électrolyse

Composé	Tr (min)	fragment 1	fragment 2
TC	1.50	445	427
P1	0.98	489	445
P2	1.08	445	399
P3	1.73	400	381

P : Sous-produit obtenu, suite à l'électrolyse de la TC sur feutre de carbone





**Figure 25:** Chromatogrammes ioniques totaux LC-MS/MS de la TC et de la TC traitée par réduction-oxydation sur FC. Les spectres insérés sont relatifs aux produits élués aux temps : 1.50 min (TC) ; 098 ; 1.08 ; 1.73 min (produits d'électrolyse).

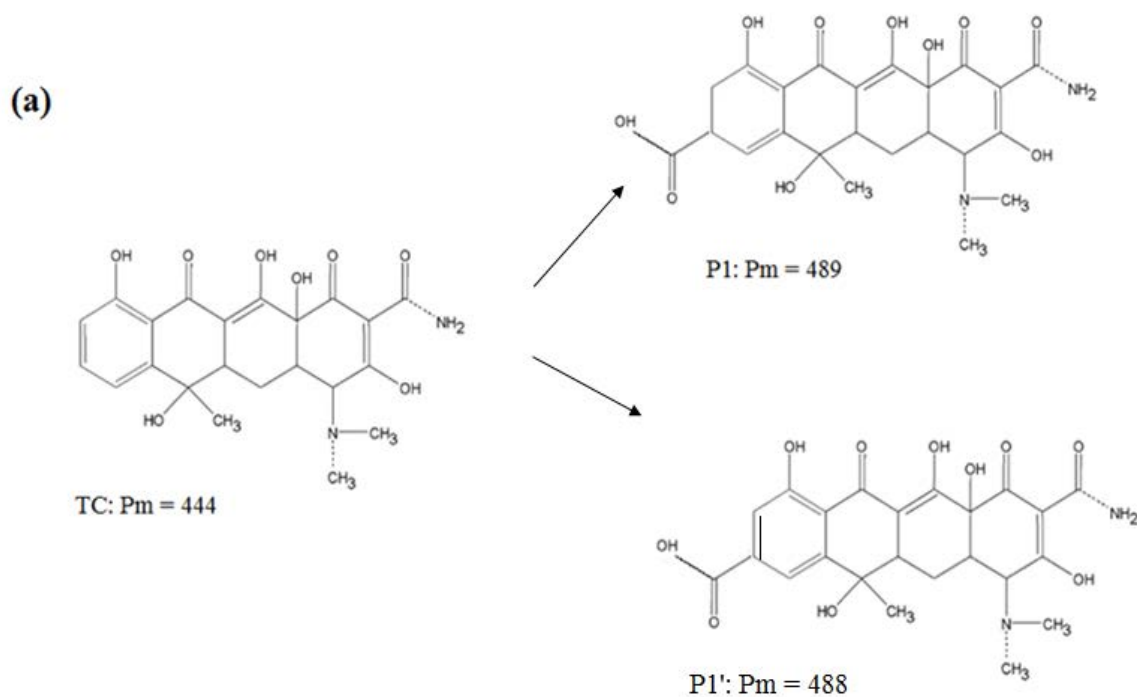
Le pic de la tétracycline apparaît à un temps de rétention  $t_r = 1.503$  min et  $(m + H^+)/Z = 445$  (chromatogramme du bas).

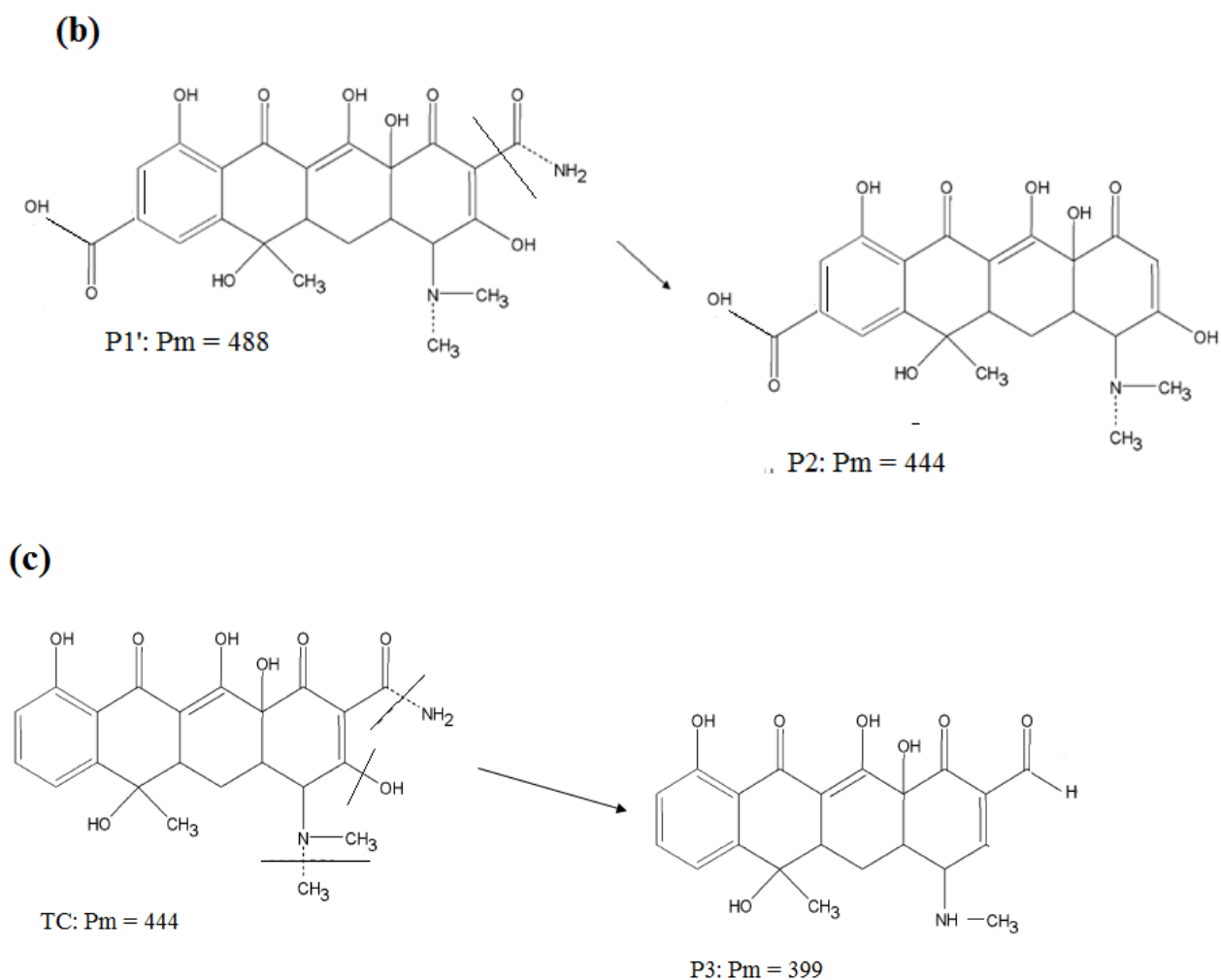
Des produits de  $(m+H^+)/Z$  de : 490 ; 446 et 400 Da sont élués aux temps : 0.97 ; 1.08 et 1.73 minutes respectivement.

Le produit P1 de  $(m+H)/z = 490$ Da ( $P_m = 489$ ) pourrait être le résultat d'une addition d'une fonction acide (-COOH) lors de l'étape de réduction (fig.26 a)

Le produit P2 de  $(m+H)/z = 445$  pourrait être de la tétracycline ou le produit P1' ( $P_m = 488$ ) Après rupture de la liaison -CO(NH<sub>2</sub>) (fig. 26b)

Le produit P3, de  $(m+H)/z = 400$ Da ( $P_m = 399$ ), pourrait être le résultat de rupture des liaisons C-NH<sub>2</sub>, C-OH, et N-CH<sub>3</sub> (fig. 26 c). Le même produit a été obtenu par Jiao *et al.*(2008), lors de la photolyse de la tétracycline.





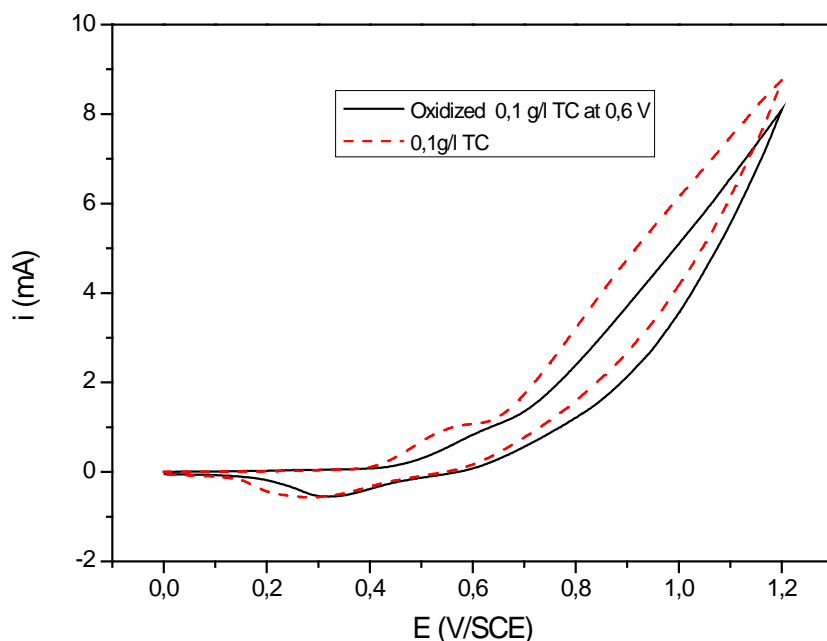
**Figure 26:** produits de dégradation de la tétracycline par réduction/oxydation sur feutre de carbone et éventuels emplacements de rupture de liaisons

## II.1.2. Tétracycline sur électrode de Ni/FC

### II.1.2.1. Electrolyses en oxydation

Les voltammogrammes obtenus avec électrode de nickel pour une solution de tétracycline mettent en évidence un signal en oxydation pour des potentiels supérieurs à 0.5 V/ECS. Des électrolyses en mode potentiostatique vont être menées à ces potentiels avec la cellule de percolation.

Après un seul passage dans la cellule à percolation, la solution électrolysée au potentiel de 0.6 V/ECS a été analysée par voltammétrie cyclique. Le voltammogramme obtenu met en évidence la disparition des signaux en oxydation. Ce qui montre la dégradation de la tétracycline (fig. 27).



**Figure 27:** Courbes courant-potential de la tétracycline  $2.25 \cdot 10^{-4}$  M dans NaOH 0.1 M oxydée à 0.6 V/ECS sur électrode de Ni/FC, obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ), sous atmosphère d'azote et à  $T = 298 \text{ K}$

### Effet du débit

Dans la gamme de débits étudiée, l'élimination de la tétracycline par oxydation à 0.7 V/ECS, est complète (Tableau16). L'oxydation sur nickel est plus rapide et efficace que celle sur électrode de feutre de carbone.

**Tableau 16 :** Taux de Dégradation de la TC sur anode Ni/FC

Débit ( $\text{mL min}^{-1}$ )	1.00	2.25	3.50	4.75	6.00
Elimination (%)	100	100	100	100	100

En conclusion, une électrolyse menée au débit  $6 \text{ mL min}^{-1}$  étant aussi efficace qu'une électrolyse menée avec un débit six fois plus faible, la dégradation sera menée au débit le plus élevé pour diminuer la durée du traitement électrochimique.

### Effet du potentiel

Le signal d'oxydation sur le voltamogramme cyclique n'était visible qu'aux environs de 0.4 V/ECS. A partir de cette valeur de potentiel, le taux d'oxydation est quasi-total. Le pH final de la solution a légèrement diminué, pour les solutions électrolysées à plus de 0.7 V/ECS (tableau 5). Cette faible diminution de pH est due à la libération de protons  $H^+$ , suite à l'oxydation de l'eau par électrolyse :



**Tableau 17 :** Influence du potentiel d'oxydation sur la dégradation de la TC sur Ni/FC

E (V/ECS)	0.4	0.5	0.7	0.8
% d'élim.	96.43	99.10	100	100
pH	13	13	12.65	12.45

### II.1.2.2. Electrolyses en réduction

Les électrolyses de la tétracycline sur électrode de Ni/FC a été étudiée pour une concentration de 100 mg L<sup>-1</sup> en milieu acide (tampon phosphate pH 2.3).

#### Effet du débit

Dans ces expériences, la réduction de la tétracycline est réalisée à un potentiel de - 0.8 V/ECS. Dans la gamme de débits étudiée, l'élimination de la tétracycline n'est pas complète et diminue significativement avec le débit (Tableau 18).

**Tableau 18 :** Influence du débit sur la réduction de la tétracycline à - 0.8 V/ECS sur électrode de Ni/FC

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1.00	2.00	3.00	5.0
Elimination (%)	93.03	76.56	51.05	31.67

L'élimination de la tétracycline par réduction sur électrode de Ni/FC, en milieu acide, est plus lente que la réduction sur électrode de feutre de carbone.

Les taux d'élimination de la tétracycline sur électrode de Ni/FC sont plus importants en oxydation qu'en réduction.

#### Effet du potentiel

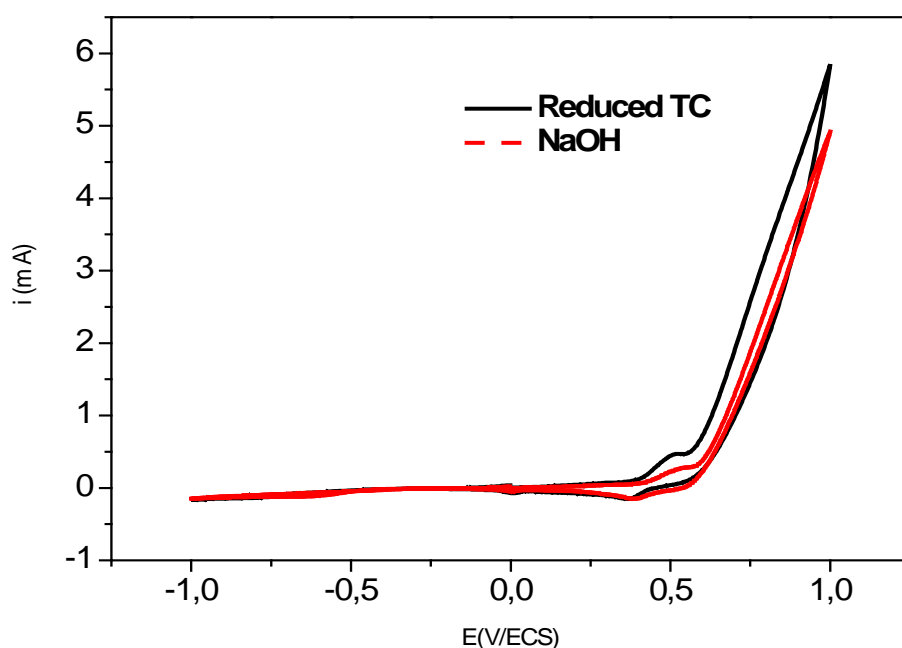
L'effet du potentiel de réduction sur la dégradation de la tétracycline a été étudié pour un débit de percolation de 3 mL min<sup>-1</sup>. L'élimination de la tétracycline croît avec le potentiel imposé

et, bien que les valeurs du potentiel choisies soient incluses dans le domaine d'apparition du signal de réduction (fig.15), le taux d'élimination reste insuffisant et ne permet pas de dépasser la dose seuil de toxicité de la tétracycline pour les boues activées.

**Tableau 19 :** Influence du potentiel de réduction sur la dégradation de la tétracycline sur Ni/FC

E (V/ECS)	- 0.6	- 0.7	- 0.8	- 0.9	- 1.0
Elimination	36.47	49.98	51.05	56.95	82.50

**En conclusion,** pour une bonne élimination de la tétracycline sur électrode de Ni/FC par réduction, il faut travailler à de faibles débits, de l'ordre de  $1 \text{ mL min}^{-1}$ , et à des potentiels de réduction supérieurs à  $1 \text{ V/ECS}$ .



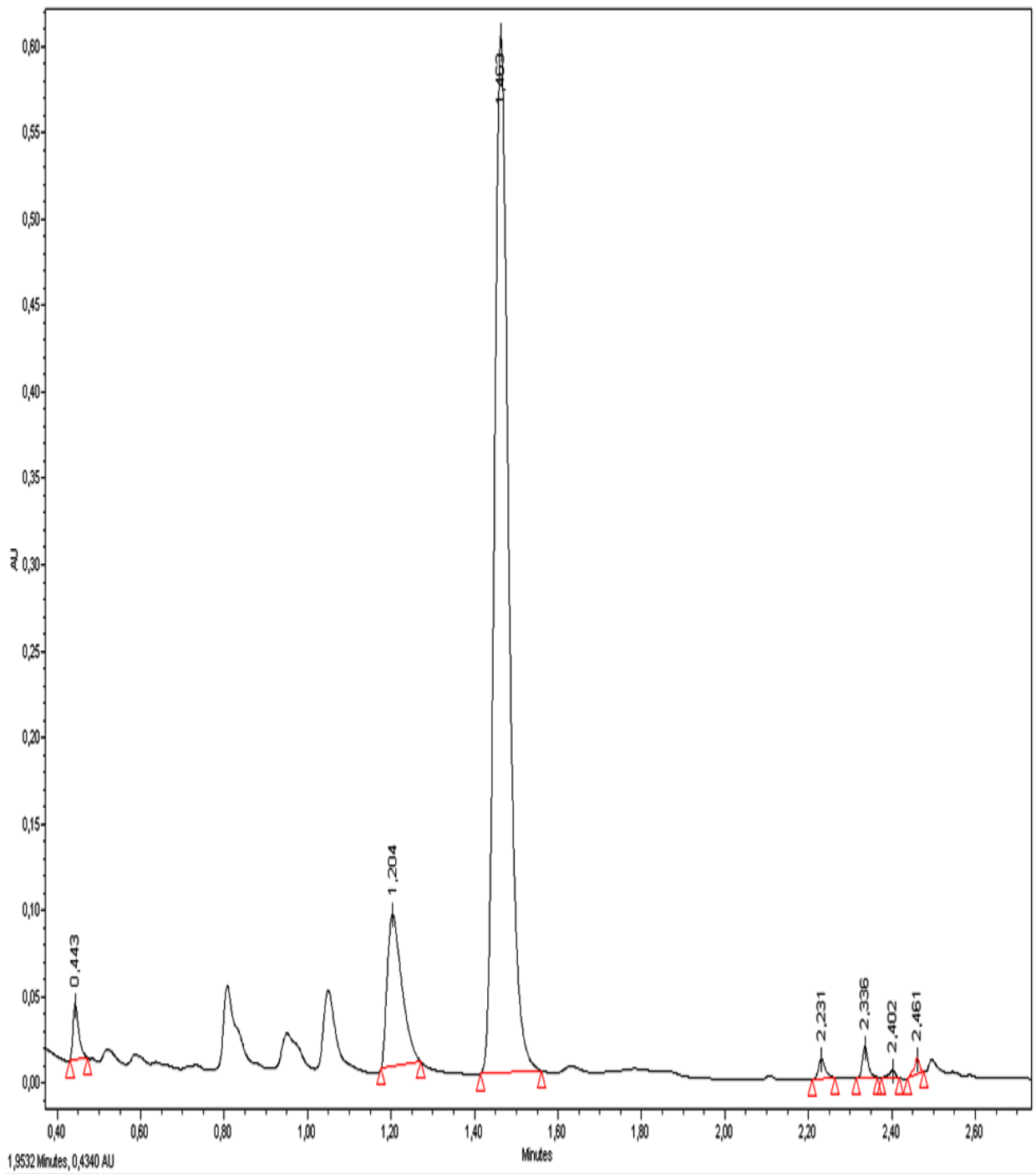
**Figure 28:** Courbes courant-potential de la tétracycline  $2.25 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  réduite à  $-0.8 \text{ V/ECS}$  dans  $\text{NaOH } 0.1 \text{ M}$ , obtenues par voltammétrie cyclique ( $100 \text{ mVs}^{-1}$ ) avec électrode de nickel ( $S = 20 \text{ mm}^2$ ) sous atmosphère d'azote,  $T = 298 \text{ K}$

Afin d'augmenter le taux de dégradation de la tétracycline, une combinaison d'un traitement électrochimique en réduction, suivi d'une oxydation, est faisable sur électrode de Ni/FC. En effet, la tétracycline réduite dans un milieu acide à - 0.8 V/ECS, présente une bonne aptitude à l'oxydation. Cela apparaît clairement sur la courbe courant-intensité de la figure (28). Un signal d'oxydation est observé aux alentours de 0.5 V/ECS. Toutefois, l'ajustement du pH (initialement acide pour la réduction) à la valeur de 13 (oxydation sur nickel) nécessite une consommation d'une grande quantité de base, ce qui limite la faisabilité d'une telle combinaison de traitements électrochimiques.

### **II.1.2.3. Etude des chromatogrammes**

Nous avons examiné le chromatogramme de la tétracycline à 100 mg L<sup>-1</sup> électrolysée en oxydation, sur électrode de Ni/FC à + 0.7 V/ECS.

Sur ce chromatogramme (fig.29), plusieurs pics sont observés, indiquant la formation de plusieurs produits lors de l'oxydation. Ce mélange de produits ne contient plus de tétracycline, puisqu'aucun pic n'apparaît au temps de rétention de la tétracycline qui est de 1.615 minutes. Parmi les produits moins polaires que la tétracycline, il y a ceux élués aux temps : 2.23, 2.34, 2.40, et 2.46 minutes. D'autres, plus polaires, dont un majoritaire (élué à 1.46 min) sont élués aux temps : 0.44, 1.20 et 1.46 minutes. L'élution se fait par une solution d'acide formique dans l'eau et de l'acétonitrile (selon une méthode gradient décrite au chapitre matériel et méthode, tableau 8)



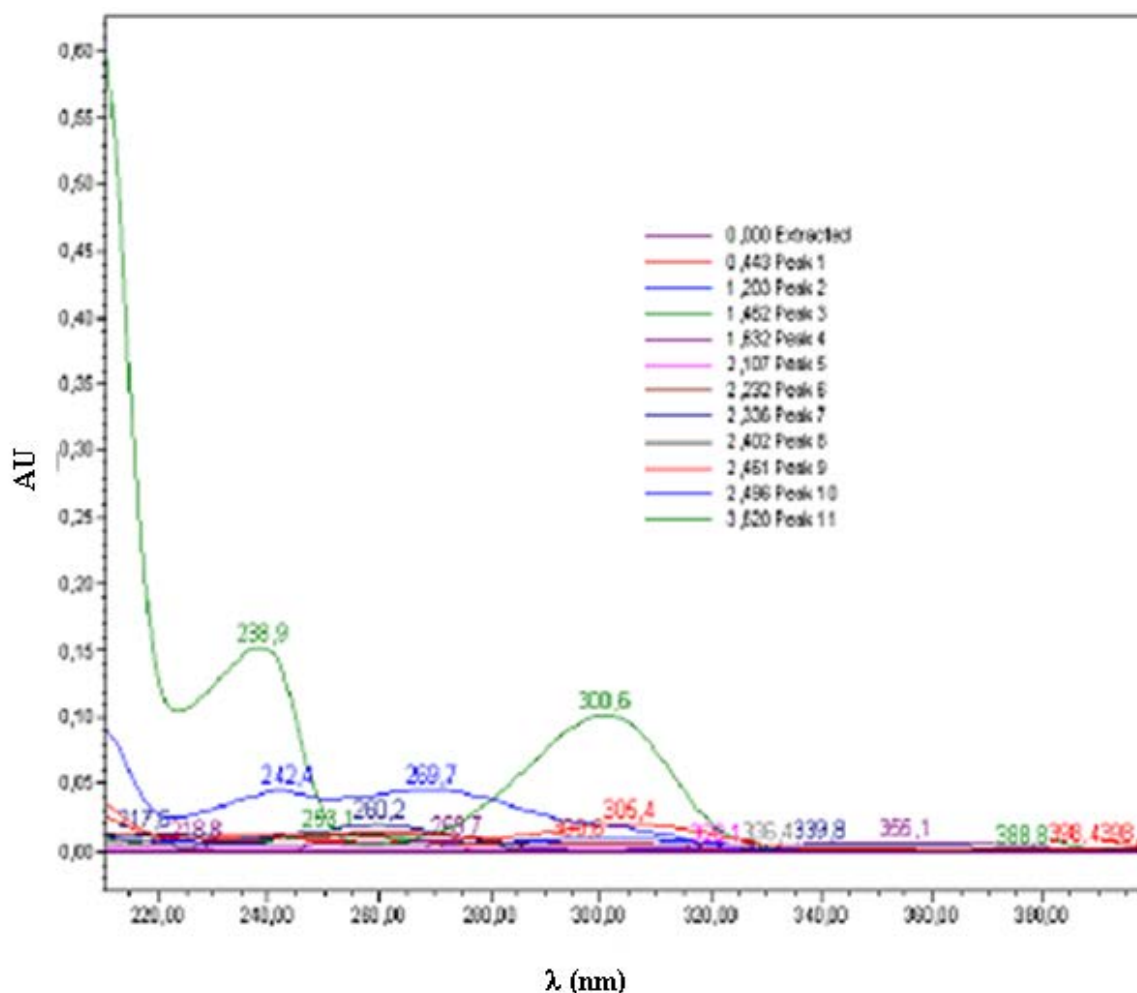
**Figure 29:** Chromatogramme UPLC-UV de la TC  $0.1 \text{ gL}^{-1}$  oxydée sur anode de Ni/FC à 0.7 V/ECS

## Spectres UV

Les spectres d'absorption UV des produits d'oxydation sur électrode de Ni/FC (fig.30) sont différents de ceux obtenus pour la solution de tétracycline non traitée qui absorbe aux longueurs d'onde de 271 et 356 nm (fig. 23). Cela montre qu'un changement a lieu dans les liaisons chimiques de la molécule.

Les produits d'oxydation de la tétracycline sur électrode de Ni/FC ont des spectres d'absorption (Figure 30) différents de ceux de la tétracycline oxydée sur feutre de carbone, ce qui signifie que les mécanismes en oxydation sur nickel et sur carbone ne sont pas les mêmes.

Nous donnons les valeurs de longueurs d'onde de maximum d'absorption, pour les produits ayant les pics les plus importants (Tableau 20).



**Figure 30:** Spectre d'absorption UV des produits d'oxydation de la TC sur anode Ni/FC

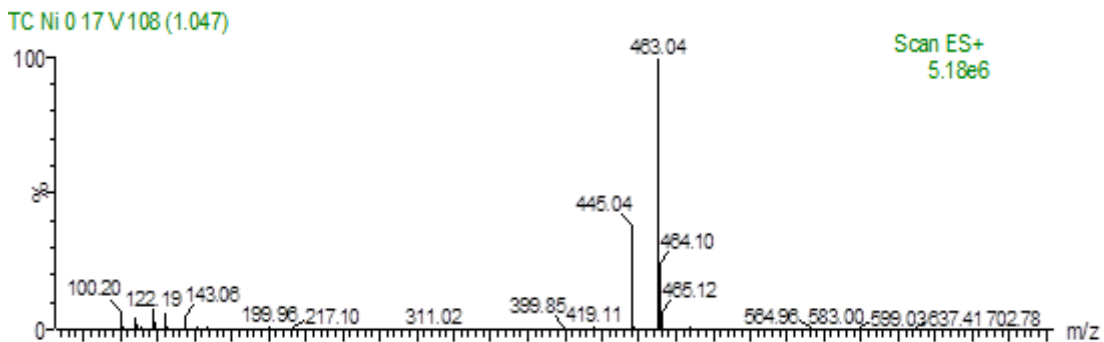
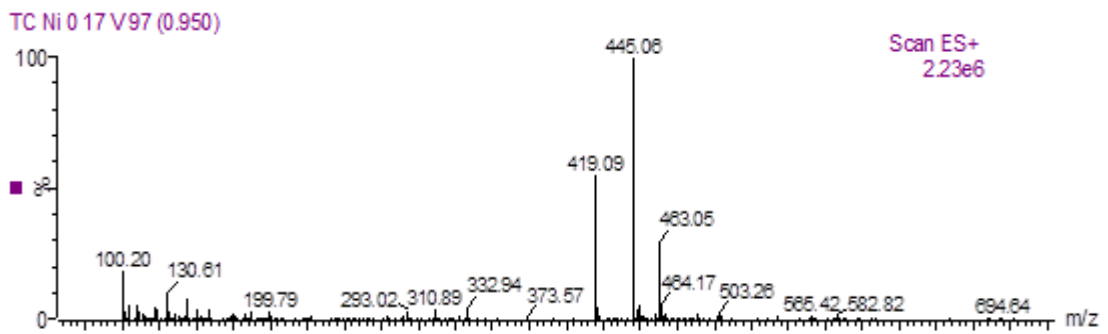
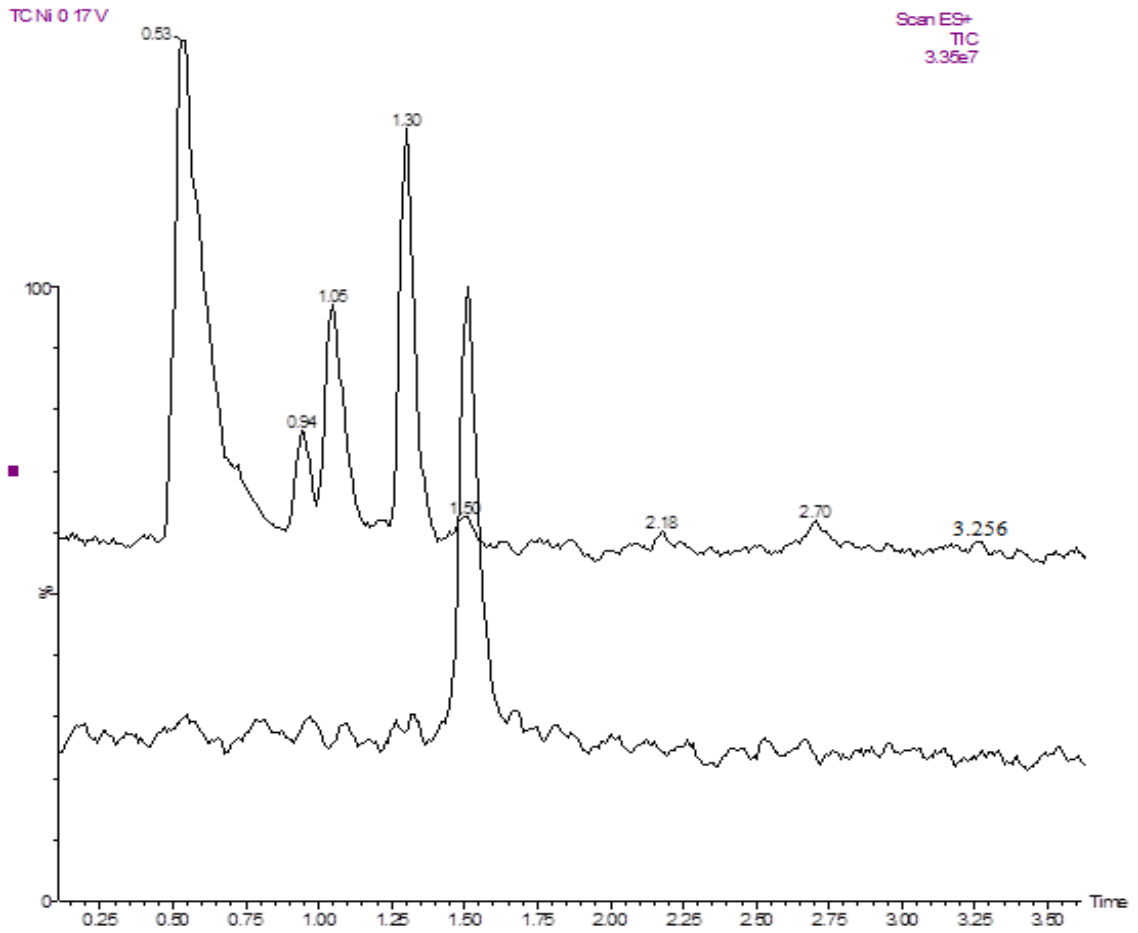
**Tableau 20** : Longueurs d'onde du maximum d'absorption UV de quelques produits d'oxydation de la tétracycline sur anode de Ni/FC

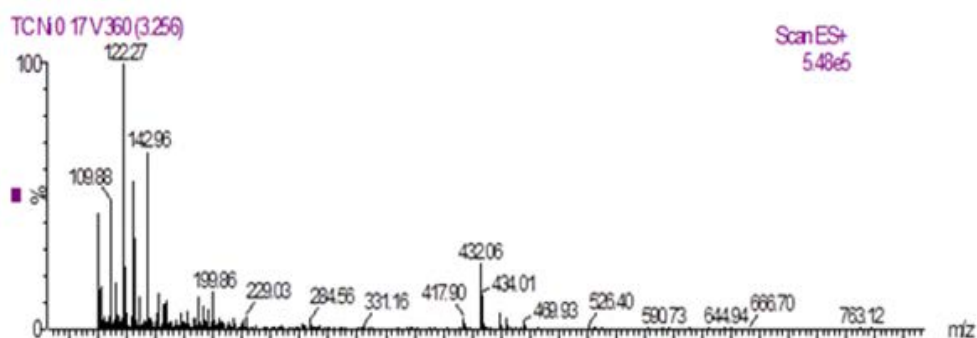
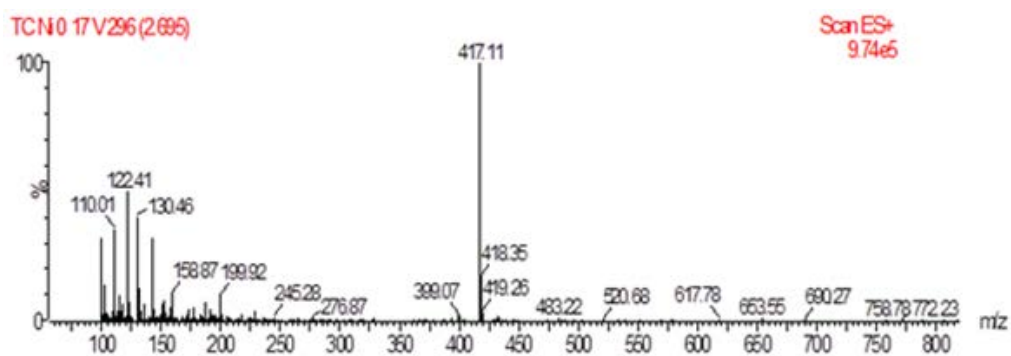
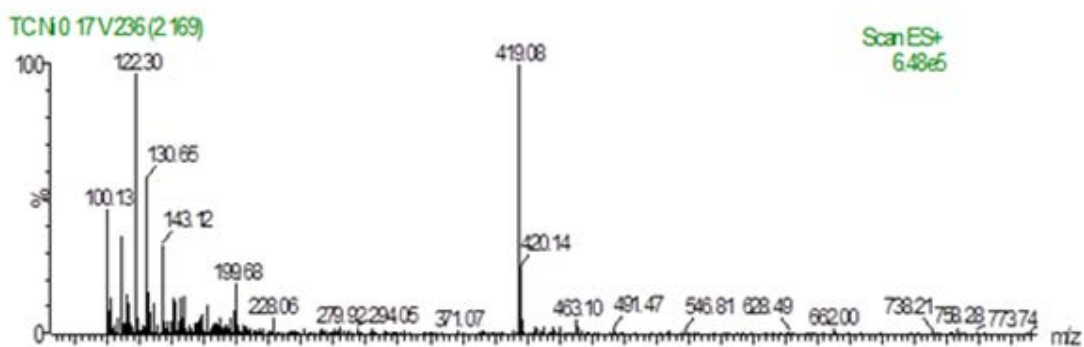
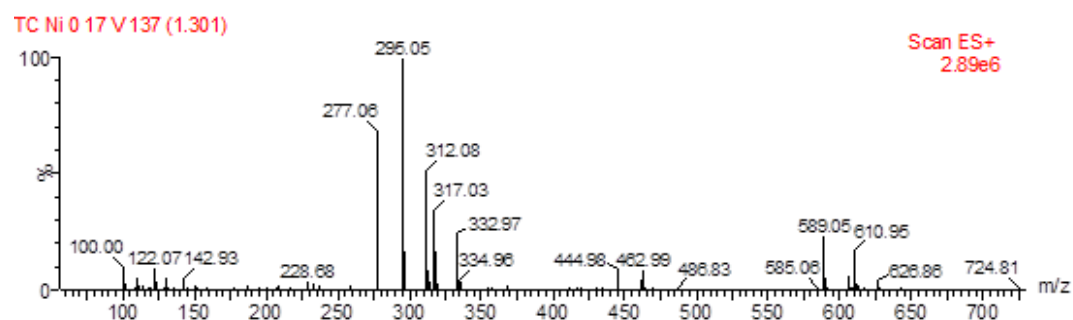
Produit	TC	1	2	3	4	5
$t_r$ (min)	1.61	0.44	1.20	1.46	2.23	2.33
$\lambda_1$ (nm)	271	305	242	239	262	260
$\lambda_2$ (nm)	356	-	269	301	-	340

Les produits 1, 2, 3 et 4, n'absorbant plus aux longueurs d'onde proches de 350 nm, semblent avoir perdu de leur contenu en groupements carbonyle.

#### II.1.2.4. LC-MS-MS

Des analyses LC-MS-MS ont été réalisées sur un échantillon de tétracycline électrolysée en oxydation sur électrode de Ni/FC à 0.7 V/ECS, afin d'obtenir les masses moléculaires possibles des produits de dégradation de la tétracycline. Les chromatogrammes LC de la tétracycline pure et oxydée ainsi que les spectres MS-MS de la tétracycline oxydée sont présentés sur la figure 31.





**Figure 31:** Chromatogrammes totaux LS-MS-MS de la TC traitée par oxydation, sur anode de Ni/FC. Les spectres de masse insérés sont relatifs aux produits élués 0.950, 1.047, 1.301, 2.169, 2.695 et 3.256 min.

**Tableau 21** : Principaux fragments ioniques obtenus par analyse MS/MS de la TC et de ses produits d'électrolyse sur anode de Ni/FC

Composés	Tr (min)	Fragment (1)	Fragment (2)
TC	1.50	445	427
P1	0.95	445	419
P2	1.05	463	445
P3	1.3	295	277
P4	2.17	419	371
P5	2.70	417	399
P6	3.26	432	417

P : sous-produit obtenu suite à l'électrolyse de la TC sur Ni/FC

Produit P1, de  $(m+H)/z = 445$  Da ( $P_m = 444$ ) est de la tétracycline. Elle peut être d'origine soit résiduelle, soit provenir du fragment de  $P_m$  molaire égal à 463, soit un isomère de la tétracycline.

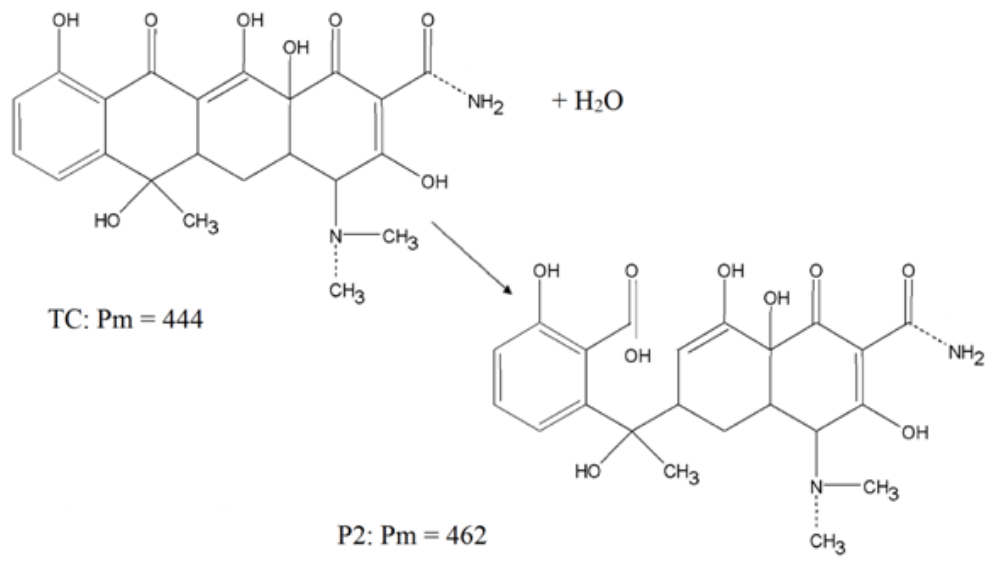
Produit P2, de  $(m+H)/z = 463$  Da ( $P_m = 462$ ) pourrait être obtenu par hydratation de la molécule de tétracycline (fig. 32 a). La position de l'hydratation la plus probable est C12a selon une étude de sous-produits de TC (Halling-Sørensen *et al.*, 2002a ; Wan *et al.*, 2013).

Produit P3 : ce produit de  $(m+H)/z = 295$  ( $P_m = 294$ ) pourrait s'obtenir suite à la succession des deux réactions décrites dans la figure 32b :

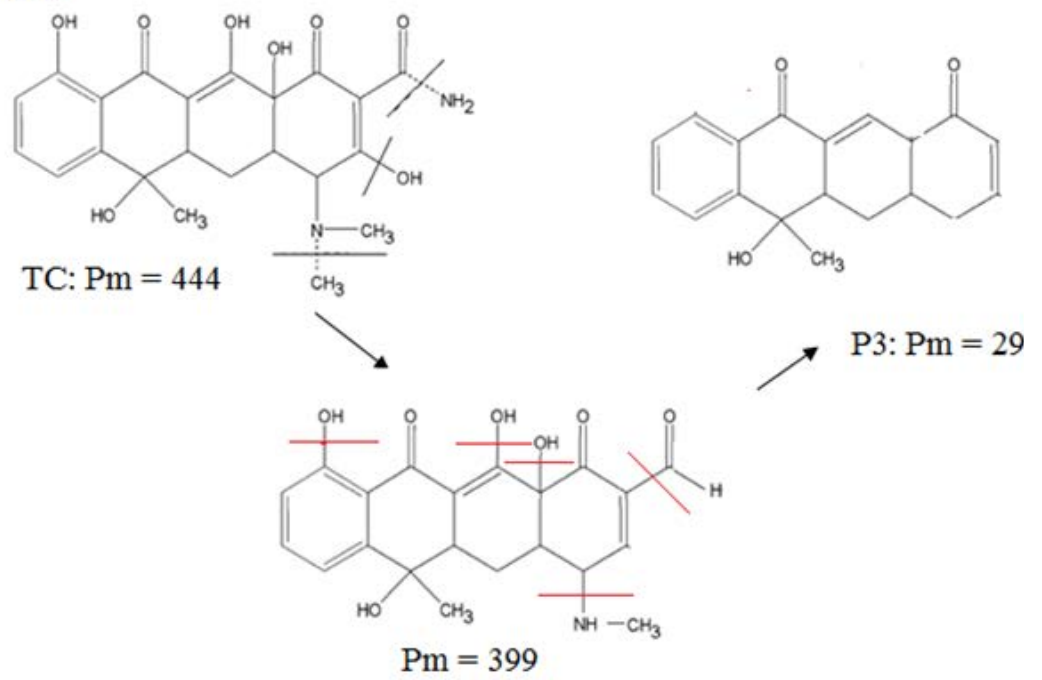
Une perte de  $NH_2$ , OH et  $CH_3$  de la molécule de tétracycline qui permet d'obtenir à un produit intermédiaire de poids moléculaire de 399.

Le produit intermédiaire perd, à son tour, les groupements :  $-NH-CH_3$ ,  $-CHO$  et 3  $(-OH)$ .

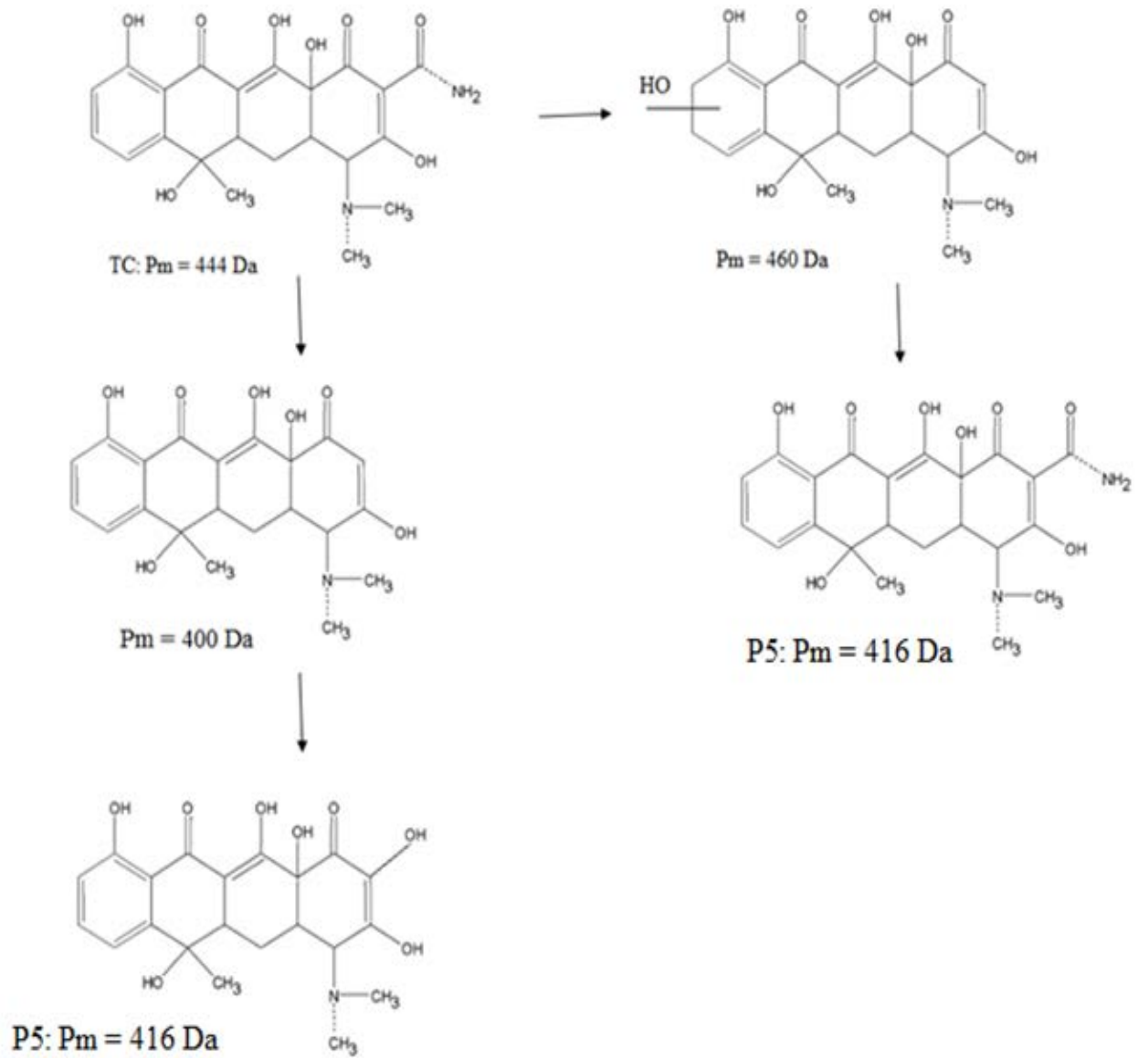
**(a)**

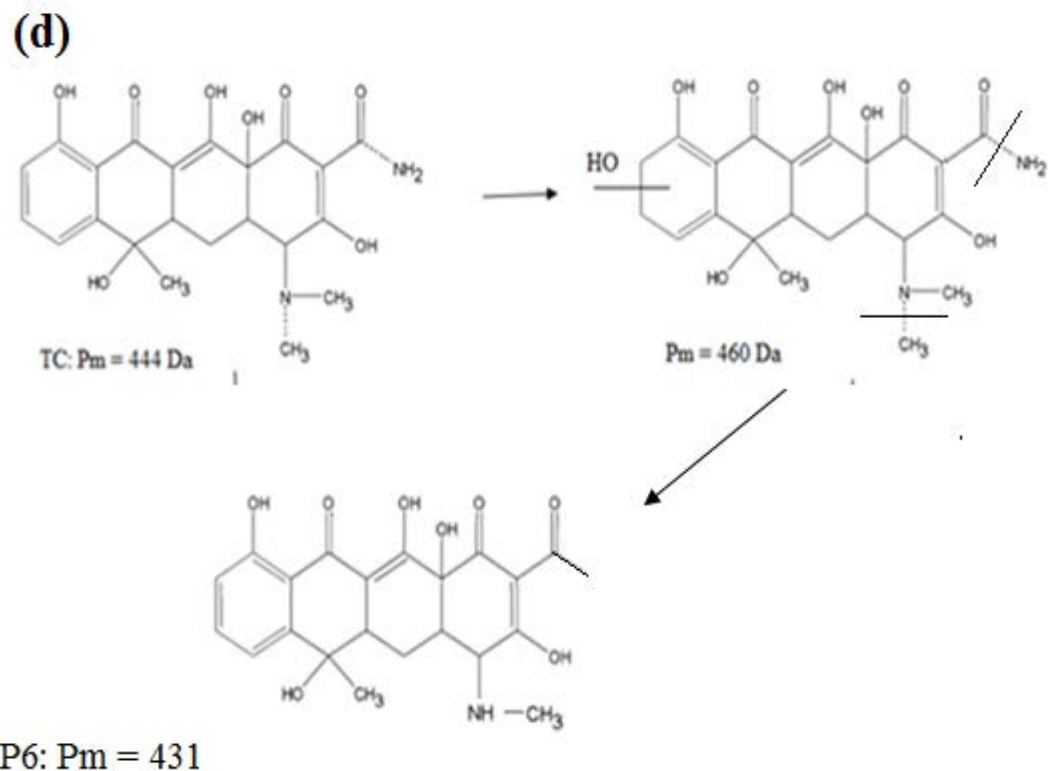


**(b)**



(c)





**Figure 32:** Produits de dégradation de la tétracycline par oxydation sur électrode Ni/FC et éventuels emplacements de rupture de liaisons

Produit P4, P5 :  $(m+H)/z = 417$  Da ( $Pm = 416$ ). Ce produit aurait pu se former de deux façons différentes (fig.32), selon Wu *et al.* (2012) et Jeong *et al.* (2010), qui ont oxydé la tétracycline par un procédé d'oxydation électrochimique avancé, utilisant une cathode de feutre de carbone et une anode stable DSA, Ti/RuO<sub>2</sub>-IrO<sub>2</sub>) pour la radiolyse (Wu *et al.* 2012) et pour la radiolyse pulsée et radiolyse (Jéonget *al.*, 2010).

Produit P6 :  $(m+H)/z = 432$  ( $Pm$  de 431) Wang *et al.* (2011). Ce produit pourrait s'obtenir en une réaction à deux étapes :

L'une consisterait en une hydroxylation de la tétracycline (Wu *et al.*, 2012), et l'autre en une perte des groupements -CH<sub>3</sub> et -NH<sub>2</sub>.

## II.2. Dégradation de la tylosine

Pour toutes les électrolyses, nous avons considéré une solution de tylosine à 100 mg L<sup>-1</sup>.

### II.2.1. Tylosine sur feutre de carbone

Les électrolyses sur électrode de feutre de carbone ont été menées pour des solutions de tylosine dans Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0.1 M à pH neutre.

#### II.2.1.1. Electrolyse en oxydation

Les électrolyses en oxydation sont réalisées dans une gamme de débits de 1 - 6 mL min<sup>-1</sup>. Le potentiel d'oxydation est fixé à 1.4 V/ECS. Dans cette gamme, le débit ne semble pas avoir une grande influence sur le taux d'oxydation, qui est quasi-totale, pour des valeurs de débit inférieures à 6 mL min<sup>-1</sup> (Tableau 22).

**Tableau 22 :** Influence du débit de percolation sur la dégradation par oxydation de la tylosine sur FC

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5	6
Elimination (%)	100	99.98	97.80	98.56	98.15	95.01

#### II.2.1.2. Electrolyses en réduction

Les électrolyses de la tylosine en réduction ont été réalisées à un potentiel de -1.6 V/ECS correspondant au deuxième pic de réduction observé sur la courbe courant-intensité par voltammétrie cyclique. L'effet du débit de percolation a été étudié dans la gamme 1-5 mL min<sup>-1</sup>.

**Tableau 23 :** Influence du débit de percolation sur la dégradation par réduction de la tylosine sur FC

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5
Elimination (%)	91.25	83.12.	76.02	60.35	61.14

Le taux d'élimination de la tylosine par réduction, sur feutre de carbone, décroît sensiblement quand le débit augmente (tableau 23). Il est donc préférable de travailler à faible débit en réduc-

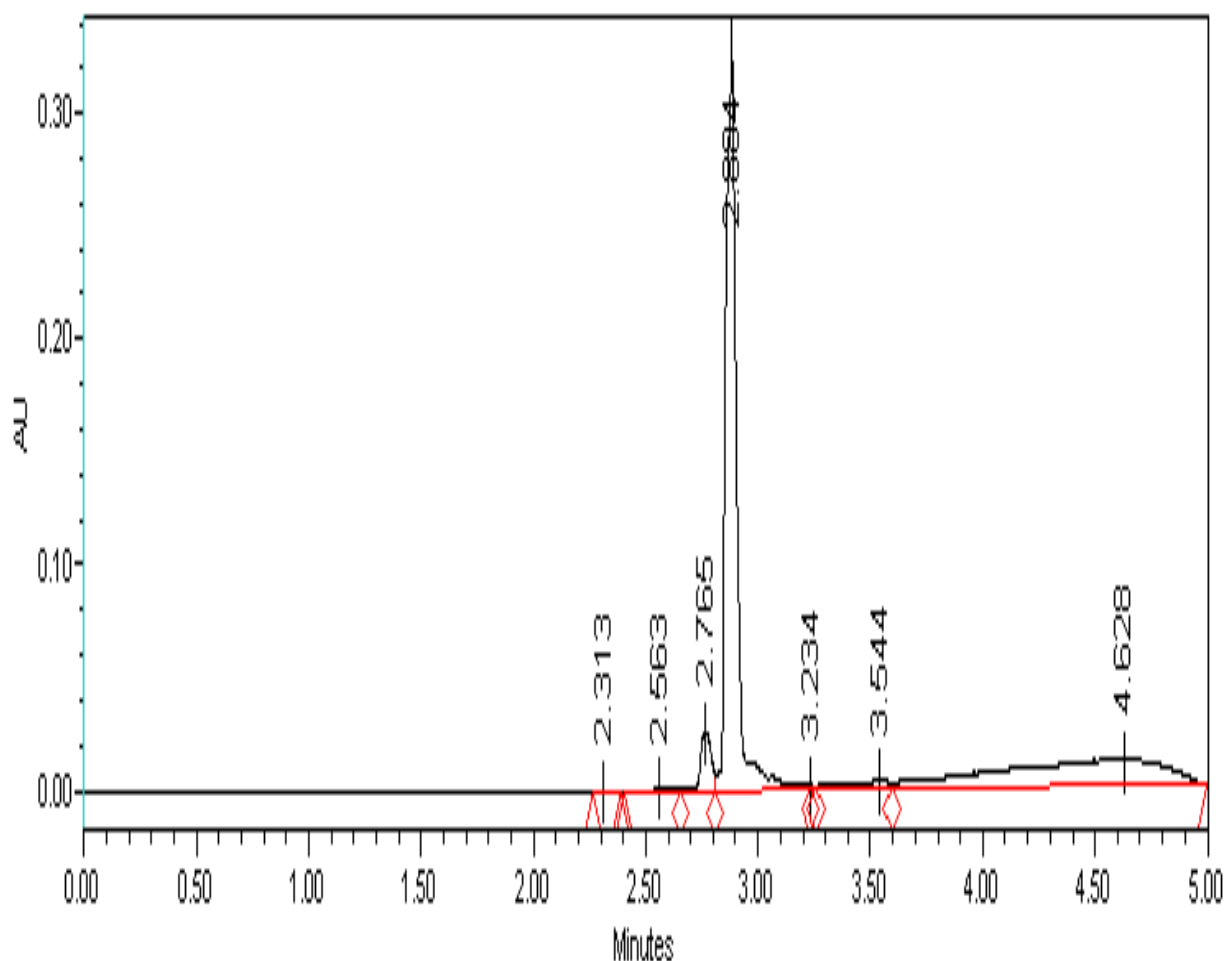
tion. Contrairement à l'oxydation (tableau 22), la réduction de la tylosine est un processus plus lent.

### II.2.1.3. Etude des chromatogrammes

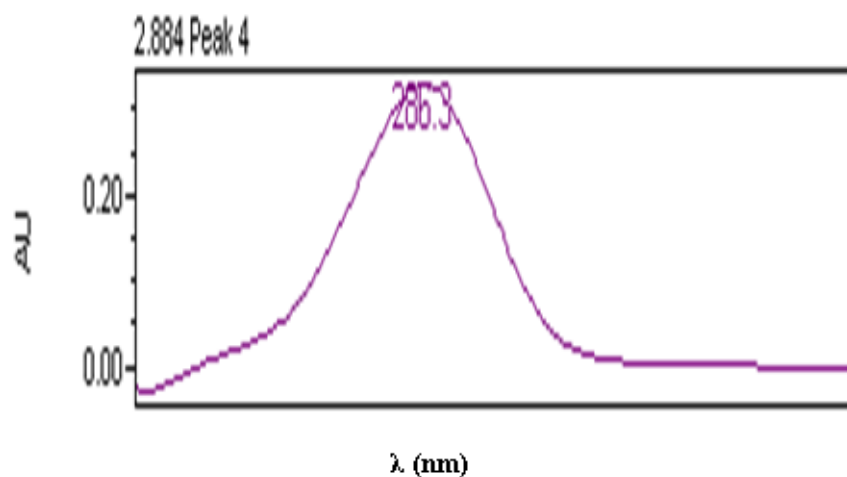
Nous avons examiné les chromatogrammes de la tylosine à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  et de la tylosine électrolysée en oxydation, sur électrode de feutre de carbone à  $1.4 \text{ V/ECS}$ .

La tylosine est détectée à un temps de rétention de 2.88 minutes (fig. 33). Elle présente un maximum d'absorption dans l'UV à une longueur d'onde de 286 nm (fig.34).

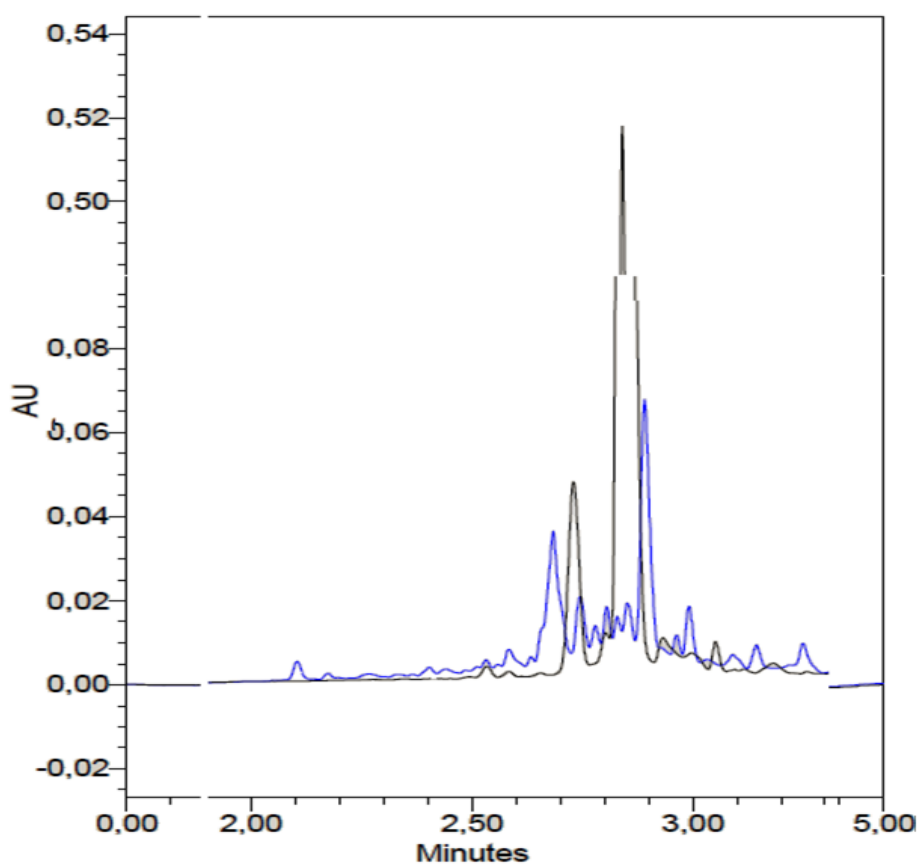
La figure 35 représente les chromatogrammes de la tylosine et de la tylosine oxydée sur électrode de feutre de carbone. Après électrolyse, La tylosine disparaît et plusieurs sous-produits d'oxydation apparaissent. Des produits plus polaires que la tylosine, sont élués à : 2.10 ; 2.40 ; 2.68 ; 2.75 ; 2.80 minutes, d'autres, moins polaires, sont élués aux temps : 3.00 ; 3.15 ; 3.75 minutes.



**Figure 33:** Chromatogramme UPLC- UVde la tylosine pure



**Figure 34:** Spectre d'absorption UV de la tylosine

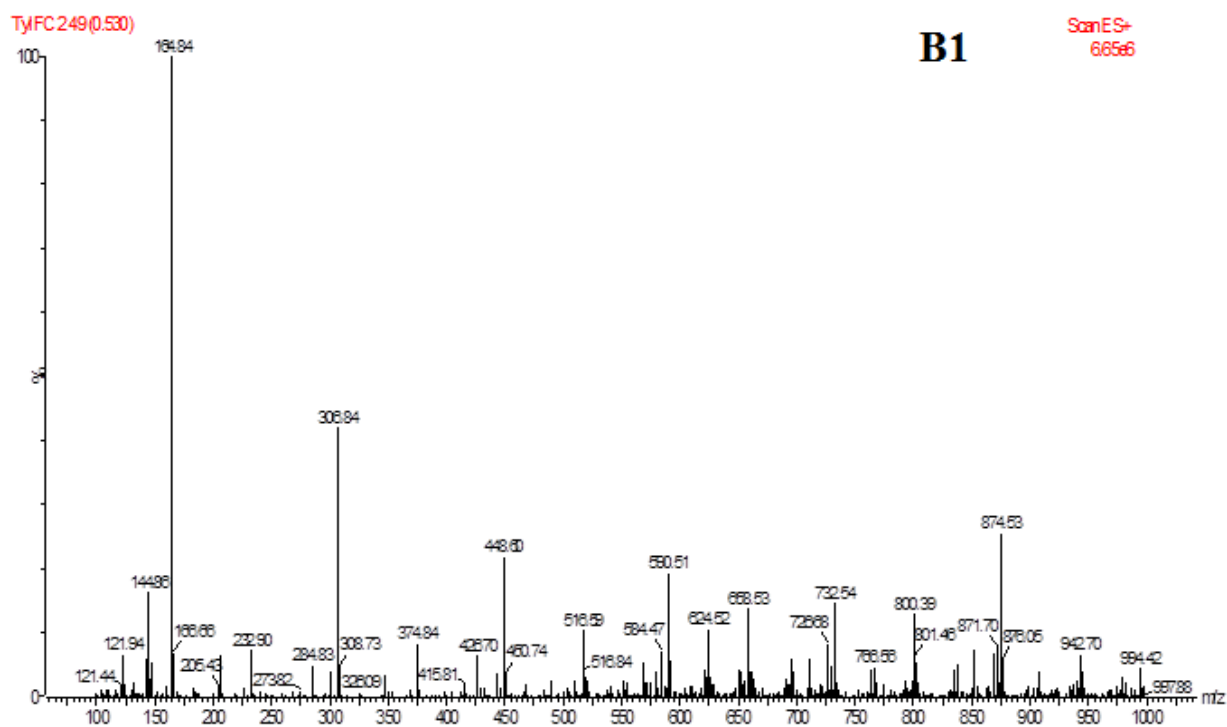
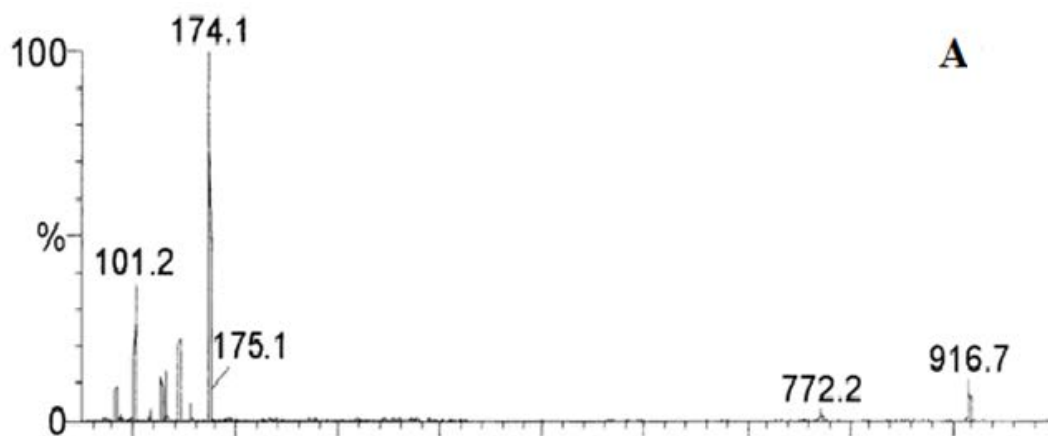


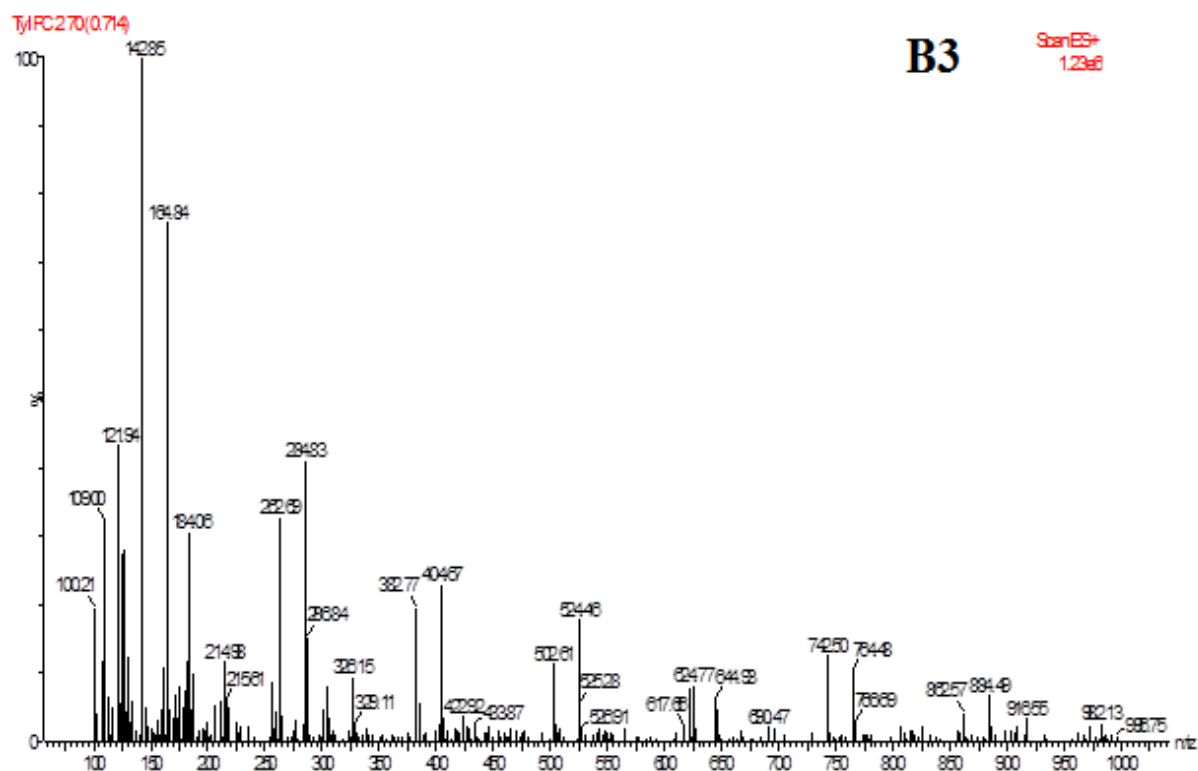
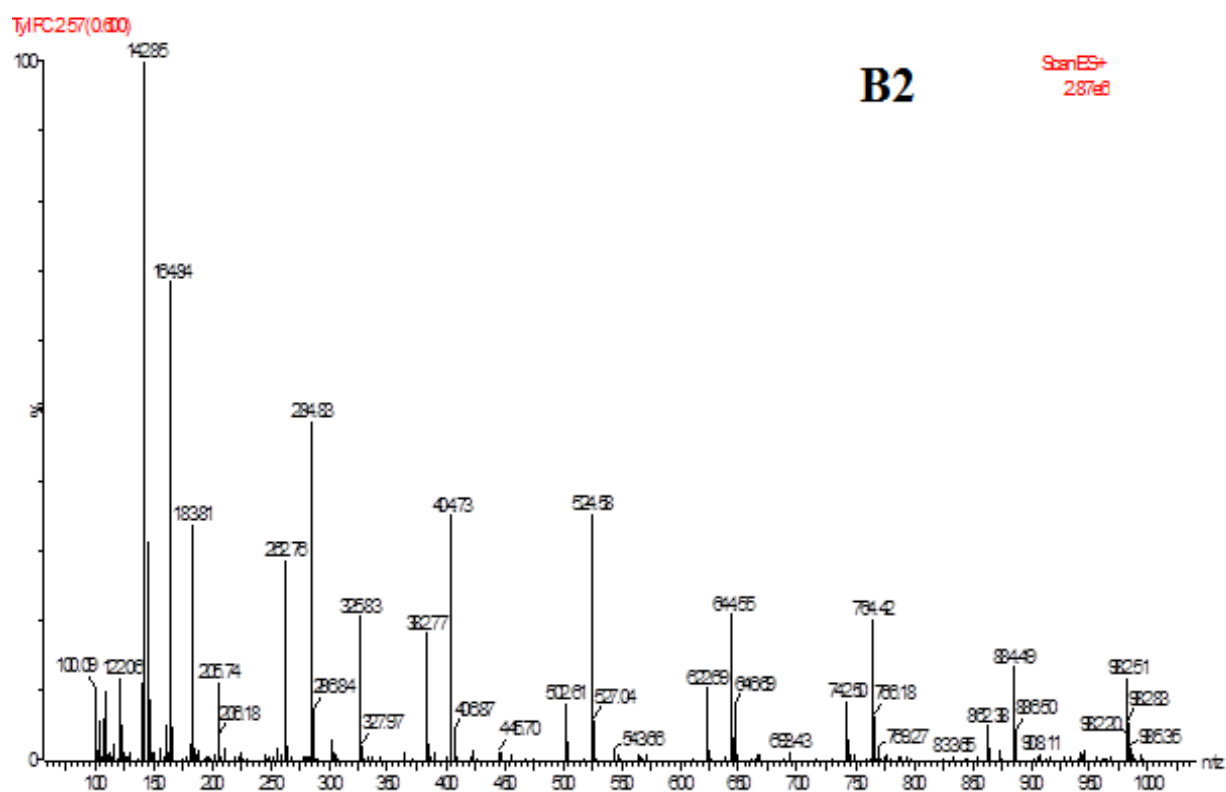
**Figure 35:** Chromatogrammes UPLC-UV de la tylosine avant (noir) et après (bleu) oxydation sur feutre de carbone à 1.4 V/ECS (débit de percolation 2 mL min<sup>-1</sup>).

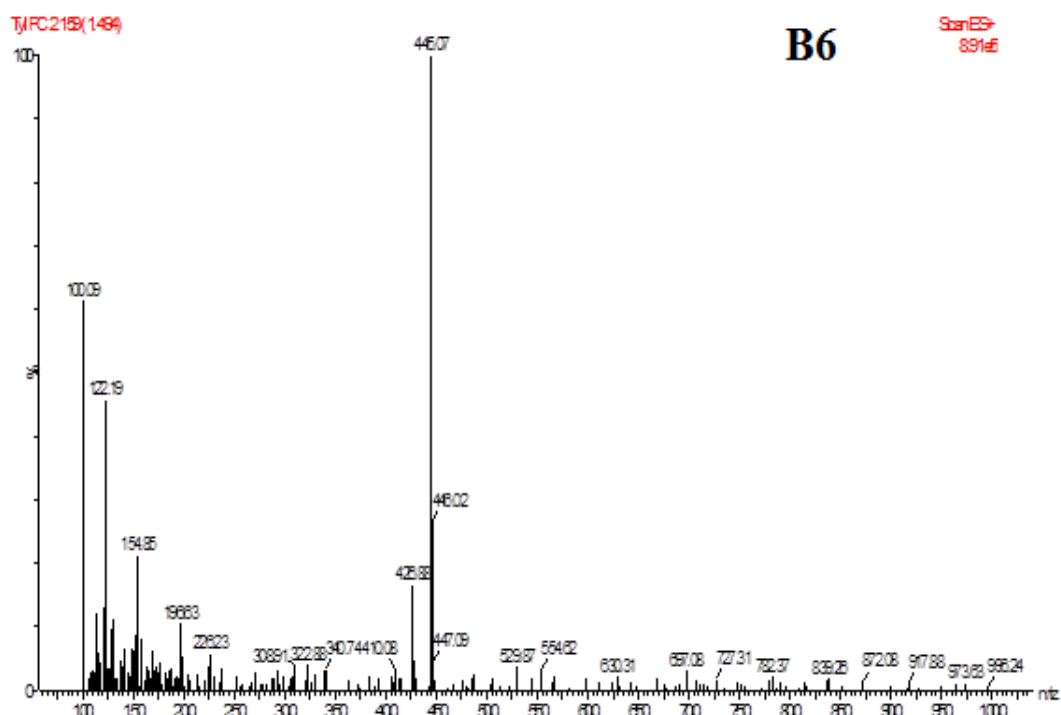
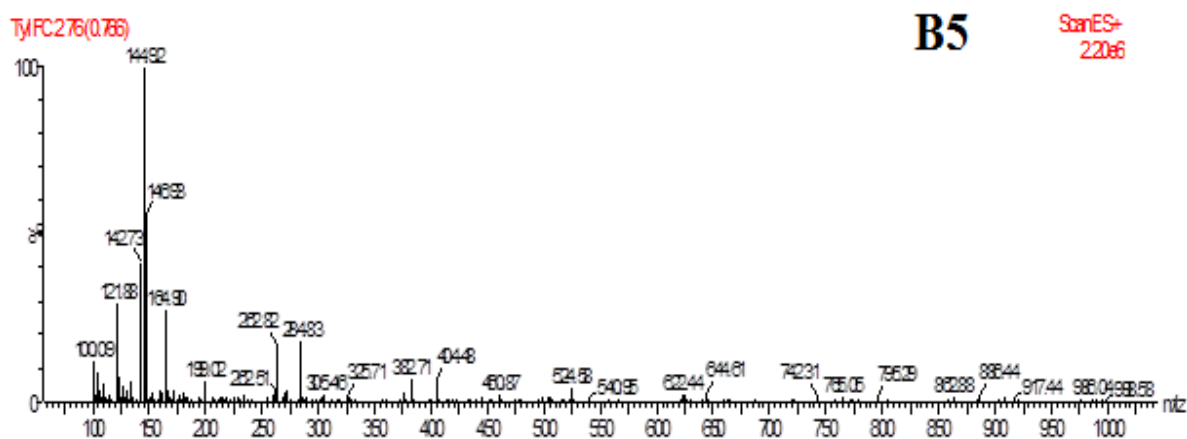
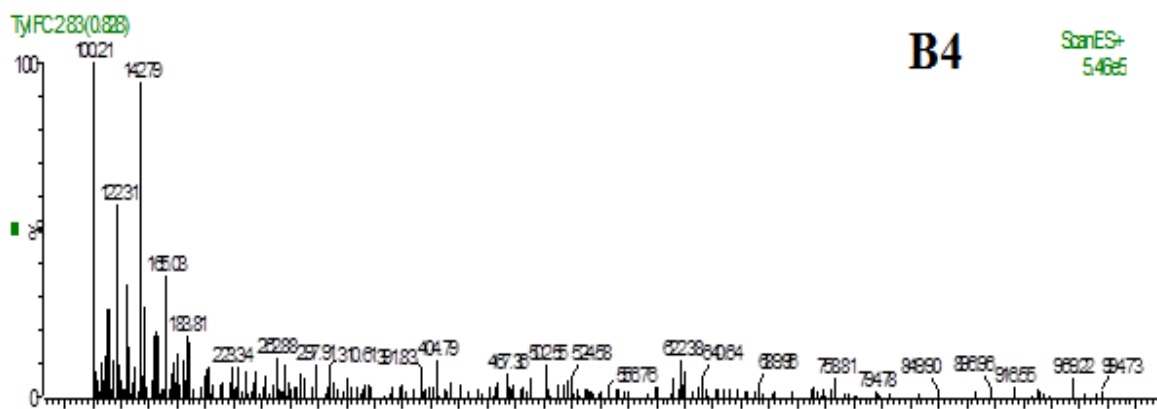
La transition aux longueurs d'onde, comprises entre 270 et 295 nm correspond à la bande carbonyle (Rouessac *et al.* 2004 ; Wuet *al.*, 2012). Dans la molécule de tylosine, les groupements carbonyles sont situés dans la lactone.

### II.2.1.4. LC- MS-MS

La technique LC-MS- MS a été utilisée pour suivre la diminution de la masse des fragments obtenus après électrolyse de la tylosine sur feutre de carbone à 1.4 V/ECS.







**Figure 36:** Fragmentations MS/MS de la tylosine (A) et de ses produits d'électrolyse sur anode de FC à 1.4 V/ECS(B1 à B6).

Six sous-produits majeurs se seraient formés au cours de l'oxydation de la tylosine sur feutre de carbone. Leurs poids molaires varient de 466 à 100 (fig. 36). Nous n'avons pas pu proposer les éventuelles structures chimiques de ces sous-produits, faute de travaux de référence dans la littérature.

### II.2.2. Tylosine sur Ni/FC

La tylosine n'étant pas réactive en réduction sur électrode de nickel, seules les électrolyses en oxydation à un potentiel de 0.55 V/ECS sont examinées.

#### Effet du débit

L'électrolyse de la tylosine sur électrode de Ni/FC a été étudiée pour différents débits (tableau 24).

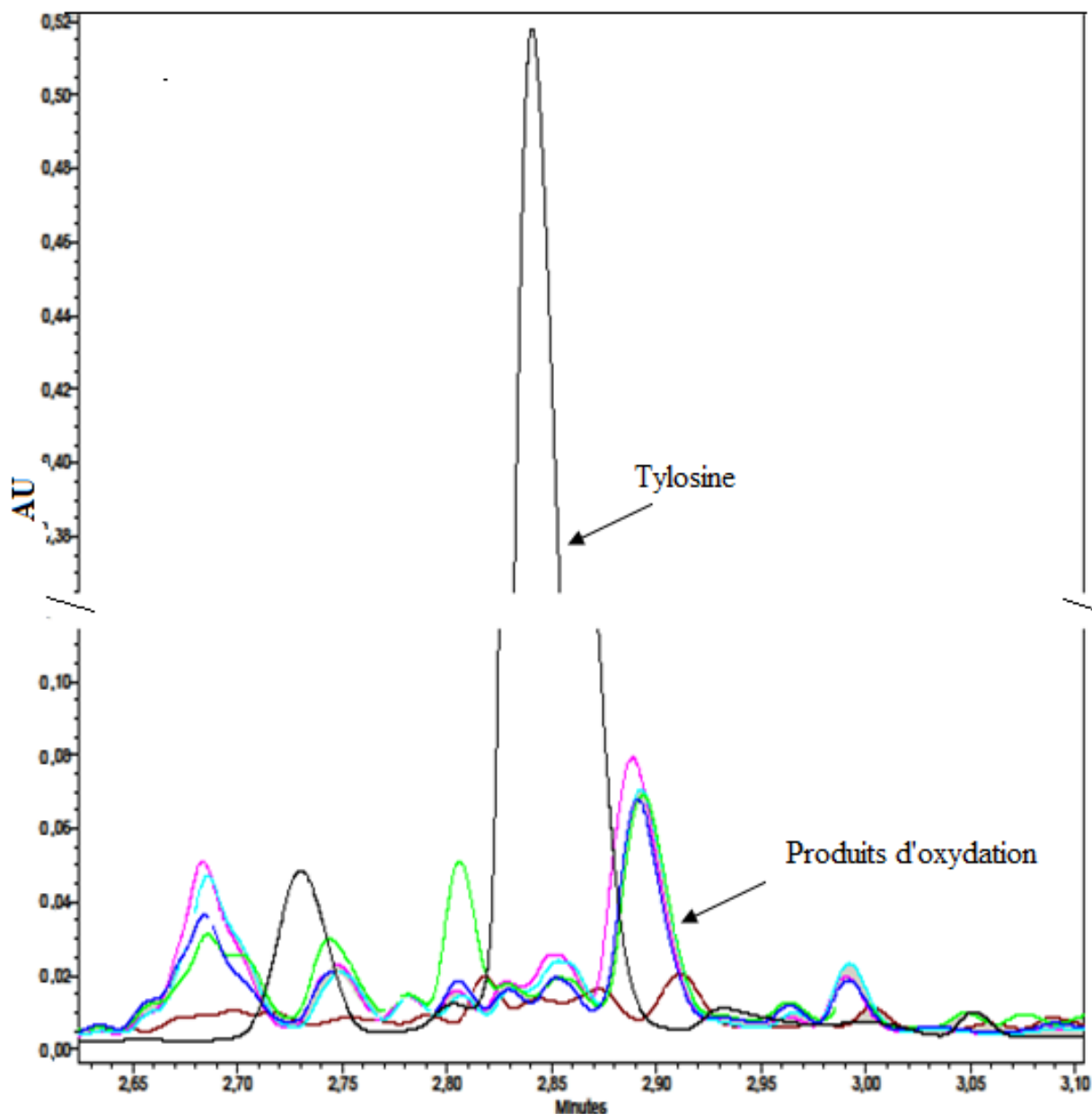
**Tableau 24** : Influence du débit sur la dégradation de la tylosine sur Ni/FC

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1	2	3	4	5
Taux d'élimin. (%)	99.47	97.12	96.78	98.06	92.26

Pour des débits inférieurs à 4 mL min<sup>-1</sup>, la dégradation de la tylosine est quasi-totale. Cela pourrait s'expliquer par l'élimination rapide et efficace des produits d'oxydation, qui se trouvent aux alentours de la surface de l'anode, sous l'effet de la percolation, libérant ainsi la surface pour l'oxydation de nouvelles molécules de tylosine.

#### II.2.2.1. Etude des chromatogrammes

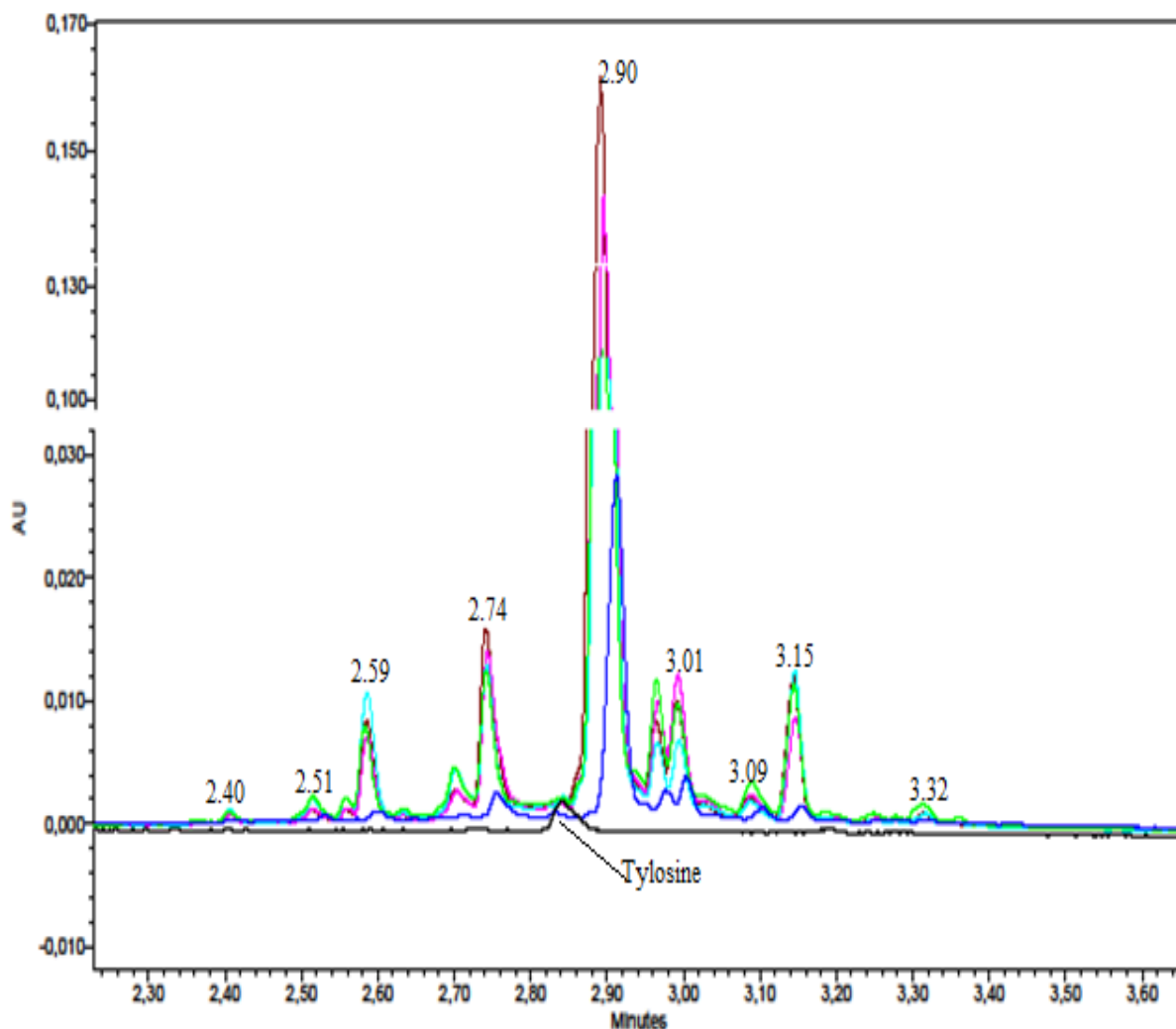
Il apparaît sur le chromatogramme représenté en figure 37, que la nature des produits d'oxydation ne dépend pas du temps de contact avec la surface de nickel, puisque tous les pics sont superposés, donc, apparaissent aux mêmes temps de rétention.



**Figure 37:** Chromatogrammes UPLC-UV de la tylosine avant (noir) et après oxydation sur nickel à 0.55 V/ECS pour différents débits de percolation (bleu, vert, bleu clair rose indigo, marron resp. pour les débits : 1, 2, 3, 4 et 5 mL min<sup>-1</sup>), détection à  $\lambda = 286$  nm. Colonne C18.

Le chromatogramme relatif à la tylosine oxydée sur électrode Ni/FC (fig. 39), met en évidence les produits suivants :

- les produits élués avant la tylosine ont des temps de rétention de : 2.40 ; 2.51 ; 2.59 ; 2.74 minutes, plus polaires que la tylosine, apparaissent en faibles quantités.
- les produits, moins polaires que la tylosine, sont élués aux temps : 2.90 (produit majoritaire) ; 3.01 ; 3.09 et 3.15 et 3.32 minutes.



**Figure 38:** Chromatogrammes des produits d'oxydation de la tylosine oxydée sur nickel à 0.55 V/ECS: tylosine non traitée (noir), (bleu, vert, bleu clair, rose indigo, marron resp. pour les débits : 1, 2, 3, 4 et 5 mL min<sup>-1</sup>). Détection à  $\lambda = 360$  nm. Colonne C18

### Absorption dans l'UV

La tylosine absorbe dans l'UV à une longueur d'onde de 286 nm où l'intensité de son pic est de 0.50 (fig.37). A cette longueur d'onde, le maximum d'intensité parmi tous les produits d'oxydation (produit de  $t_r = 2.90$  min, en rose) est de 0.08 environ (fig.37).

Par ailleurs, les produits d'oxydation sont mieux détectés à la longueur d'onde de 360 nm et ne le sont que très peu à 286 nm. Cela se traduirait par un changement de structure dans la lactone dû à une perte dans le contenu carbonyle.

Le pic du produit élué à 2.90 min a une intensité supérieur à 0.14 (fig.38), cela montre la grande différence de structure des produits d'oxydation et de la tylosine.

## **Conclusion**

L'étude de l'électrolyse des molécules cible a permis de rendre compte sur leur dégradation sur les deux types de d'électrodes poreuses. Un seul passage à travers la cellule d'électrolyse de percolation est suffisant, dans des conditions de débit, de concentration et de potentiel, pour les dégrader quasi-totalement.

Des analyses en chromatographie ont montré l'apparition de nouveaux sous-produits de structure chimique différente de celle des molécules de départ. Leur contenu en groupement carbonyle a été affecté.

Les produits d'oxydation obtenus avec l'électrode de feutre de carbone sont différents de ceux obtenus avec électrode de Ni/FC. Les taux d'élimination approchant la totalité ont été obtenus sur anode de Ni/FC en opérant à des potentiels bien plus bas que ceux utilisés en oxydation sur feutre de carbone.

### **II.3. Etude de la faisabilité du couplage**

Pour qu'un couplage de procédés soit envisageable, il est nécessaire que la première étape soit en mesure de diminuer la toxicité du composé cible et d'augmenter la biodégradabilité de la solution de départ. D'autre part, une quantité minimum de source de carbone doit être présente en solution, afin de pouvoir servir de nutriment aux microorganismes. Pour cela, plusieurs paramètres doivent être vérifiés sur les électrolysats avant d'entamer leur traitement biologique. Il s'agit de biodégradabilité et/ou de la toxicité, et de taux de minéralisation, qui donne une appréciation du pourcentage de carbone encore présent dans l'effluent après électrolyse.

#### **II.3.1. Cas de la tétracycline**

Les électrolysats étudiés sont les solutions de tétracycline réduites, oxydées, réduites puis oxydées sur électrodes de feutre de carbone, et de nickel.

##### **II.3.1.1. TC sur feutre de carbone**

###### **II.3.1.1.1. Minéralisation(COT)**

La connaissance de l'efficacité de la dégradation des molécules cibles est importante mais n'est pas suffisante pour juger de la qualité de la dépollution. Pour cela, il est nécessaire de suivre la minéralisation de la solution. L'évolution de la minéralisation pour tous les composés cibles à été déterminée par la mesure du COT (Carbone Organique Total).

La minéralisation de la tétracycline sur électrode de feutre de carbone a été examinée pour tous les potentiels de réduction et d'oxydation étudiés (Tableau 25). Bien que la tétracycline soit quasi-totalement dégradée après la réduction, le niveau de minéralisation reste bas aux potentiels examinés et cela peut s'expliquer par la non-minéralisation d'une grande partie des sous produits. Les valeurs de COT obtenues sont proches de celles de la TC non traitée ; la valeur théorique étant de  $54.6 \text{ mg L}^{-1}$ . Le taux de minéralisation n'a pas dépassé les 20%. La Demande Biologique en Oxygène ( $\text{DBO}_5$ ) permettra d'estimer la biodégradabilité de la solution électrolysée.

La dégradation par oxydation sur feutre de carbone a, également, conduit à des valeurs de COT résiduel significatives, même si le taux de minéralisation croît avec le potentiel. Les taux de minéralisation obtenus par oxydation n'ont pas dépassé les 44%. L'objectif de l'étape électrochimique n'était pas de minéraliser l'effluent, comme dans le cas des Procédés d'Oxydation Avancée (POA), mais de dégrader le composé cible, afin d'obtenir des sous produits susceptibles d'être assimilés par les microorganismes provenant de boues activées.

Un prétraitement électrochimique semble être une voie pour la molécule de TC, en raison de la quantité importante de carbone résiduel utilisable lors d'un traitement biologique ultérieur.

**Tableau 25 :** Valeurs du COT et de l'azote total des solutions de TC électrolysées en réduction sur électrode de FC

E (V/SCE)	COT( $\text{mg L}^{-1}$ )	Azote total ( $\text{mgN L}^{-1}$ )
- 1.600	56.9	5.8
- 1.300	43.4	5.2
- 1.100	49.2	5.5

**Tableau 26 :** Valeurs du COT, DCO et azote total des solutions de TC électrolysées en oxydation sur électrode de FC

E (V/SCE)	COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	DCO ( $\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$ )	DCO/COT	Azote total( $\text{mgN L}^{-1}$ )
1.000	36.5	94	2.57	4.9
1.250	33.0	83	2.51	4.3
1.400	32.0	64	2	2.6
1.600	30.7	51	1.66	0.0

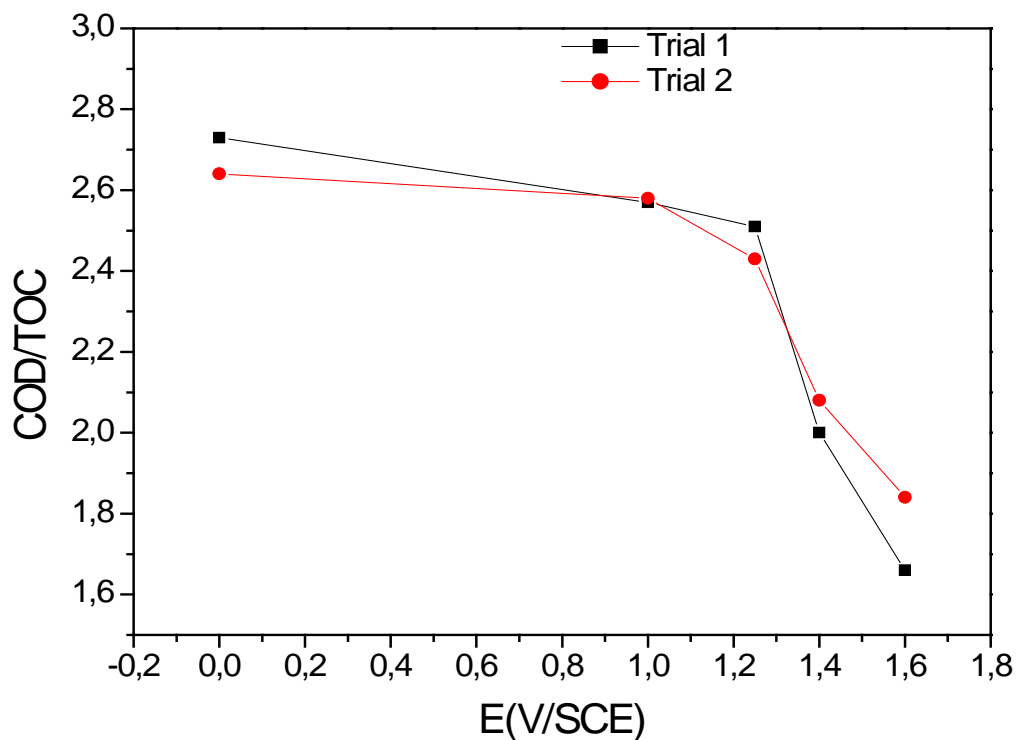
### II.3.1.1.2. Mesure de DCO

Généralement, une baisse de DCO implique une oxydation chimique de la molécule cible et, donc, une modification de sa structure chimique, conduisant à une diminution de la toxicité, alors qu'une faible minéralisation est souhaitée pour disposer de carbone résiduel nécessaire au traitement biologique (Bandara *et al.*, 1997 ; Sarria *et al.*, 2003).

Le taux d'oxydation augmente avec le potentiel. Cette augmentation est importante puisqu'elle varie de 34.7 à 59% quand le potentiel varie de 1 à 1.6 V/ECS.

Une tendance favorable pour le procédé intégré proposé, « procédé électrochimique - traitement biologique », était donc une diminution du rapport DCO/COT (Chebli *et al.*, 2010).

Pour la tétracycline non traitée, ce rapport était de 2.73, il se maintenait presque constant jusqu'au potentiel 1.25 V/ECS, puis décroissait significativement au-delà de ce potentiel (fig. 40). L'oxydation sur feutre de carbone à des potentiels supérieurs à 1.25 V/ECS, semble donc avantageuse pour l'électrolyse précédant le traitement biologique.



**Figure 39** :Evolution du rapport DCO/COT avec le potentiel d'oxydation de la TC sur feutre de carbone

### II.3.1.1.3. Estimation de la biodégradabilité (DBO<sub>5</sub>)

La DBO<sub>5</sub> de la tétracycline pure, mesurée pour la concentration de 100 mg L<sup>-1</sup>, est nulle. En termes de DBO<sub>5</sub>, la tétracycline n'est pas toxique pour les boues activées, aux concentrations inférieures à 18 mg L<sup>-1</sup>, ce seuil a été mesuré lors d'une étude effectuée par Prado *et al.*, (2010).

La biodégradabilité était vérifiée par la détermination du rapport DBO<sub>5</sub> /DCO. En effet, pour des valeurs supérieures à 0.4, l'effluent peut être considéré comme biodégradable (Pulgarin *et al.*, 1999a ; Sarria *et al.*, 2002).

Les valeurs de DBO<sub>5</sub> obtenues pour toutes les solutions électrolysées, à différents potentiels de réduction, sont très faibles mais supérieures à celles du blanc, à savoir, au-delà de la respiration endogène de la boue activée. Les solutions réduites, bien qu'elles ne soient pas toxiques pour la boue, ne sont pas biodégradables car leurs rapports DBO<sub>5</sub>/DCO est faible. Pour les potentiels anodiques, la biodégradabilité augmente avec le potentiel (Tableau 27). Pour les potentiels dépassant 1.4 V/ECS, les produits d'oxydation pourraient être considérés comme biodégradables puisque le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO est très proche de 0.4.

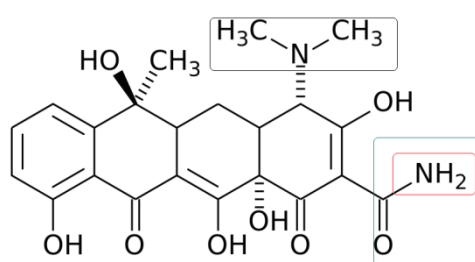
**Tableau 27** : Biodégradabilité de la tétracycline électrolysée sur feutre de carbone

Electrolyse	Réduction			Oxydation			
	E (V/ECS)	-1.600	-1.300	-1.100	1.000	1.250	1.400
DBO <sub>5</sub> (mg O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	08	07	00	12	20	23	20
DBO <sub>5</sub> /DCO	0.07	0.05	00	0.13	0.24	0.36	0.39
AOS	-	-	-	-6.30	-6.06	-4.00	-2.60

L'azote total, initialement de 5.73 mg L<sup>-1</sup> a été suivi pour les solutions électrolysées à des potentiels de la gamme 1-1.6 V/SCE, dans le but de vérifier le devenir de l'azote contenu initialement dans la molécule de tétracycline et notamment des groupements amine et diméthylamine de la tétracycline. Une diminution est observée quand le potentiel d'oxydation croît (Tableau 25), légère de 1 à 1.25 V/ECS et appréciable pour les plus grandes valeurs de potentiel. Ces résultats semblent en accord avec ceux des travaux de Kazemifard et Moore (1997), qui rapportent que l'oxydation électrochimique des tétracyclines se passe à travers le groupement phénol à la position 10 et le groupement diméthylamine à la position 4. Au potentiel 1.6 V/ECS, la tétracycline perd tout son contenu d'azote, ce qui nous a conduits à supposer que la structure de la tétracycline a été modifiée à cause, entre autres, de la rupture de la liaison C-N

(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C- CO (NH<sub>2</sub>) et/ou de C-NH<sub>2</sub> bonds (fig. 40). L'azote organique peut s'échapper, au cours d'une minéralisation, sous forme de NO<sub>x</sub>, NH<sub>3</sub>, ou N<sub>2</sub>.

Afin de confirmer la baisse du contenu en azote, des analyses d'ions nitrites et nitrates ont été réalisées. Nous avons écarté l'analyse d'ions ammonium, car dans les conditions de pH et de potentiel d'oxydation que nous avons considérées dans nos expériences, à savoir : E = 1 V/ECS = 1.245 V/ENH et pH>2 avant et après oxydation, l'azote ne peut se trouver que sous forme de nitrites ou de nitrates, et comme, d'après les analyses en chromatographie ionique, il est inexistant sous ces deux formes, il est certain qu'il n'existe pas sous forme d'ammonium d'après le diagramme d'équilibre potentiel-pH du système azote-eau (fig.41).



**Figure 40:** Eventuels emplacements de rupture de liaisons carbone-groupements azotés, lors de l'oxydation électrochimique de la TC sur feutre de carbone

#### II.3.1.1.4. Combinaison réduction - oxydation sur feutre de carbone

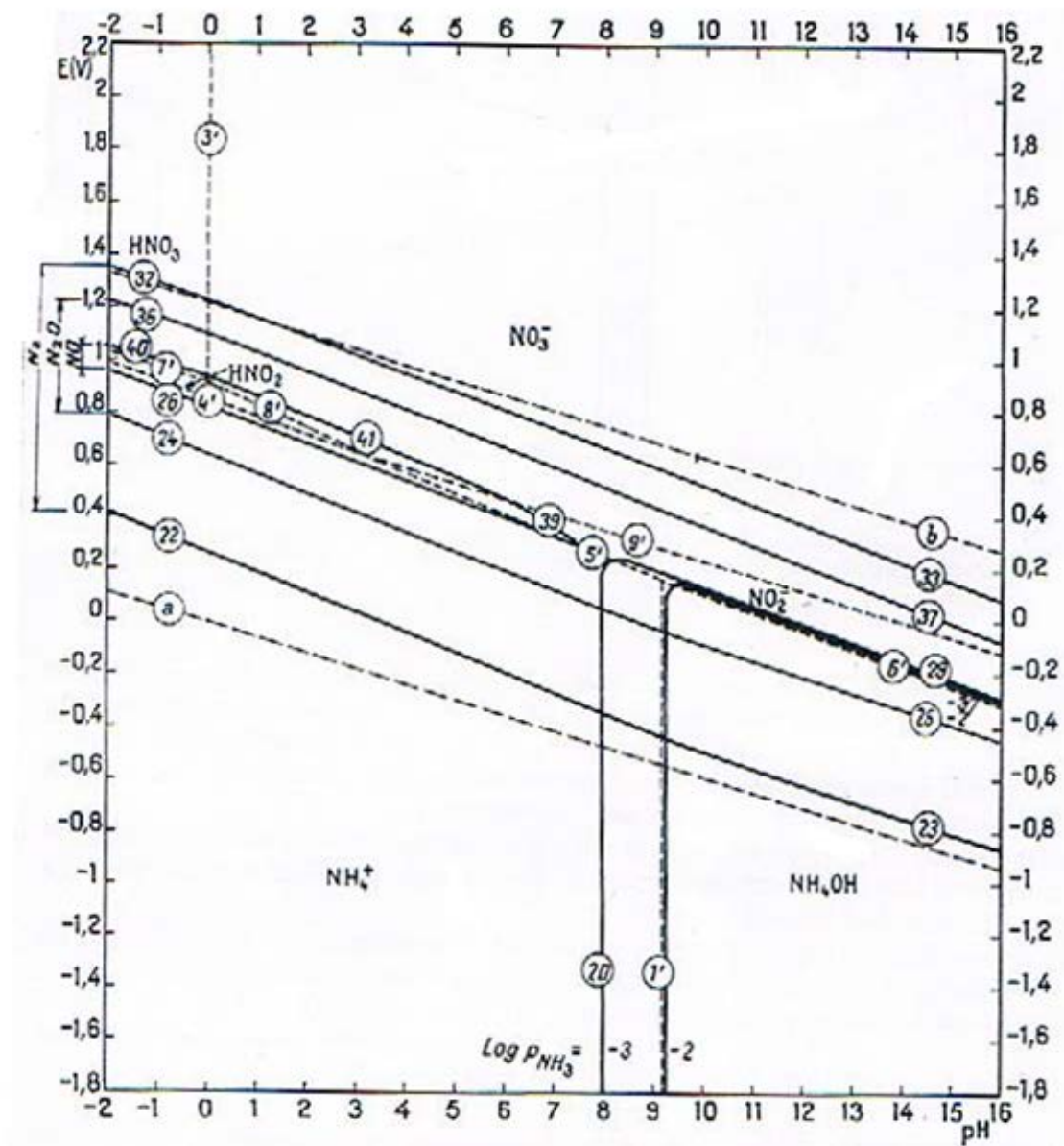
La courbe intensité-potentiel obtenue par voltammétrie cyclique pour la tétracycline après sa réduction au potentiel de -1.3 V/ECS a clairement montré une réponse en oxydation (fig.13 du chapitre I). Ce résultat a été exploité pour examiner la biodégradabilité après l'oxydation de la solution de tétracycline réduite à 1 et 1.6 V/SCE. Les résultats correspondants sont reportés dans le Tableau 28.

Une étape d'oxydation succédant à la réduction s'est avérée utile pour augmenter la biodégradabilité. En effet, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO ratio s'élevait de 0.05 pour la tétracycline réduite à -1.3 V/ECS et augmente à 0.39 quand la réduction était suivie par une oxydation.

La même conclusion pourrait être faite si l'oxydation à 1 V/ECS était comparée à la réduction-oxydation combinée. En effet, le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO croit de 0.13 à 0.39 et de 0.13 à 0.41 respectivement quand l'étape de réduction est suivie d'une oxydation à 1 et 1.6 V/ECS.

Un test de toxicité Microtox a permis de conclure sur la chute de toxicité en termes d'Ec50, qui est passée de 13, pour la tétracycline pure, à 54%, après 30 minutes, pour la tétracycline réduite puis oxydée à 1.6 V/SCE (Tableau 30).

Le test de toxicité Microtox est un test de toxicité aiguë et les microorganismes utilisés sont des bactéries *Vibrio fischeri*, il faut être prudent sur les résultats : une forte toxicité obtenue par ce test n'indique pas forcément une forte toxicité pour des microorganismes issus de boues activées, mais cela permet de donner une tendance et d'établir des comparaisons entre différents composés (Yahiat, 2010).



**Figure 41:** Diagramme d'équilibre potentiel-pH du système azote-eau, à 25 °C (les pressions partielles indiquées de  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$  et  $\text{NO}$  sont relatives aux solutions contenant 1g d'azote dissous par litre sous toutes les formes  $\text{NH}_4^+ + \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_2 + \text{NO}_2^- + \text{HNO}_3 + \text{NO}_3^-$ ) (POURBAIX, 1974)

La diminution du rapport DCO/COT de 2.73 (pour la tétracycline pure) à 2.16 (Tableau 28) est plus abrupte pour la combinaison réduction-oxydation que pour l'oxydation seule, qui décroissait de 2.73 à 2.57 (Tableau 26), pour un même potentiel d'oxydation de 1 V/ECS, d'où une meilleure tendance au couplage pour le procédé intégré proposé (Chebli *et al.* 2010).

**Tableau 28 : Résultats du traitement de la TC combinant réduction et oxydation**

Electrolyse	E = -1.3 V/ECS	E = - 1.3 V/ECS puis oxyd. à 1 V/SCE	Réd. à E = - 1.3 puis Oxyd. à 1.6 V/SCE
COT (mg L <sup>-1</sup> )	43.40	37.35	36.0
DCO (mg L <sup>-1</sup> )	133	81	61
DCO/COT	3.66	2.16	1.69
AOS	-8.25	-4.67	-2.77
DBO <sub>5</sub> /DCO	0.05	0.39	0.41

### II.3.1.2. Tétracycline sur électrode Ni/FC

#### II.3.1.2.1. Minéralisation(COT)

Sur anode de nickel, le taux de minéralisation de la tétracycline est bien plus faible que sur anode de feutre de carbone. Il est de l'ordre de 15% pour les débits supérieurs à 3 mL min<sup>-1</sup>.

La dégradation par électrolyse sur surface de nickel conduit à des valeurs de COT résiduel importantes. En effet, les taux de minéralisation ne dépassent pas les 32% (Tableau 29). Une quantité importante de carbone résiduel disponible est très favorable pour une culture biologique ultérieure.

**Tableau 29 : Taux de minéralisation de la TC à 100 mg L<sup>-1</sup> sur anode Ni/FC**

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	1.00	2.25	3.50	4.75	6.00
(COT <sub>0</sub> -COT)/COT <sub>0</sub> (%)	31.21	22.43	14.83	13.30	13.30

#### II.3.1.2.2. Mesure de la DCO

Le rapport DCO/COT, initialement de 2.85 pour la tétracycline non traitée (mesurée pour la tétracycline dans NaOH 0.1 M), est passé à 1.9, après son oxydation électrochimique au débit de percolation de 3 mL min<sup>-1</sup> (Tableau 30). Cette diminution importante indique que

l'oxydation de la tétracycline sur anode poreuse Ni/FC semble appropriée avant l'étape biologique (Chebli *et al.*, 2010).

### II.3.1.2.3. Estimation de la biodégradabilité (DBO<sub>5</sub>)

Le rapport DBO<sub>5</sub>/DCO, nul pour la tétracycline non traitée, dépasse la valeur 0.4 pour des débits de percolation inférieurs ou égaux à 3 mL min<sup>-1</sup>.

Le test Microtox montre aussi cette tendance à la biodégradabilité ; la toxicité a nettement diminué suite à l'oxydation de la tétracycline sur nickel. En effet, la valeur de Ec<sub>50</sub>, au bout de 30 minutes, est passée de 13 pour la tétracycline pure, à 54 pour la tétracycline oxydée sur Ni/FC (Tableau30).

**Tableau 30 :** Test Microtox de la tétracycline avant et après électrolyse sur FC et Ni/FC

Ec50	TC non traitée	TC réd. et oxyd. sur FC à -1.3 et 1.6 V/ECS	TC oxyd. sur Ni/FC à 0.6 V/SCE
15 min	44	170	77
30 min	13	54	52

**Tableau 31 :** Résultats de l'oxydation de la TC sur anode de Ni/FC à 0.7 V/ECS

Débit (mL min <sup>-1</sup> )	TC pure	1	3	5
COT (mg L <sup>-1</sup> )	54.01	37.82	49.47	46.42
DCO(mg d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	154	113	94	107
DCO/COT	2.85	2.98	1.90	2.31
AOS	-7.40	-7.95	-3.6	-3.6
DBO <sub>5</sub> /DCO	00	0.44	0.46	0.32

### II.3.1.3. Conclusions sur l'électrolyse de la tétracycline

L'étude des solutions de tétracycline électrolysées sur anodes de feutre de carbone et de feutre de carbone revêtu de nickel a permis de tirer les conclusions suivantes :

#### En oxydation

La minéralisation partielle de la molécule, sur les deux électrodes, laisse envisager un traitement biologique complémentaire. En effet, les taux de minéralisation ont atteint les 43.77% sur anode de feutre de carbone (E = 1.6 V/ECS) et 31.21% sur anode de Ni/FC (E = 0.7 V/ECS).

La biodégradabilité a été améliorée par les électrolyses en oxydation. Le rapport  $DBO_5/DCO$  est passé de 00, pour la tétracycline non traitée, à 0.39 pour la tétracycline oxydée à 1.6 V/ECS, sur anode de feutre de carbone. Sur anode de Ni/FC, ce rapport a atteint les 0.44 pour un potentiel d'oxydation de 0.7 V/ECS.

Pour les deux types d'anodes, les solutions électrolysées peuvent être considérées comme biodégradables.

Sur anode de feutre de carbone, une étape de réduction précédant l'oxydation a permis d'améliorer la biodégradabilité et de promouvoir la tendance au couplage qui se traduit en une baisse du rapport  $DCO/COT$ . Celui-ci est passé de 2.57 pour l'oxydation à 1 V/ECS à 2.16 quand l'oxydation au même potentiel (1V/ECS) est précédée d'une réduction à - 1.3 V/ECS.

La toxicité de la tétracycline a, significativement, baissé après oxydation sur feutre de carbone et sur Ni/FC.

L'effet antibactérien de la tétracycline a baissé suite à une perte dans le contenu carbonyle et hydroxyle de la molécule.

### En réduction

De faibles taux de minéralisation ont été obtenus pour toutes les solutions réduites. En effet, les valeurs de carbone résiduel obtenues après réduction (49.2 mg L<sup>-1</sup> pour -1.1V/ECS, par exemple) sont proches de celle de la tétracycline non traitée. Cela aurait pu se montrer avantageux quant à un traitement biologique ultérieur, mais les valeurs de  $DBO_5$  des solutions réduites ont légèrement dépassé celles des blancs, mais aucune progression significative du rapport  $DBO_5/DCO$  n'a été obtenue. De ce fait, aucune électrolyse en réduction, aussi bien sur la cathode en feutre de carbone que sur celle en Ni/FC, n'est biodégradable.

## II.3.2. Cas de la tylosine

### II.3.2.1. Tylosine sur électrode de feutre de carbone

Dans ces essais, la concentration de la tylosine est de 100 mg L<sup>-1</sup>, l'électrolyte support est Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1 M) et le débit de percolation est fixé à 3 mL min<sup>-1</sup>.

**Tableau 32** :Résultats de l'électrolyse de la tylosine sur anode de FC

Potentiel (V/ECS)	Avant électrolyse	- 1.6	+ 1.4
COT (mg L <sup>-1</sup> )	54	53	33.50
DCO (mg d'O <sub>2</sub> L <sup>-1</sup> )	145	140	59
DCO/COT	2.68	2.64	1.76
AOS	- 6.74	-6.56	-3.04
$DBO_5/DCO$	00	00	0.34

Un taux de minéralisation de 38% a été atteint après électrolyse sur feutre de carbone, au potentiel d'oxydation de 1.4 V/ECS, ce qui permet d'assurer un résiduel de carbone organique suffisant pour une culture bactérienne ultérieure. Le rapport  $DBO_5/DCO$  a augmenté jusqu'à atteindre la valeur de 0.34. Un traitement biologique sur cette solution électrolysée mérite d'être vérifié d'une part, parce que la biodégradabilité de la tylosine s'est améliorée, d'autre part, parce que le rapport  $DBO_5/DCO$  est loin de la limite de biodégradabilité qui est de 0.4. D'autre part, le rapport  $DCO/COT$  décroît de 2.68 à 1.61 et le paramètre AOS croît considérablement de -6.74 à -3.04. L'évolution de ces deux nombres indique une bonne tendance au couplage des procédés oxydation électrochimique et traitement biologique.

La réduction à -1.6 V/ECS, n'a pas permis d'obtenir une minéralisation importante. De plus, aucune évolution de la biodégradabilité n'a été observée.

### II.3.2.2. Tylosine sur électrode de Ni/FC

La concentration de la tylosine, considérée dans les expériences, est de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , l'électrolyte support est NaOH (0.1 M). Le débit de percolation varie de 1 à  $3 \text{ mL min}^{-1}$ . Le potentiel d'oxydation est fixé à 0.55 V/ECS qui correspond au pic observé en oxydation en voltammétrie cyclique.

**Tableau 33 :** Oxydation de la tylosine  $100 \text{ mg L}^{-1}$  sur anode de Ni/FC à 0.55 V/ECS

Débit ( $\text{mL min}^{-1}$ )	Tylosine non traitée	1	2	3
COT ( $\text{mg L}^{-1}$ )	56.31	40.22	39.02	45.17
DCO ( $\text{mg d'O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$ )	143	60	63	58
$DBO_5/DCO$	0.00	0.42	0.39	0.43
$DCO/COT$	2.54	1.50	1.61	1.28
AOS	-6.15	-1.96	-2.45	-1.13

L'oxydation de la tylosine sur électrode de Ni/FC, (Tableau 33), conduit à des taux de minéralisation n'excédant pas les 29%, ce qui est favorable pour un traitement biologique ultérieur. La biodégradabilité, en termes du rapport  $DBO_5/DCO$ , a, également, été améliorée, puisque ce rapport est passé de zéro à 0.43.

Enfin, le paramètre AOS a augmenté significativement de -6.15 à -1.13 tandis que le paramètre  $DCO/COT$  a baissé de 2.54 à 1.28. L'évolution de ces deux paramètres est en faveur du couplage des deux traitements électrochimique et biologique.

### II.3.2.3. Conclusions sur les électrolyses de la tylosine

L'électrolyse de solutions de tylosine sur des anodes de feutre de carbone et de feutre de nickel revêtu de nickel (Ni/FC) a permis d'aboutir aux résultats suivants :

#### **En oxydation**

Des taux d'élimination allant de 92 à 100% ont été obtenus dans la gamme de débits 1-6 mL min<sup>-1</sup>, par oxydation sur les électrodes de feutre de carbone et de nickel.

L'analyse UPLC-UV a permis de mettre en évidence une multitude de sous-produits qui absorbent à une longueur d'onde très différente de celle de la tylosine pure, laissant ainsi supposer que le contenu carbonyle de la lactone a été affecté par l'oxydation. La fragmentation LC-MS-MS a permis de montrer que ces produits d'oxydation sont plus légers que la tylosine.

Les taux de minéralisation ont atteint les 38%, sur anode de feutre de carbone (E = 1.4 V/ECS) et 29% sur anode de Ni/FC (E = 0.55 V/ECS). La quantité de carbone organique résiduel est suffisante pour servir de substrat en traitement biologique ultérieur.

La biodégradabilité des solutions de tylosine est nettement améliorée par l'étape d'oxydation sur les deux types d'anode.

Les paramètres DCO/COT et AOS ont évolué en faveur du couplage des procédés oxydation électrochimique et traitement biologique, pour les deux types d'anode.

L'oxydation de la tylosine sur anode de Ni/FC conduit à une meilleure biodégradabilité que sur feutre de carbone, en opérant à un potentiel plus bas.

#### **En réduction**

De plus faibles taux de minéralisation et d'élimination de la molécule ont été obtenus en réduction sur cathode de feutre de carbone qu'en oxydation.

Aucune évolution de la biodégradabilité ni des paramètres de tendance au couplage (DCO/COT et AOS) n'a été observée.

# Chapitre III.- Traitement biologique

Après un seul passage à travers la cellule à percolation, les solutions de tétracycline et de tylosine électrolysées sont collectées pour subir un traitement biologique. Elles ont été mises en culture de boues activées de station d'épuration d'eaux résiduaires urbaines, dans un milieu contenant des suppléments nutritifs, en présence/absence de glucose, comme source supplémentaire de carbone, et du chlorure d'ammonium comme source d'azote. Ces ajouts permettent de favoriser la croissance bactérienne.

En plus des solutions électrolysées, nous avons examiné le traitement biologique des molécules de tétracycline et de tylosine sur boues activées.

Une acclimatation des boues à la tétracycline et à ses produits d'oxydation a également été étudiée.

## III.1. Cas de la tétracycline

### III.1.1 Tétracycline pure

Le traitement biologique de la tétracycline pure à  $100 \text{ mgL}^{-1}$  a été examiné, sur des boues activées normales et sur des boues activées préalablement acclimatées à la tétracycline.

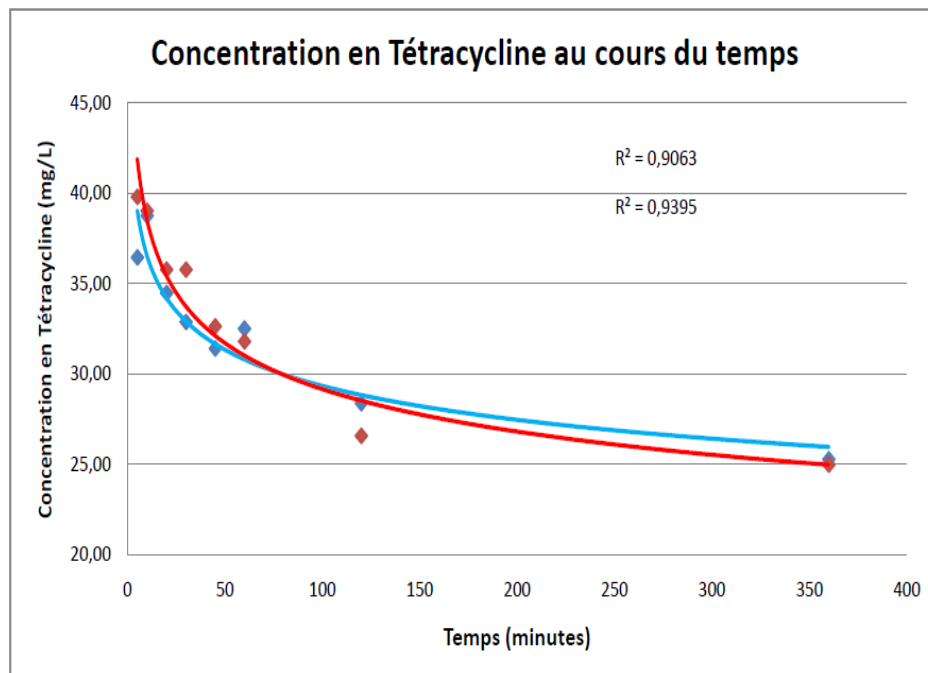
#### III.1.1.1. Traitement sur boues normales

Lors de la culture biologique, une diminution de la concentration en tétracycline est observée durant les treize premières heures, temps au bout duquel, 75% de la tétracycline ont disparu de la phase liquide. Cette diminution, ayant eu lieu dans un temps très court pour que la tétracycline soit biodégradée, est certainement liée à l'adsorption de ce composé sur les boues activées. Cette tendance a été observée par Yahiat *et al.*, (2011) où la diminution du pH ainsi que la croissance bactérienne, également observées lors de notre étude (figures 44 (a) et (b)) s'expliqueraient par l'assimilation du co-substrat (glucose à  $200 \text{ mgL}^{-1}$ ). La métabolisation du glucose est mise en évidence par la diminution brusque des valeurs de COT et DCO durant les premières heures de culture (fig. 43 (c) et (d)).

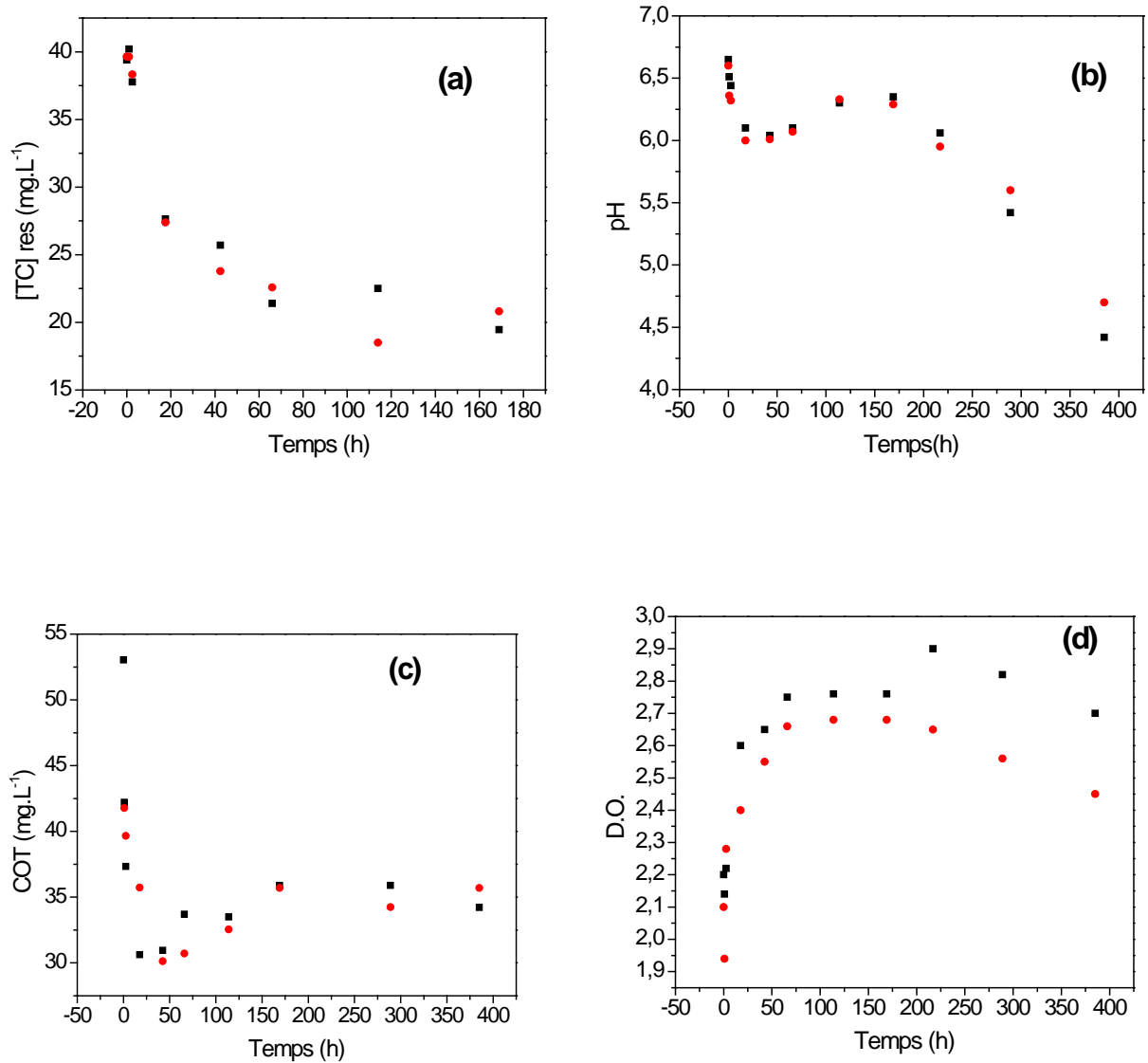
Pour mettre en évidence le phénomène d'adsorption de la tétracycline sur les boues activées, nous avons procédé à un essai préliminaire d'adsorption (fig. 42). La concentration initiale de TC est de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , la concentration de la boue est  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ . Au bout de 5.8 h, la concentration de la TC a chuté de  $100$  à  $25 \text{ mg L}^{-1}$ .

Après 100 heures, une augmentation de la concentration COTest observée et l'absorbance décroît (fig.43 (c) et (d)), ce qui pourrait être lié à l'effet bactéricide de la tétracycline et à une lyse cellulaire. En effet, lors d'une lyse cellulaire, les cellules des microorganismes éclatent et un relargage de composés intracellulaires est observé. Il faut noter qu'avant d'être métabolisés par les microorganismes, les substrats sont stockés par les cellules. La croissance bactérienne étant faible, le pH reste stable jusqu'à 600 heures environ.

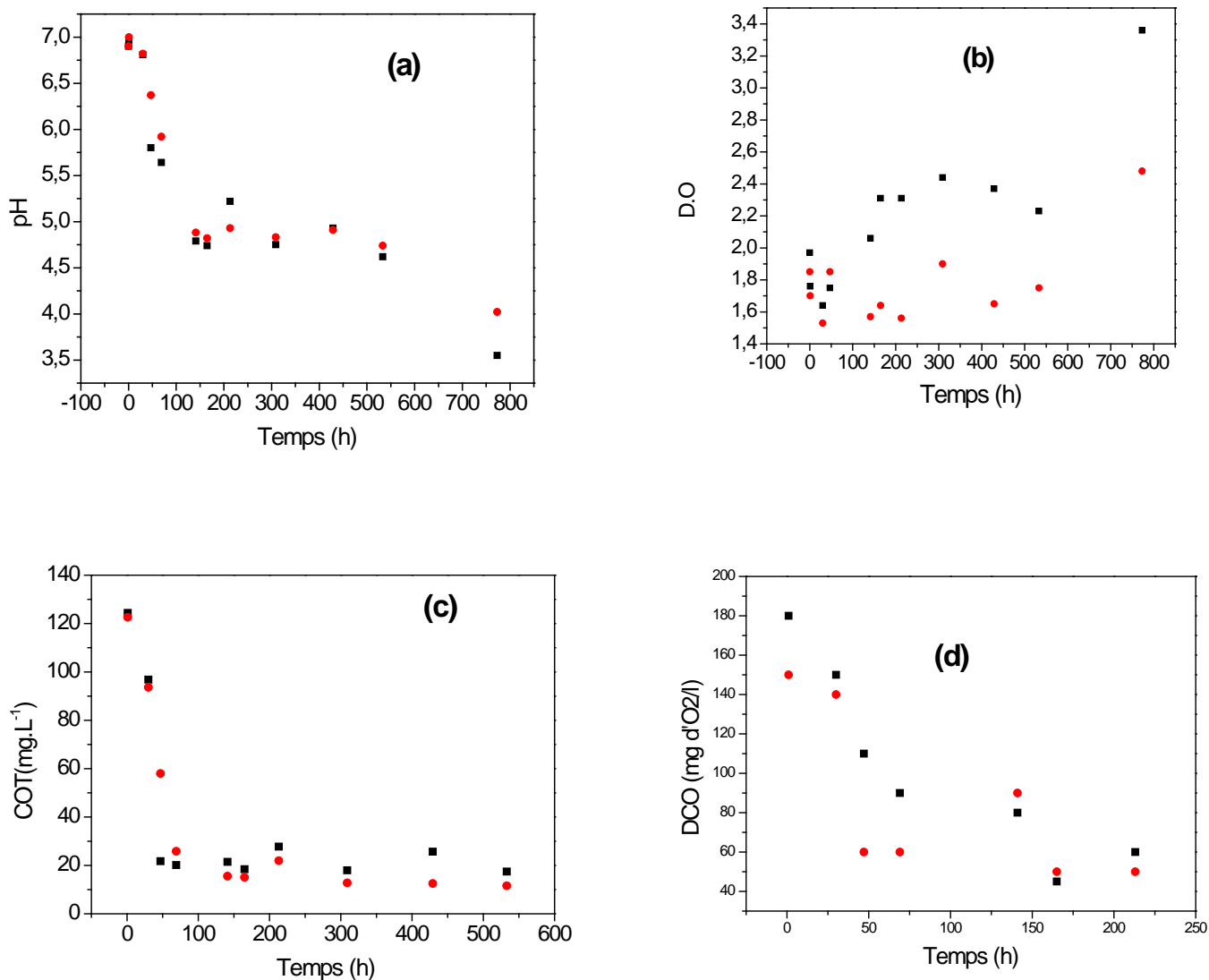
Par ailleurs, la culture sous tétracycline, en présence de glucose, permet d'obtenir un taux de minéralisation (fig. 44 c) légèrement meilleur qu'en absence de glucose, ce qui pourrait s'expliquer soit par une augmentation de la biomasse suite à l'assimilation du glucose, et par conséquent une plus grande quantité de tétracycline adsorbée, soit par une meilleure résistance des bactéries à l'effet toxique de la tétracycline, ce qui diminue le phénomène de lyse cellulaire.



**Figure 42:** Adsorption de la TC  $100 \text{ mg L}^{-1}$  sur boue activée ( $1.5 \text{ g L}^{-1}$ )



**Figure 43:** Suivi de la concentration de la TC (a), pH (b), du carbone total résiduel COT(c), et de la croissance bactérienne (d) de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> au cours d'une culture mixte en absence de glucose



**Figure 44:** Suivi de la concentration de la TC (a), pH (b), du carbone total résiduel COT(c), et de la croissance bactérienne (d) de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> au cours d'une culture mixte en présence de glucose

### III.1.1.2. Traitement sur boues acclimatées

#### Acclimatation

L'opération d'acclimatation des boues qui consistait à remplacer des volumes de surnageant par les mêmes volumes de milieux frais contenant des doses croissantes de tétracycline, s'est déroulée comme il est décrit dans le tableau 34.

**Tableau 34 :Acclimatation des boues à la TC**

Temps (j)	V TC ajouté (mL)	[TC]réacteur (mg L <sup>-1</sup> )	Vtraces (mL)	Vminéraux (mL)	V Glucose (mL)	Eau qsp 250 (mL)	Vsurn.écarté (mL)
0	5	2	1.25	12.5	1	148	00
0.5	12.5	5	0.25	2.5	1	34	50
1.54	20	8	0.25	2.5	1	26	50
3.8	35	14	0.25	2.5	1	11.25	50
5.55	35	14	0.25	2.5	1	11.25	50
8	50	20	1.25	12.5	1	00	65
10	50	20	00	00	1	00	51
12	70	28	0.25	2.5	1	00	74
14	70	28	0.25	2.5	1	00	74
16	90	36	0.25	2.5	1	00	94
18	90	36	0.25	2.5	1	00	94
20	120	48	1.25	12.5	1	00	135
22	120	48	0.6	6	1	00	128
24	150	60	0.75	7.5	1	00	160
26	150	60	0.75	7.5	1	00	160
28	175	70	0.85	8.5	1	00	185
31	175	70	0.85	8.5	1	00	185
33	190	76	0.95	9.5	1	00	201
35	190	76	0.95	9.5	1	00	201
37	210	84	1	10	1	00	222
39	210	84	1	10	1	00	222
41	230	92	1	10	1	00	242
43	230	92	1	10	1	00	242
45	250	100	1.25	12.5	1	00	250
47	250	100	1.25	12.5	1	00	250

### Analyse des surnageants d'acclimatation

Avant chaque remplacement de surnageant, au-delà de deux jours en moyenne, une analyse de la concentration de la tétracycline résiduelle est effectuée afin de décider si nous pouvons passer à une concentration supérieure du milieu frais. Ces résultats d'analyse sont reportés dans le tableau 35.

**Tableau 35 :** Concentrations résiduelles de la TC aux différents temps de prélèvement

Temps (jr)	00	0.5	1.54	3.8	5.55	8	10	12
[TC] (mg L <sup>-1</sup> )	0	0	0	0	0	0	0	0
Temps (jr)	14	16	19	22	24	26	28	31
[TC] (mg L <sup>-1</sup> )	1.41	1.5	1.7	1.64	3	2.1	2.48	6
Temps (jr)	33	35	37	39	41	43	45	47
[TC] (mg L <sup>-1</sup> )	6.4	7.9	9.3	11.3	12.14	11.87	00	00

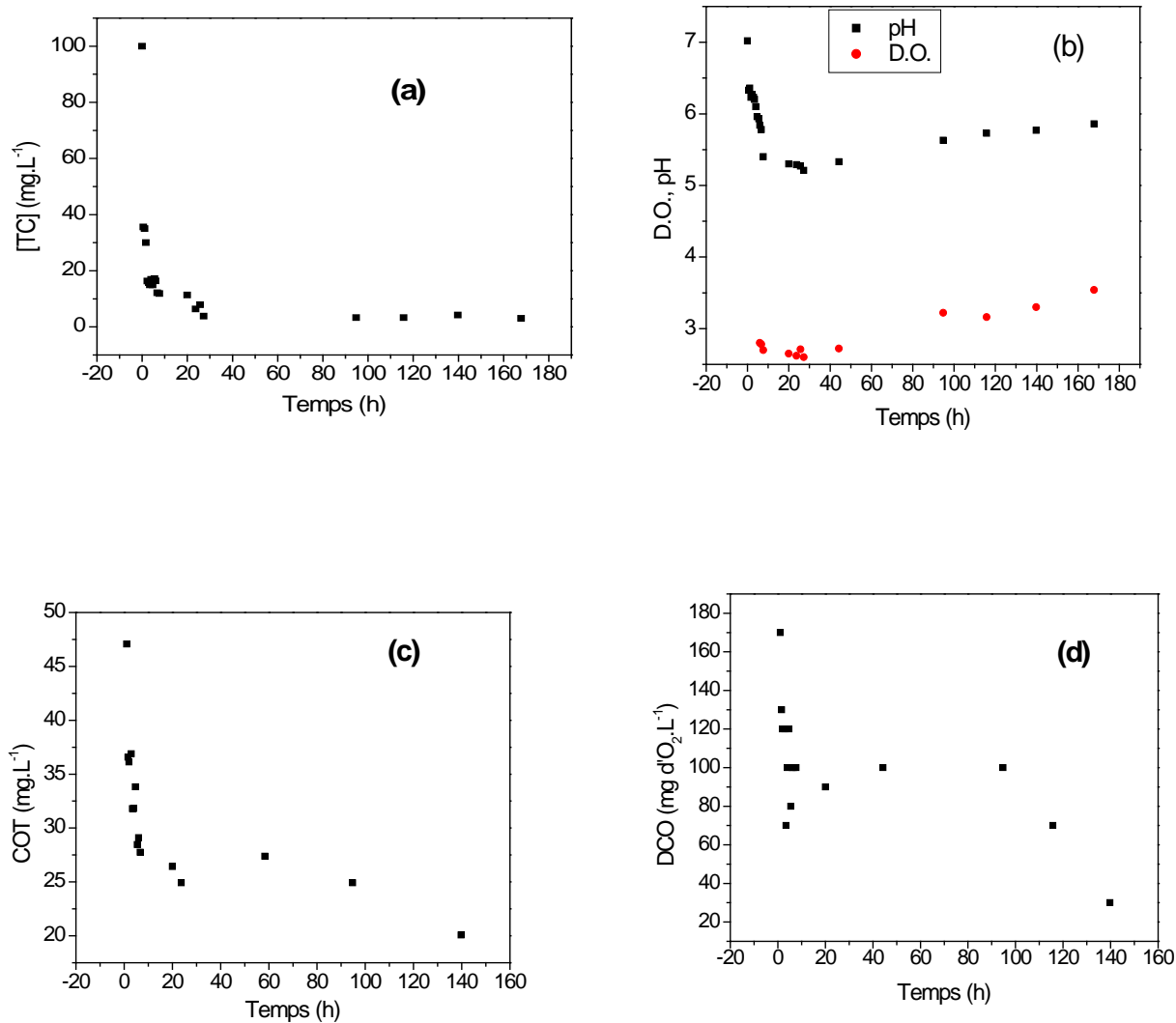
Aux derniers ajouts de tétracycline pure, qui correspondent à des concentrations supérieures à 80 mg L<sup>-1</sup>, il n'en reste plus que quelques 12 mg L<sup>-1</sup>, au 43<sup>ème</sup> jour. Deux jours plus tard, aucune trace de tétracycline n'est décelée. Cela ne peut pas être dû qu'à l'adsorption de la tétracycline sur la boue acclimatée, car cette dernière serait saturée par les ajouts progressifs de tétracycline.

### Cultures de boues activées acclimatées sous tétracycline pure

Des boues acclimatées à la tétracycline peuvent être en mesure d'assimiler la tétracycline jusqu'aux concentrations de 100 mg L<sup>-1</sup>.

La cinétique de l'assimilation de la tétracycline sur boues acclimatées est beaucoup plus rapide qu'en traitement avec boues normales. En effet, la concentration résiduelle de tétracycline a baissé jusqu'à 16.33 mg L<sup>-1</sup> au bout de 2.35 h (fig. 45 a) avec boues acclimatées, alors qu'elle n'a atteint que 18.5 mg L<sup>-1</sup>, au bout de 22.5 h, avec boues non acclimatées (fig. 43a). A la fin du traitement, un taux d'élimination de 94% a été atteint au bout de 24h avec boues acclimatées, contre un taux de 74% atteint au bout de 533 h avec les boues non acclimatées.

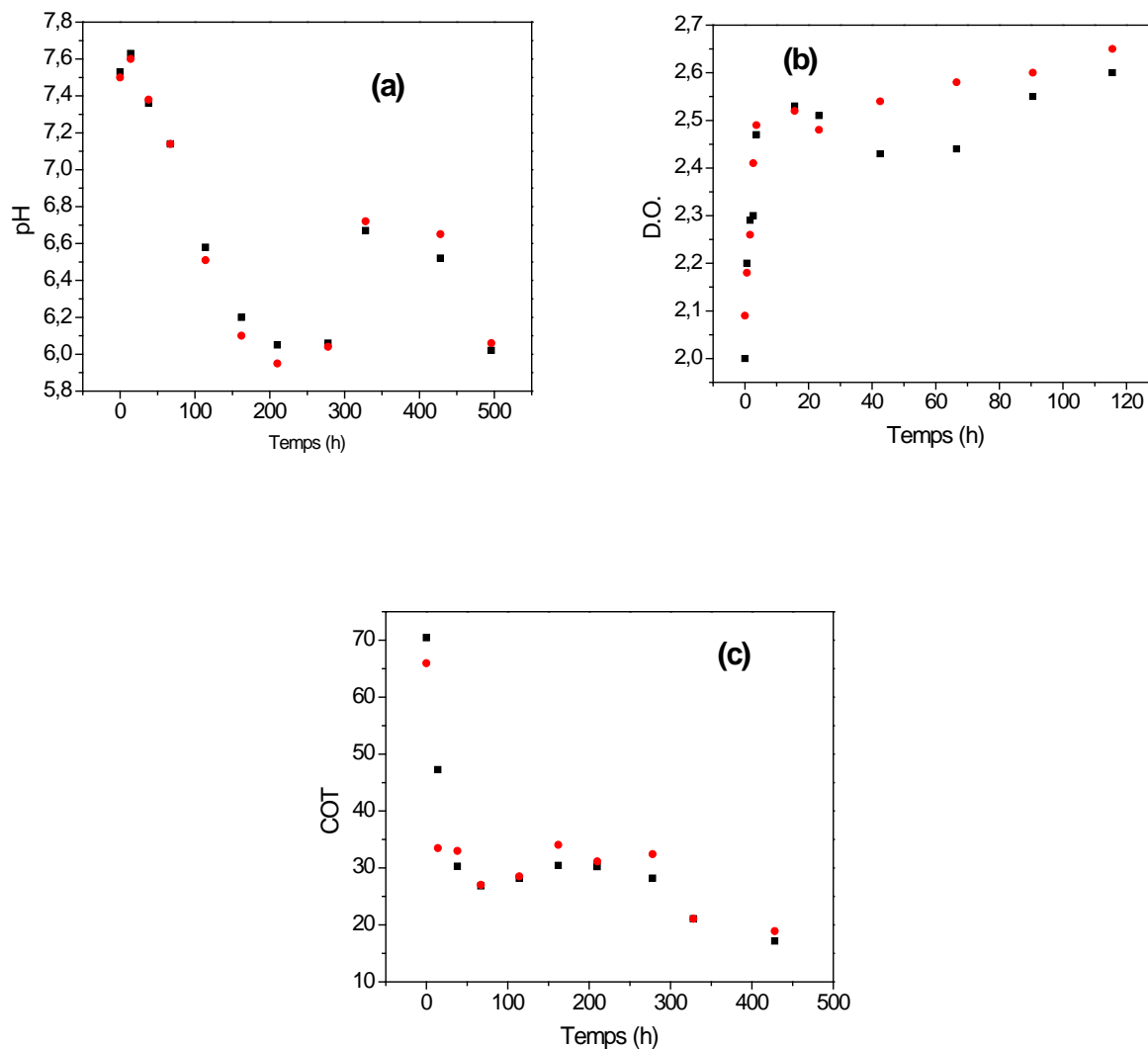
La quantité de tétracycline éliminée par les boues acclimatées est bien plus importante que celle qui peut s'adsorber sur des boues activées normales, puisqu'à l'équilibre (fig. 42), 75% tétracycline ont été adsorbés, alors qu'avec boues acclimatées 93.63% ont été éliminés.



**Figure 45:** Suivi de la concentration de tétracycline (a), de la croissance bactérienne et du pH (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> au cours de son traitement biologique avec boues acclimatées, [boues] = 1.5 g L<sup>-1</sup>

### III.1.2. Solutions de tétracycline à $100 \text{ mg L}^{-1}$ , oxydée sur anode de feutre de carbone

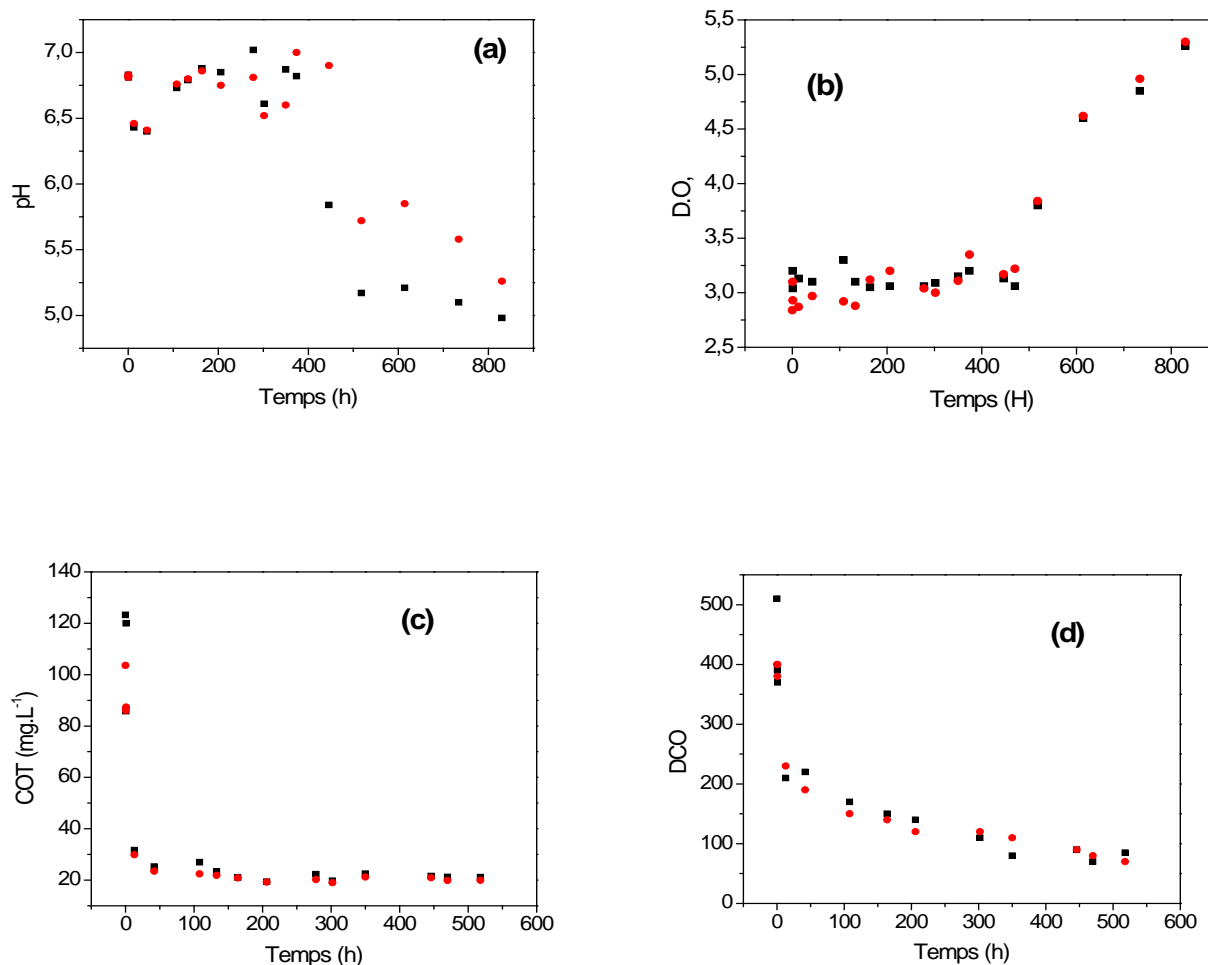
#### III.1.2.1. Avec boues non acclimatées



**Figure 46:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b) et du carbone total résiduel COT (c) de la TC  $100 \text{ mg L}^{-1}$  oxydée sur anode de feutre de carbone à  $1 \text{ V/ESVC}$ , au cours d'une culture mixte [boues] =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ , en absence de glucose

Les expériences ont été menées en présence et en absence de glucose. Les figures 46 et 47 rapportent l'évolution de ce traitement. En présence de glucose, la diminution du pH et l'augmentation de la densité optique sont plus marquées. Cela est dû à l'assimilation du glucose. Une augmentation de la densité optique, qui se traduit par une croissance dans la quantité de biomasse, indique une légère augmentation de la minéralisation. En effet, le COT résiduel

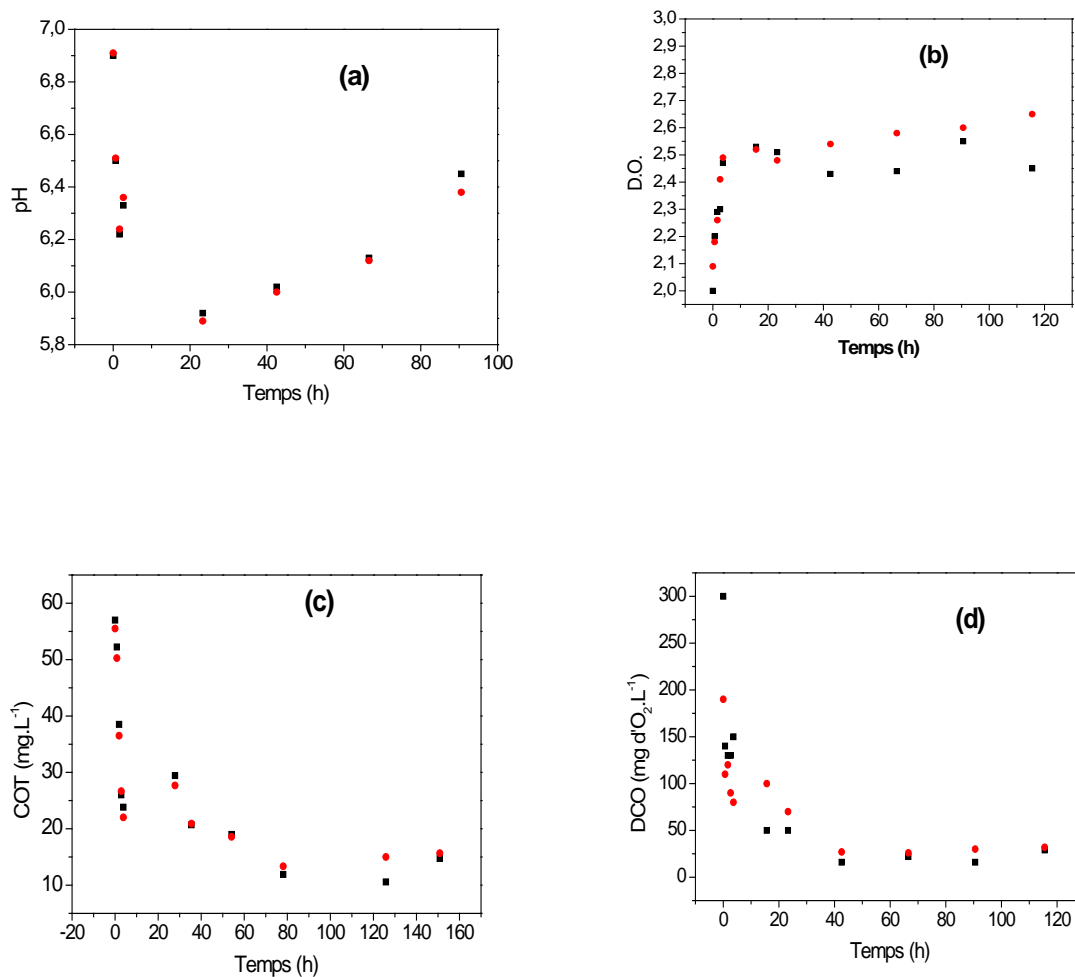
est de  $19 \text{ mg L}^{-1}$ , en absence de glucose, contre  $17.16 \text{ mg L}^{-1}$ , en sa présence. Cela pourrait également montrer le caractère non-adsorptif des produits d'oxydation de la tétracycline, contrairement à la TC pure, puisque, malgré l'augmentation de la biomasse, le taux d'élimination demeure constant. Pour les deux cultures, avec et sans glucose, la lenteur du processus de dégradation en présence de boues activées est plus marquée pour la solution oxydée, où l'équilibre commence à s'établir aux environs de 200 et 400 h (respectivement en présence et en absence de glucose), contrairement à la tétracycline pure, où l'équilibre a été atteint au bout de 47 h, et qui est du, essentiellement, à l'adsorption. Par ailleurs, l'utilisation d'un co-substrat (glucose) ne semble pas nécessaire, puisque les taux d'élimination du carbone organique n'ont pas beaucoup évolué en présence de glucose.



**Figure 47:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC  $100 \text{ mg L}^{-1}$  oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS au cours d'une culture mixte [boues] =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  en présence de glucose

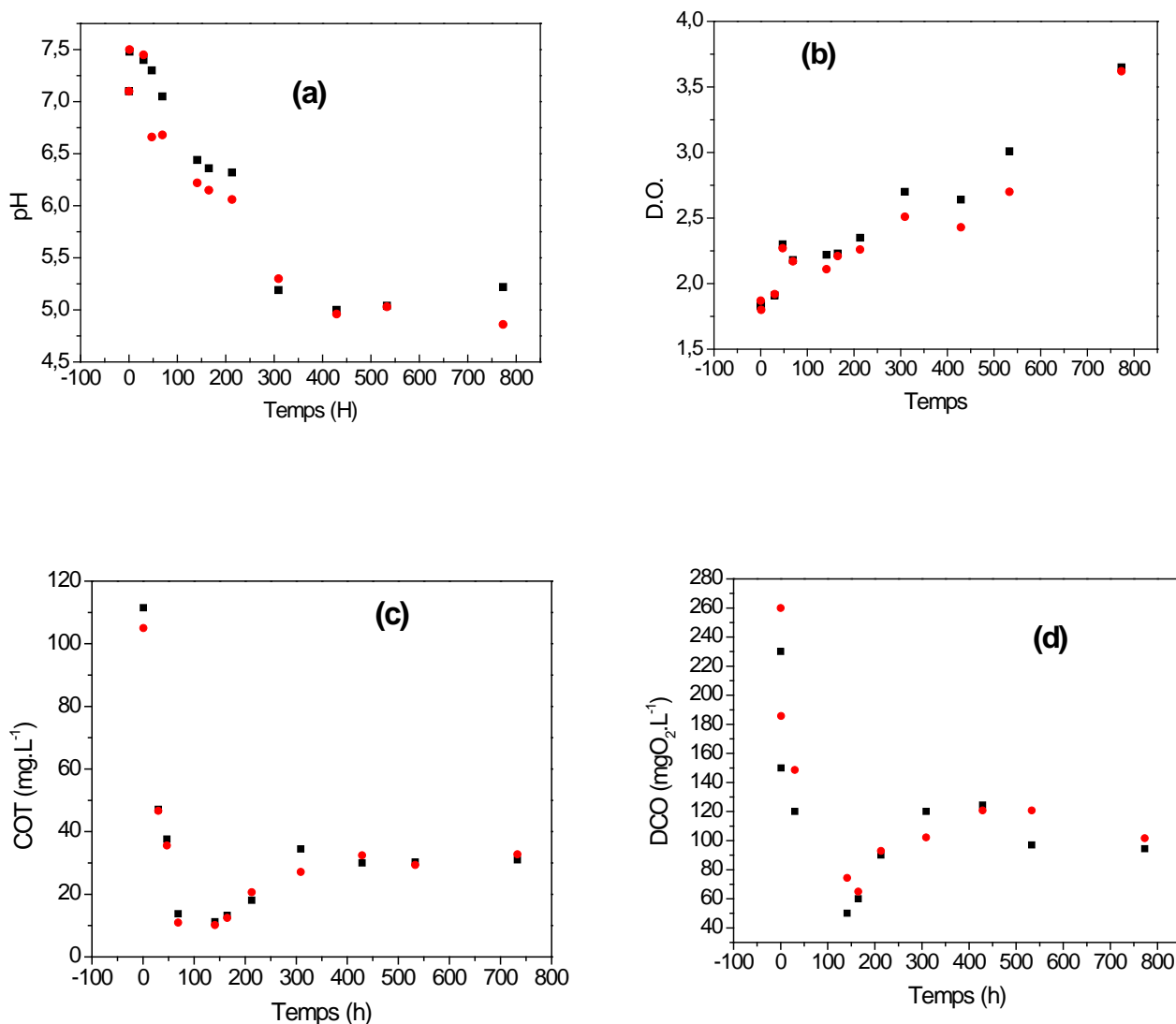
### III.1.2.2. Avec boues acclimatées

La dégradation des produits de dégradation sur des boues acclimatées a permis de raccourcir le temps du traitement. En effet, le carbone total a diminué rapidement de 120 à 21 mg L<sup>-1</sup>, au bout des premières 8h, puis lentement jusqu'à 11 mg L<sup>-1</sup>, au bout de 37h (fig. 48c). Dans le cas du traitement avec des boues normales, il a fallu attendre 206h pour aboutir à la même valeur de COT (19.24 mg L<sup>-1</sup>) (fig. 47c). De même, une baisse de la DCO de 300 à 30 mg d'O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>, a été observée à la fin du traitement avec boues acclimatées, contre une baisse de 400 à 70 mg d'O<sub>2</sub>L<sup>-1</sup>, au bout de 518 h, avec les boues non acclimatées. Ce qui met en évidence l'efficacité et la rapidité de l'acclimatation des boues aux produits d'oxydation de la tétracycline.



**Figure 48:** Suivi du pH et de la croissance bactérienne (a), du carbone total résiduel COT (b) et de la DCO de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS, au cours d'une culture avec boues acclimatées à la concentration 1.5 g L<sup>-1</sup> en présence de glucose.

### III.1.3. Traitement biologique de la tétracycline à 100 mg L<sup>-1</sup>, réduite puis oxydée sur feutre de carbone

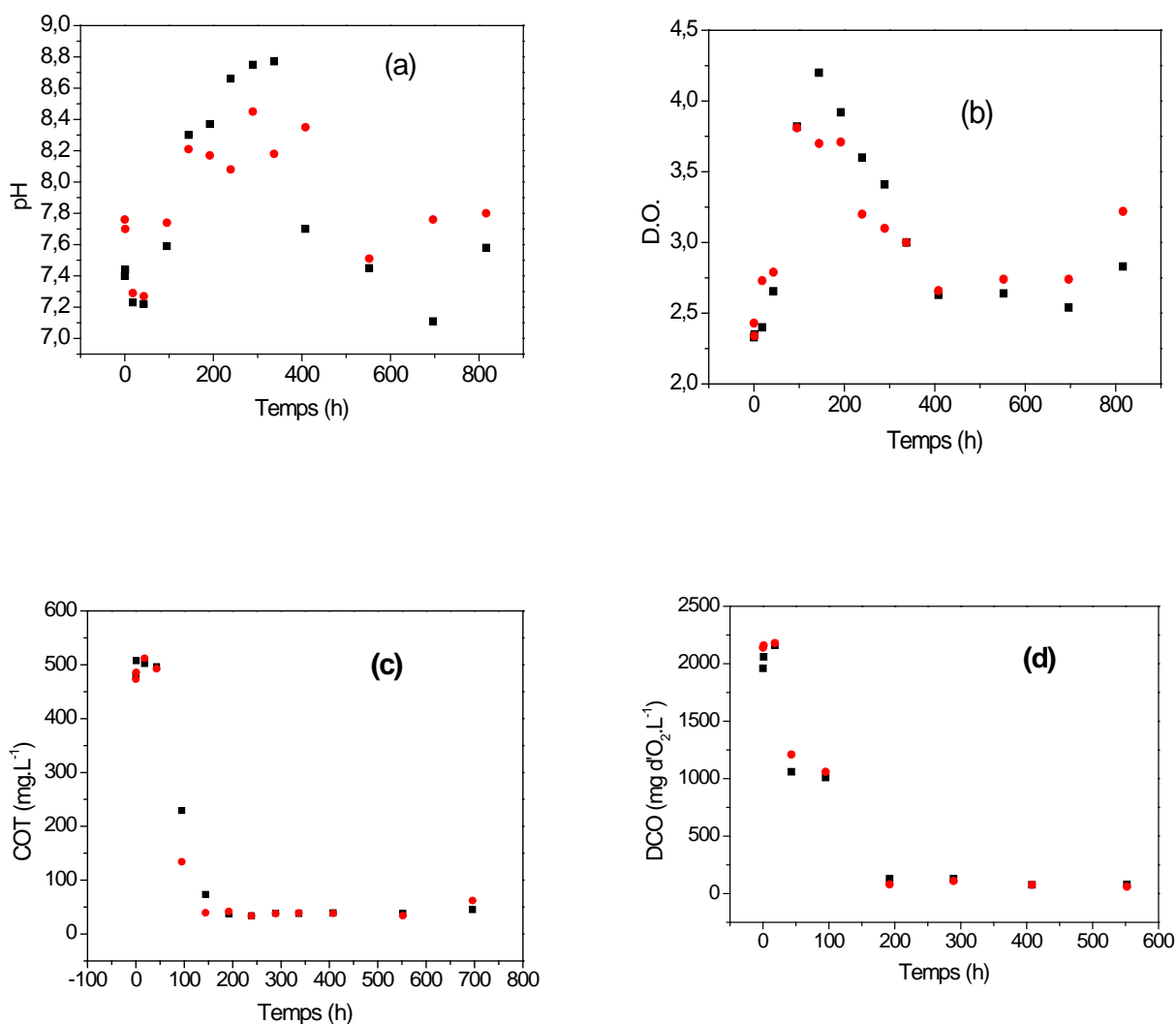


**Figure 49:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la DCO de la TC 100 mg L<sup>-1</sup> réduite à -1.3 V/ECS, puis oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L<sup>-1</sup>, en présence de glucose.

La tétracycline électrolysée, en combinant réduction et oxydation, respectivement à -1.3 et 1 V/ECS a été traitée par des boues activées, à une concentration égale à 1.5 g L<sup>-1</sup>, en absence de glucose, sachant qu'un co-substrat n'étant pas très nécessaire (cf. paragraphe III.1.2). Le carbone organique total résiduel est de 10.98 mg L<sup>-1</sup> (fig.49c), d'où un taux d'élimination bien plus

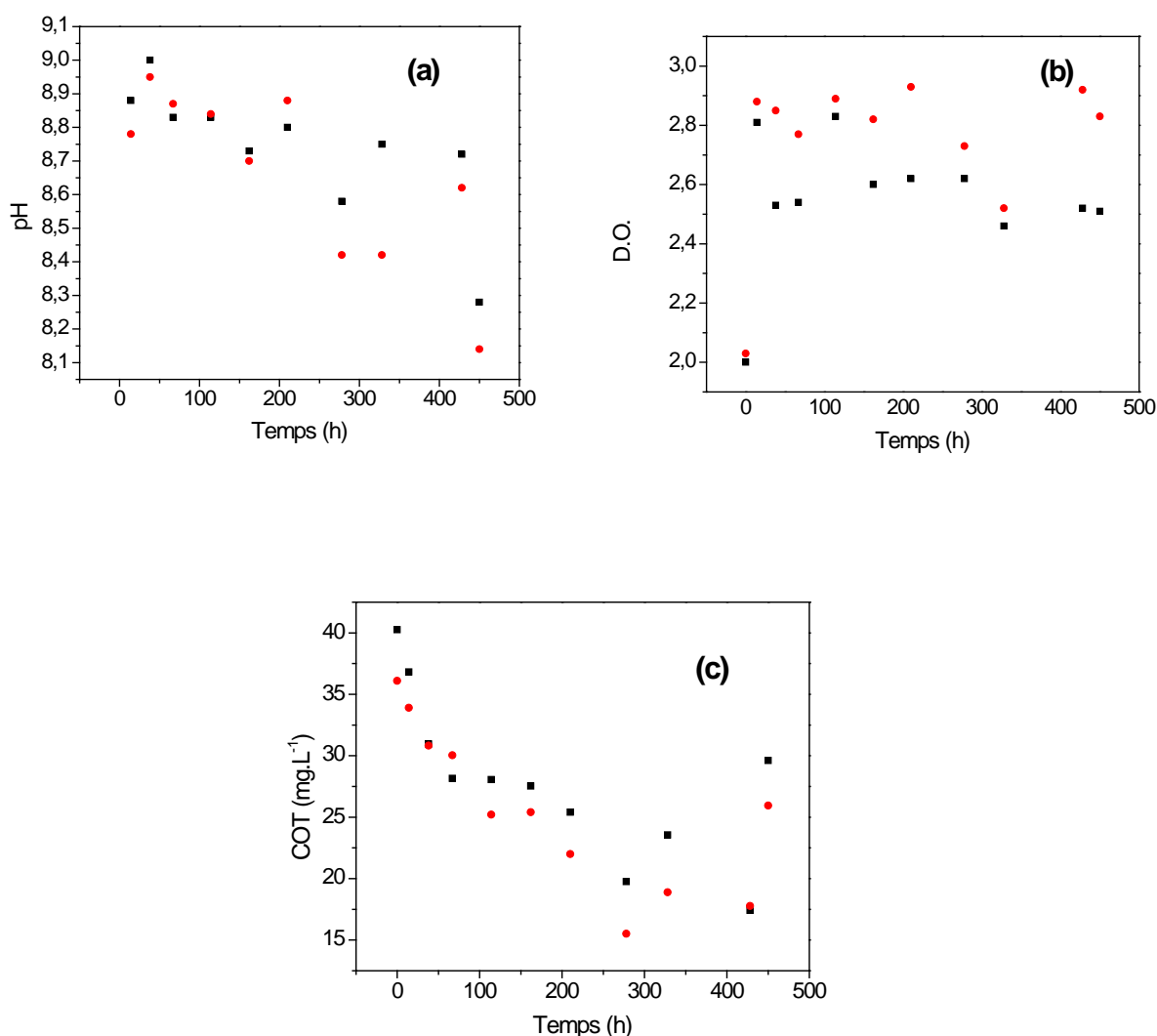
important qu'en oxydation directe (dont carbone résiduel de  $19 \text{ mg L}^{-1}$ ). Ce résultat était prévisible, puisque l'étape de réduction a amélioré le rapport  $\text{DBO}_5/\text{DCO}$  (cf. chapitre II de I a partie résultats et discussion). La diminution du pH ainsi que la croissance de la biomasse témoignent d'un bon développement microbien. En effet, le pH a diminué de 7.5 à 4.8 (fig. 49a) et la densité optique s'est élevée de 1.75 à plus de 3.5 (fig. 49 b). La durée du traitement est de 150 h environ.

### III.1.4. Traitement biologique de la TC sur anode Ni/FC



**Figure 50:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique d'oxygène DCO (d) de la TC à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  oxydées sur anode Ni/FC à  $0.7 \text{ V/ECS}$ , au cours d'une culture mixte [boues] =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$  en présence de glucose.

- En présence de glucose, le taux de minéralisation a atteint les 93%, au bout de 200 h. Pendant ce temps, la quantité de biomasse a presque doublé puisqu'elle est passée de 2.3 à 4.25 (fig. 50 b) puis a commencé à chuter au-delà de 200 h. Cette chute pourrait s'expliquer par le manque de substrat organique et de la forte salinité du milieu causée par l'ajustement du pH de la solution électrolysée, qui a été ramené de 13 à 7, avant sa mise sous culture.
- En absence de glucose, le taux de minéralisation a atteint les 62%, au bout de 170 h (fig. 51 c). La quantité de biomasse n'a pas sensiblement évolué, comme c'était le cas en culture avec glucose, cela était prévisible puisque la quantité de substrat était faible au départ de la culture ( $40 \text{ mg L}^{-1}$ ).

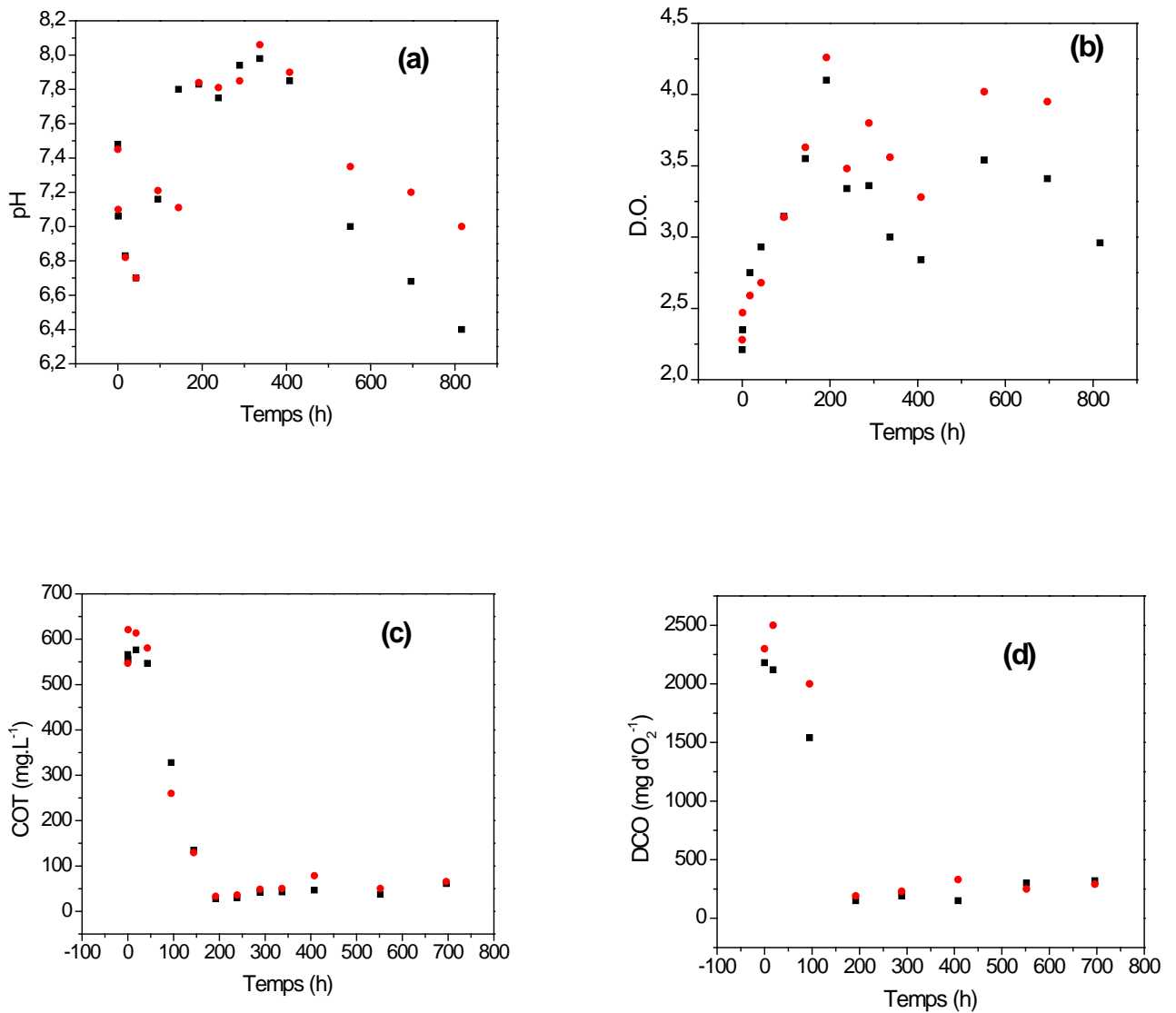


**Figure 51:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b) et du carbone total résiduel COT (c) de la TC  $100 \text{ mg L}^{-1}$  oxydée sur anode de Ni/FC à  $0.7 \text{ V/ECS}$ , au cours d'une culture mixte [boues] =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ , en absence de glucose

## III.2. Cas de la tylosine

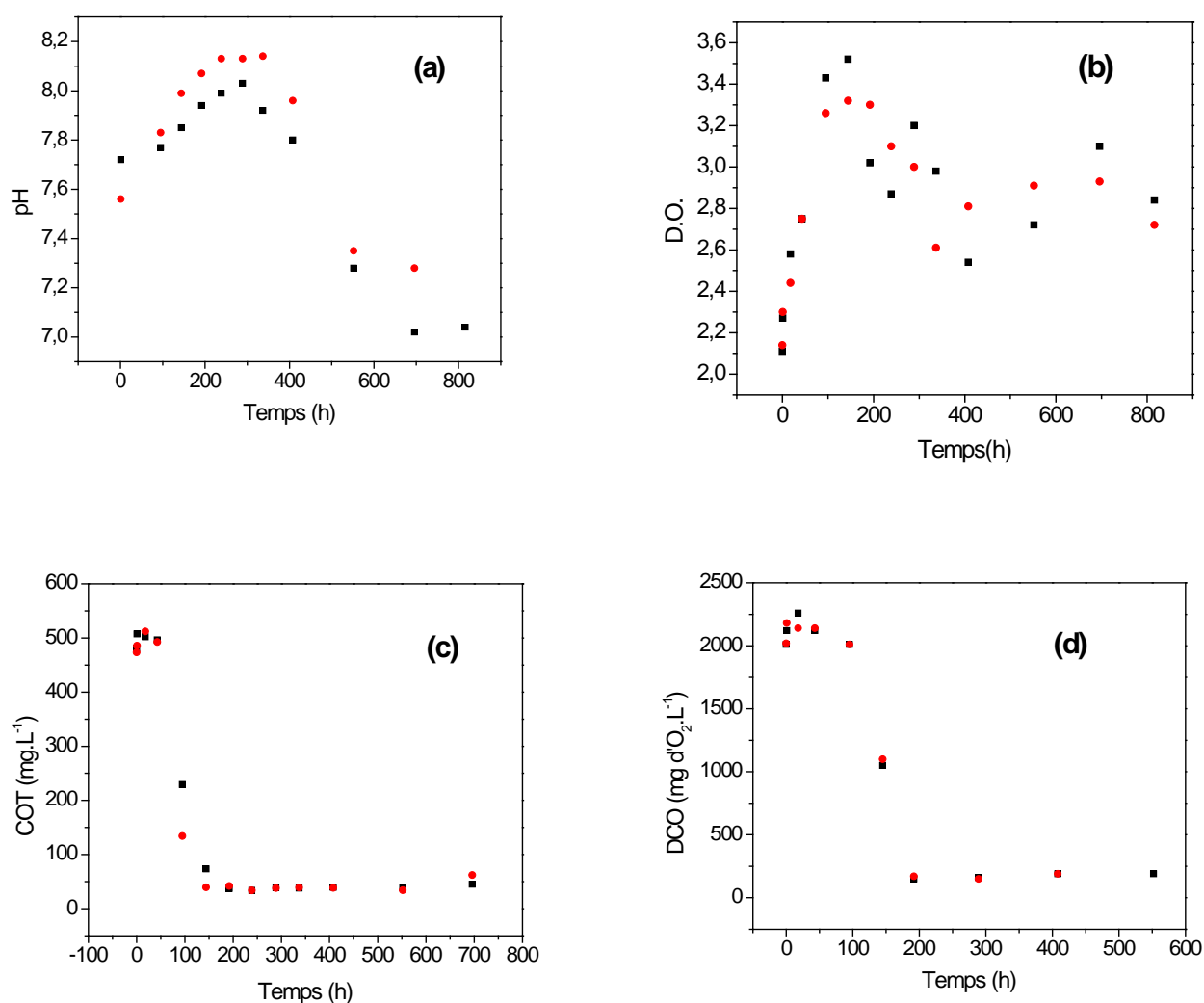
### III.2.1. Solution de tylosine pure

La culture sous tylosine pure a été conduite à une concentration de  $100 \text{ mg L}^{-1}$ , avec une boue activée de  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ , en présence de glucose à  $200 \text{ mg L}^{-1}$ .



**Figure 52:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique en oxygène (DCO) (d) de la tylosine pure à  $100 \text{ mg L}^{-1}$  au cours d'une culture mixte [boues] =  $1.5 \text{ g L}^{-1}$ , en présence de glucose

### III.2.2. Traitement biologique de la tylosine oxydée à 1.4 V/ECS sur électrode de FC



**Figure 53:** Suivi du pH (a), de la croissance bactérienne (b), du carbone total résiduel COT (c) et de la demande chimique en oxygène (DCO) (d) de la tylosine 100 mg L<sup>-1</sup>, oxydée sur anode de feutre de carbone à 1.4 V/ECS, au cours d'une culture mixte [boues] = 1.5 g L<sup>-1</sup>, en présence de glucose

Les traitements biologiques de la tylosine pure et oxydée, sur des boues activées, à raison de 1.5 g L<sup>-1</sup>, en présence de 200 mg L<sup>-1</sup> de glucose, ont conduit aux résultats suivants (fig. 52 et 53) :

La diminution du COT n'a pas été très rapide, malgré la présence du glucose qui est rapidement assimilable. Les valeurs de COT ont diminué de 625 à 41 mg L<sup>-1</sup> (culture sous tylosine pure) et de 500 à 33 mg L<sup>-1</sup> (culture sous tylosine oxydée sur FC) au bout de 192 h.

L'évolution du pH et de la densité optique ne semble pas être très différente pour les deux cultures. Il en est de même pour les valeurs de DCO.

D'après les observations précédentes, nous pourrions déduire que, soit la tylosine à 100 mg L<sup>-1</sup> est légèrement biodégradable, ce qui est plausible puisque la concentration en boues n'a pas chuté en peu de temps, soit que la biodégradabilité de la tylosine n'a pas suffisamment augmenté ( $DBO_5/DCO = 0.34$ ) pour la considérer comme biodégradable et prétendre à un traitement biologique.

## Conclusion

La culture de boues activées sous tétracycline et tylosine pures ou prétraitées électrochimiquement a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Malgré son grand pouvoir d'adsorption sur la boue, la tétracycline n'est pas biodégradable, ce résultat étant confirmé par les valeurs nulles de la  $DBO_5$ .

L'assimilation de la tétracycline par des boues acclimatées est rapide et efficace. 84% de tétracycline ont été éliminés au bout de moins de trois heures et 94% ont été éliminés à la fin du traitement, soit après 24 heures. Cependant, la période de l'acclimatation des boues à la tétracycline est très longue, dans notre cas, elle a été de 45 jours.

La culture sous tétracycline oxydée sur anode de feutre de carbone à 1 V/ECS a permis d'atteindre des taux de minéralisation de 83 et 76% (en présence et absence de glucose respectivement) au bout de plus de 200 heures. Une étape de réduction, à -1.3 V/ECS, précédant l'oxydation sur anode de feutre de carbone, s'avère avantageuse puisqu'elle a permis d'obtenir des taux de minéralisation de 90% au bout de 150 heures.

L'utilisation d'anode de Ni/FC pour l'oxydation de la tétracycline, à un potentiel plus faible qu'avec le feutre de carbone (0,7V/ECS) a permis d'obtenir un effluent capable de se minéraliser jusqu'à 93% au bout de moins de 150 heures de culture de boues activées.

Nous avons également examiné l'acclimatation des boues activées à la tétracycline oxydée sur feutre de carbone à 1 V/ECS. Le traitement de la solution de tétracycline oxydée sur la boue acclimatée a permis d'atteindre 83% de minéralisation au bout de 8 heures seulement. Toutefois l'opération d'acclimatation est longue.

- la culture sous tylosine pure et sous tylosine oxydée sur feutre de carbone à 1.4 V/ECS, en présence de glucose, a permis d'aboutir à des taux de minéralisation de 93%, au bout de 192 heures pour les deux cultures. Il s'agit certainement de la dégradation du glucose, en grande partie. Cela laisse supposer que le prétraitement électrochimique de la tylosine n'a pas suffisamment amélioré sa biodégradabilité.

## Conclusion générale

L'objectif de ce travail était d'appliquer un procédé intégré couplant un procédé électrochimique et un procédé biologique au traitement des solutions aqueuses synthétiques chargées en substances médicamenteuses. Cette technique, basée sur l'oxydation électrochimique sur électrodes poreuses de carbone et de nickel, suivie d'un traitement biologique sur boues activées, a été appliquée à deux antibiotiques : un antibiotique de la famille des cyclines (tétracycline) et un antibiotique de la famille des macrolides (tylosine). Ces deux molécules ont été choisies en raison de leur forte utilisation à l'échelle mondiale, leur impact environnemental et leur non élimination par les stations d'épuration puisqu'elles les quittent presque inchangées.

Tenant compte de l'électroactivité de ces deux molécules confirmée par une étude en voltamétrie cyclique aussi bien en oxydation qu'en réduction, la biodégradabilité de solutions d'antibiotiques électrolysées était vérifiée.

La tétracycline et la tylosine étaient électrolysées dans une cellule à percolation utilisant du feutre de carbone et du nickel électrodéposé sur du feutre de carbone comme électrodes de travail, à différentes valeurs de potentiels anodique et cathodique. Des analyses des molécules cibles par électrochimie ont montré leur dégradation quasi-totale après un seul passage à travers la cellule. Ce résultat a été également confirmé par des mesures UPLC. Des analyses en LC-MS-MS ont également montré l'apparition de nouveaux produits.

Les taux de minéralisation augmentaient avec le potentiel d'oxydation, mais demeuraient bas, assurant une quantité significative de carbone pour un éventuel traitement biologique, succédant à l'étape de prétraitement électrochimique.

Pour la tétracycline électrolysée sur feutre de carbone, la biodégradabilité augmente avec le potentiel d'oxydation. Les valeurs de  $DBO_5$  le confirment. Le rapport  $BOD_5/COD$  augmente de 0.13, solution partiellement biodégradable, à 0.39, solution biodégradable, obtenus pour 1 et 1.6 V/SCE, respectivement. Cependant, aucune des solutions de tétracycline réduite ne s'est révélée biodégradable, malgré sa transformation chimique.

La biodégradabilité de la tétracycline est améliorée quand une étape de réduction de la tétracycline précède l'oxydation. Une telle association de réactions électrochimiques a permis l'augmentation du rapport  $DBO_5/DCO$  de 0.13, obtenu avec oxydation directe à 1 V/SCE, à 0.39 quand l'oxydation au même potentiel est précédée d'une étape de réduction à -1.3 V/SCE.

De meilleurs résultats ont été obtenus avec l'électrode poreuse de nickel/feutre de carbone. En effet, le rapport  $DBO_5/DCO$  s'élève à 0.46 pour un potentiel d'oxydation de 0.6 V/SCE et un débit de percolation trois fois supérieur à celui employé pour le feutre de carbone. Cela est sans doute dû à l'effet catalytique du nickel et à l'augmentation de la surface spécifique du feutre de carbone lors de son revêtement par le nickel.

La toxicité mesurée par le test Vibrio Fisheri indique que la dose létale est passée de 13 pour la tétracycline  $100 \text{ mg L}^{-1}$  non traitée à 54 pour la tétracycline oxydée sur nickel en cellule, d'où une baisse de la toxicité d'environ 4 fois.

Pour la tylosine, un taux de minéralisation de 38% a été atteint. De plus, le rapport  $DBO_5/DCO$  de la solution électrolysée à 1.4 V/SCE sur anode de feutre de carbone a atteint une valeur de 0.34 après un seul passage en cellule de percolation au débit de  $2 \text{ mL min}^{-1}$  indiquant une biodégradabilité acceptable (très proche de 0.4). En réduction, ni biodégradabilité ni minéralisation n'ont été observées.

L'oxydation de la tylosine sur nickel a permis d'aboutir à un taux de minéralisation de 35% pour un débit de percolation de  $2 \text{ mL min}^{-1}$ . Le rapport  $DBO_5/DCO$  est de 0.39.

Enfin, le traitement biologique réalisé sur les solutions électrolysées ayant montré un facteur de biodégradabilité autour de 0.4 a démontré la faisabilité du couplage électrochimie- traitement puisque, même sans ajout de co-substrat la minéralisation de ces solutions progressait bien jusqu'à de faibles valeurs de COT.

La dégradation électrochimique pourrait être un prétraitement prometteur quant à la diminution de l'impact biocide de la tétracycline et de la tylosine.

L'acclimatation des boues activées à la tétracycline et à la tétracycline oxydée, à un faible potentiel (1 V/ECS), a donné des résultats très prometteurs. Le traitement par les boues, une fois acclimatées, est très rapide et efficace. Cependant, la période de l'acclimatation est très longue, dans notre cas, elle a été de 45 jours.

En perspectives, nous proposons de suivre et d'identifier les produits formés suite à la dégradation de la tétracycline et de la tylosine par analyse GC- MS.

La faisabilité de ce genre de couplage pourrait également être étudiée pour d'autres composés bioréfractaires en utilisant d'autres matériaux d'électrode.

*Références  
bibliographiques*

- Adams C.D., Kuzhikammil J.J. 2000. *Effects of UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> preoxidation on the aerobic biodegradability of quaternary amine surfactants*. Water Res., 34, 668-672.
- Adams C.D., Spitzer S.K. 1994. *Effect of the hydrogen peroxide/ozone advanced oxidation process on biorecalcitrant finish oils and emulsifying agents*. *The First International Conference on Advanced Oxidation Technologies for Water and Air Remediation*. London Ontario.
- Alexy R., Kümmerer K. 2006. *Antibiotics for human use*. In: Reemtsma T., Jekel M. (Eds), *Organic pollutants in the water cycle*. Wiley –VCH, Weinheim, 65-83.
- Al-Ghazali M.R., Jazrawi SF, Al-Doori ZA. 1988. *Antibiotic resistance among pollution indicator bacteria isolated from Al-Khair River, Baghdad*. Water Res. 22, 641-644.
- Alonso-Salles, N., Fourcade, F., Geneste, F., Floner, D., Amrane A., 2010. *Relevance of an electrochemical process prior to a biological treatment for the removal of an organophosphorous pesticide, phosmet*. J. Hazard. Mater. 181, 617–623.
- Amouzegar K., Savadogo O. 1997. *Electrocatalytic hydrogenation of phenol on dispersed Pt. reaction mechanism and support effect*. Electrochim. Acta, 43, 503-508.
- Andreozzi R., Canterino M., Marotta R., Paxeus N. 2005. *Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin*. J. Hazard. Mater. 122, 243-250.
- Andreozzi R., Marotta R., Praéxus N. A. 2003. *Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment*. Chemosphere, 50, 1319-1330.
- Ashelford K.E., Fry J. C., Day M. J., Hill K. E., Learner M. A., Marchesi, J. R., Perkins C. D., Weighman A.J. *Using microcosms to study gene transfer in aquatic habitats*. FESM Microbiology Ecology, 23 (1997) 81 – 94.
- Awad Y.M., Abuzaid N. 1997. *Electrochemical treatment of phenolic wastewater: efficiency, design considerations and economic evaluation*. J. Environ. Sci. Health, 32, 1393-1414.
- Ayral C. 2009. *Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif*. Thèse de Doctorat, Université de Toulouse, p.
- Badawy M.I., Ghaly M.Y., Gad-Allah T.A. 2006. *Advanced oxidation processes for the removal of organo phosphorus pesticides from wastewater*. Desalination 194, 166-175.
- Balazs B., Chiba Z., Hsu P., Lewis P., Murguia L., Adamson M. 1997. Proc. Sixth Int. Radio Active Waste Manage Environ. Redit., ICEM 97, (American Society of Mechanical Engineers, NY, USA) 541.
- Ballesteros Martin M.M., Sanchez Perez J.A., Acien Fernandez F.G., Casas Lopez J.L., Garcia Ripoll A.M., Arques A., Oller I., Malato Rodriguez S. 2008. *Combined photo-Fenton and biological oxidation for pesticide degradation. Effect of photo-treated intermediates on biodegradation kinetics*. Chemosphere, 70, 1476-1483.
- Bandara J., Pulgarin C., Peringer P., Kiwi J. 1997. *Chemical (photo-activated) coupled biological homogeneous degradation of p-nitro-o-toluene- sulfonic acid in a flow reactor*. J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 111, 253-263.

- Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R. 1995. *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I, The ferrous ion reaction*. Transactions of the Faraday Society, 47, 462-500.
- Basha C.A., Chithra E., Sripriyalakshmi N.K. 2009. *Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants*. Chem. Eng. J., 149, 25-34.
- Batt A., Aga D. 2005. *Simultaneous analysis of multiple classes of antibiotics by ion trap LC/MS/MS for assessing surface water and groundwater contamination*. Anal. Chem.77, 2940-2947.
- Bell RB. 1978. *Antibiotic resistance patterns of fecal coliforms isolated from domestic sewage before and after treatment in an aerobic lagoon*. Can. J. Microbiol., 24, 886-888.
- Benitez F.J., Acero J.L., Gonzales T., Garcia J. 2001. *Ozonation and biodegradation processes in batch reactors treating black table olives washing wastewaters*. Ind. Eng. Chem. Res., 40, 3144-3151.
- Berger K., Petersen B, Buening-Pfaue H. 1986. *Persistence of drugs occurring in liquid manure in the food chain*. Archive fuer Lebensmittelhygiene, 37, 99-102.
- Bielski B. H. J., Cabelli D. E., Arudi R. J., Ross A. B. 1985. *Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> - radicals in aqueous solution*. Journal of Physical Chemistry, 14, 1041-1100.
- Bisson M., Dujardin R., Rose M., Lambre C., Gabarda M. 1995. *Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux*. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223.
- Bonfatti F, Ferro S, Lavezzo F, Malacarne M, Lodi G and De Battisti A. 2000. *Electrochemical incineration of glucose as a model of organic substrat. II : Role of active chlorine mediation*. J Electrochem Soc, 147, 592-596.
- Boudenne J. L. , Cerclier O., Galea J., Vlist E. V. 1996. *Electrochemical oxidation of aqueous phenol at a carbon black slurry electrode*. Appl. Catal., A, 143, 185–202.
- Bowers A.R., Gaddipati P., Eckenfelder Jr W.W., Monsen R.M. 1989. *Treatment of toxic or refractory wastewater with hydrogen peroxide.*, Water Science and Technology, 21, 477-486.
- Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J. 1998b. *Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes*. Applied Catalysis B: Environmental, 16, 31-42.
- Brillas E., Sirès I., Oturan M. A. 2009. *Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry*. Chemical Reviews, 109, 6570-6631.
- Bringmann I., Ebert K. Guella U. Shmieder H. 1995. *Electrochemical mediators for total oxidation of chlorinated hydrocarbons: formation kinetics of Ag (II), Co (III) and Ce (IV)*. J. Appl. Electrochem., 25, 846-851.
- Budavary S., M. O'Neil & A. Smith (Eds). 1996. The Merck Index. Merck and Co. Whitehouse Station. NJ.
- Bui, T. X., Choi, H. 2009. *Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15*. J. Hazard. Mater., 168, 602-608.

- Burridge R., Warren C, Phillips I. 1986. *Macrolid, lincosamide and streptogramin resistance in campylobacter jejuni*. J. Antimicrob Chemother., 17, 3115-3221.
- Burrows H.D., Canle M., Santaballa J.A., Steenken S. 2002. *Reaction pathways and mechanisms of photodegradation of pesticides.*, J. photochem. Photobiol.B: Biology, 67, 71-108.
- Buser H., Muller M., Theobald N. 1998. *Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss Lakes and in the North Sea.* Environ. Sci. Technol., 32 (1), 188-192.
- Buxton G.V., Greenstock C.L, Helman W.P and Ross A.B. 1988. *Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\bullet\text{OH}/\text{O}^-$ ) in Aqueous solutions.* J Phys. Chem. Ref. Data, 17), 513-886.
- Cabot P.L., Segarra L., Casado J. 2004. *Electrodegradation of chlorofluorocarbons in a laboratory-scale flow cell with a hydrogen diffusion anode.* J. Electrochem. Soc. 151, 98–104.
- Campeau RC, Gulli LF, Graves JF. 1996. *Drug resistance in Detroit River Gram-negative bacilli.* Microbios, 88, 205-212.
- Canizares P., Domínguez J.A., Rodrigo M.A., Villaseñor J., Rodríguez J. 1999. *Effect of the current intensity in the electrochemical oxidation of aqueous phenol wastes at an activated Carbon and steel electrode,* Ind. Eng. Chem. Res., 38, 3779–3785.
- Canizares P., Martínez F., Díaz M., García-Gómez J. Rodrigo M. A., 2002. *Electrochemical Oxidation of Aqueous Phenol Wastes Using Active and Nonactive Electrodes.* J. Electrochem. Soc., 149, 118–124.
- Capone D., Weston D., Miller V., Shoemaker C. 1996. *Antibacterial residues in marine sediments and invertebrates following chemotherapy in aquaculture.* Aquaculture, 145, 55-75.
- Carey J.S., Laffan D., Thomson C., Williams M.T. 2006. *Analysis of the reactions used for the preparation of drug candidate molecules.* **Org. Biomol. Chem.**, 4, 2337-2347.
- Chamarro E, Marco A, Esplugas S. 2001. *Use of Fenton reagent to improve organic chemical biodegradability.* Water Res. 2001, 35, 1047–1051.
- Chan C.Y., Tao S., Dawson R., Wong P.K. 2004. *Treatment of atrazine by integrating photocatalytic and biological processes.* Environ. Pol., 131, 45-54.
- Chandra P. Mouli, Venkata Mohan S. Jayarama Reddy S. 2004. *Electrochemical processes for the remediation of wastewater and contaminated soil: emerging technologies.* J. Sci. Indust. Res., 63, 11-19.
- Chang H., Johnson D.C., 1990. *Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions.* J. Electrochem. Soc., 137, 2452-2457.
- Chatzisymeon E, Dimou A, Mantzavinos D, Katsaounis A. 2009. *Electrochemical oxidation of model compounds and olive mill wastewater over DSA electrodes: 1. The case of Ti/IrO<sub>2</sub> anode.* J Hazard. Mater., 167, 268–74.

- Chaudhari L.B., Murthy Z.V.P. 2010. *Treatment of landfill leachates by nanofiltration*. J. Environ. Manage., 91, 1209-1217.
- Chebli D., Fourcade F., Brosillon S., Nacef S., Amrane A. 2010. *Relevance of photocatalysis as a pre-treatment prior to biological degradation for the removal of azo dyes*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 85, 555-563.
- Cheng H., Scott K., Christensen, P.A. 2003a. *Electrochemical hydrodehalogenation of chlorinated phenols in aqueous solutions*. J. Electrochem. Soc. 150, 17–24.
- Chiron S., Fernandez-Alba A.R., Rodriguez A., Garcia-Calvo E. 2000. *Pesticide chemical oxidation: state of the art*. Water Research, 34, 366-377.
- Chong N.M., Chang H.W. 2009. *Plasmid as a measure of microbial degradation capacity for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid*. Bioresource Technology, 100 (3), 1174–1179.
- Chong N.M., Huang W.S., Chen Y.S. 2008. *Loss of degradation capacity of activated sludge for a xenobiotic after a period without its influent*. Bioresource Technology, 99 (18), 8729–8734.
- Christian T., Shneider R., Färber H. Skutlarek D., Meyer M. Goldbach H. 2003. *Determination of antibiotic residues in manure, soil and surface water*. Acta Hydroch. Hydrob., 31, 36-44.
- Ciszewski A., Milczarek G., 1996. *Electrocatalytic oxidation of alcohols on glassy carbon electrodes electrochemically modified by conductive polymeric nickel( II) tetrakis( 3-ethoxy-4-hydroxyphenyl) porphyrin film*. J. Electroanal. Chem., 413, 137-142.
- Cohen, M. L. 1992. *Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial era*. Science, 257, 1050-1055.
- Comninellis C. 1994. *Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment*. Electrochimica Acta, 39, 1857-1862.
- Comninellis C., Pulgarin C. 1993. *Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO<sub>2</sub> anodes*. J. Appl. Electrochem., 23, 108-112.
- Comninellis Ch, Plattner E., 1988. *Electrochemical wastewater treatment*. Chimia, 42, 250-252.
- Comninellis Ch. et Nerini A. 1995. *Anodic oxidation of phenol in the presence of NaCl for wastewater treatment*. J. Appl. Electrochem. 25, 23–28.
- Comninellis Ch. et Pulgarin C. 1991. *Anodic oxidation of phenol for waste water treatment*. J. Appl. Electrochem., 21, 703–708.
- Comninellis Ch., De Battisti A. 1996. *Electrocatalysis in anodic oxidation of organics with simultaneous oxygen evolution*. J. chim. Phys., 93, 673-679.
- Costanzo S.D., Murby J., Bates J. 2005. *Ecosystem response to antibiotics entering the aquatic environment*. Mar. Pollut. Bull., 51, 218–223.
- Costentin C., Robert M. Sav'ant J.-M. 2006a. *Electron transfer and bond breaking: Recent advances*. Chem. Phys. 324, 40–56.
- Crane M., Watts C., Boucard T. 2006. *Chronic aquatic environmental risks from exposure to human pharmaceuticals*. Sci. Total Environ., 367 (1), 23–41.

- Dai Q., Zhou M., Lei L., 2006. *Wet electrolytic oxidation of red X-GRL.*, J. Hazard. Mater. B137, 1870-1874.
- Dalmázio I., Almeida M.O., Augusti R. 2007. *Monitoring the Degradation of Tetracycline by Ozone in Aqueous Medium Via Atmospheric Pressure Ionization Mass spectrometry.* J Am Soc Mass Spectrom., 18, 679 – 687.
- Daughton, C. G., Ternes, T. A. 1999. *Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change?* Environ. Health Perspect., 107, 907–938.
- De FrancESCO, M., Costamagna, P., 2004. *On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water.* J. Cleaner Production, 12, 159-163.
- De la Torre A., Iglesias I., Carballo M., Ramírez P., Muñoz M.J. 2012. *An approach for mapping the vulnerability of European Union soils to antibiotic contamination.* Sci Total Environ., 414, 672–679.
- Deegan M.A., Shaik B., Nolan K., Urell K., Oelgemöller M., Tobin J., Morrissey A., 2011. *In :Treatment options for wastewater effluents from pharmaceutical companies.*J. Environ. Sci. Tech., 8 (3), 649-666.
- Del Río A.I., Fernández J., Molina J., Bonastre J., Cases F. 2011. *Electrochemical treatment of a synthetic wastewater containing a sulphonated azo dye. Determination of naphthalenesulphonic compounds produced as main by-products.* Desalination 273, 428–435.
- Del Río A.I., Molina J., Bonastre J., Cases F. 2009. *Study of the electrochemical oxidation and reduction of C.I. Reactive Orange 4 in sodium sulphate alkaline solutions.* J.Hazard. Mat., 172, 187–195.
- Derry GN, Ross PN., 1984. *High coverage states of oxygen adsorbed on Pt (110) and Pt (111) surfaces.* Surf. Sci., 140, 165-180.
- Doan H.D., Wu J., Mitzakov R. 2006. *Combined electrochemical and biological treatment of industrial wastewater using porous electrodes,* J. Chem. Technol. Biotechnol. 81, 1398–1408.
- Doherty A.P., Koshechko V., Titov V., Mishura A. 2007. *Freon electrochemistry in room temperature ionic liquids.* J. Electroanal. Chem., 602, 91–95.
- Drillia, P., Dokianakis, S. N., Foutoulakis, M. S., Karnaros, M., Stamatelatos, K., Lyberatos, G. 2005. *On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole.* J. Hazard. Mater., 122, 259-265.
- Drogui P., Elmaleh S., Rumeau M., Bernard C., Rambaud A. 2001. *Hydrogen Peroxide Production by Water Electrolysis: Application to Disinfection.* J. Appl. Electrochem., 31, 877-882.
- Duguet, J. P., Anselme, C., Mallevalle, J., 1990. *New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water.* Water Supply, 8, 465-474.
- EC 850/2004 Persistent Organic Pollutants. O. J. Eur. Union, 30.04.2004, L158/1–43.
- El Hajjouji H, Barje F, Pinelli E, Baillo J-R, Richard C, Winterton. 2008. *Photochemical UV/TiO<sub>2</sub> treatment of olive mill wastewater (OMW).* Bioresour. Technol., 99, 7264–7269.

- Enick, O., Moore, M., 2007. *Assessing the assessments: Pharmaceuticals in the environment*. Environ. Impact. Asses., 27, 707-729.
- Essam T., Aly Amin M., El Tayeb O., Mattiasson B., Guieysse B. 2007. *Solar-based detoxification of phenol and p-nitrophenol by sequential TiO<sub>2</sub> photocatalysis and photosynthetically aerated biological treatment*, Water Res., 41, 1697- 1704.
- Feng J.R, Johnson D.C., Lowery S.N., Carey J., 1994. *Electrocatalysis of anodic –oxygen transfert reactions evolution of ozone*. J. Electrochem. Soc., 141, 2708–2711.
- Feng J.R., Johnson D.C. 1991. *Electrocatalysis of anodic oxygen-transfer reactions:titanium substrates for pure and doped lead dioxide*.J. Electrochem. Soc., 138, 3328–3337.
- Feng Y.J. et Li X.Y. 2003. *Electro-catalyticoxidation of phenol on several metal-oxide electrodes in aqueous solution*. Wat. Res., 2003. 37, 2399-2407.
- Ferrag-Siagh F., Fourcade F., Soutrel I., Aït-Amar H., Djelal H., Amrane A. 2012. *Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process*. J. Chem. Technol. Biotechnol., 88,Article first published online: 6 DEC 2012, DOI: 10.1002/jctb.3990
- Figueras, F., Coq, B. 2001. *Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxy- and other nitrogen-containing compounds on palladium*. J. Mol. Catal. 173, 223–230.
- Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D.1971. *The oxidation of organic compounds at nickel anode in alkaline solution*. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem. , 39–49.
- Fleischmann M., Korinek K., Pletcher D., 1972. *The oxidation of hydrazine at a nickel anode in alkaline solution*. J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., 34, 499.
- Floner D., Geneste F., 2007. *Homogeneous coating of graphite felt by nickel electrodeposition to achieve light nickel felts with high surface area*. Electrochem. Com., 9, 2271–2275.
- FontmorinJ.M., HuguetS., FourcadeF.,Geneste F., Floner D., AmraneA. 2012b. *Coupling of an electrochemical process with a biological treatment for the removal of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid*.Biochem. Eng. J. (in press).
- Fontmorin J-M., Huguet S., Fourcade F., Geneste F.,Floner D., Amrane A. 2012a. *Electrochemical oxidation of 2,4-Dichlorophenoxyacetic acid: Analysis of by-products and improvement of the biodegradability*.Chem. Eng. J., 195-196, 208-217.
- Fotiadis C., Xekoukoulatakis N.P., Mantzavinos D. 2007. *Photocatalytic treatment of wastewater from cottonseed processing: Effect of operating conditions, aerobic biodégradability and ecotoxicity*. Catalysis today, 124, 254-259.
- Fournier J., Miousse D., Legouxa J.B. 1999. *Wire - arc sprayed nickel based coating for hydrogen evolution reaction in alkaline solutions*. Int. J. Hydrogen Energ., 24,519-528.
- Francony, A., Petrier, C. 1996. *Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solutionat two frequencies: 20 KHz and 500 KHz*. Ultrason. Sonochem., 3, 77-82.

- Froehner, K., Backhaus, T., Grimm, L.H. 2000. *Bioassays with Vibrio fischeri for the assessment of delayed toxicity*. Chemosphere, 40, 821–828.
- Fuller M.E., Schaefer C.E., Lowey J.M. 2007. *Degradation of explosives-related compounds using nickel catalysts*. Chemosphere, 67, 419–427.
- Gattrell M., Kirk D.W. 1990. *The electrochemical oxidation of aqueous phenol at a glassy carbon electrode*. Can. J. Chem. Eng., 68, 997–1003.
- Gibb C., Satapanajaru T., Comfort S.D, Shea P.J. 2004. *Remediating dicamba-contaminated water with zerovalent iron*. Chemosphere, 54, (2004) 841–848.
- Grady C.P.L. JR. et Lim H.C. 1980. *Biological wastewater treatment: theory and application*. Marcel Dekker, New York.
- Grafias P., Xekoukoulotakis N.P., Mantzavinos D., Diamadopoulos E. 2010. *Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process*. Wat. Res., 44, 2773–2780.
- Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R. 1998. *Review of electro-assisted methods for water purification*. Desalination, 115, 285-294.
- Grosser K. 1993. *Cyclic voltammetry simulation and analysis of reactions mechanism VCH*.
- Gutierrez M., Pepio, M., Crespi, M. and Mayor, N., 2001. *Control factors in the electrochemical oxidation of reactive dye*. Coloration Technology, 117, 356-361.
- Gutiérrez M. et Crespi M. 1999. *A review of electrochemical treatments of colour elimination*. J. Soc. Dyes. Col., 115, 342-345.
- Haber, F., Weiss, J. J., 1934. *The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts*. Proceedings of the Royal Society London Series A, 332.
- Halling-Sorensen B. 2001. *Inhibition of aerobic growth and nitrification of bacteria in sewage sludge by antibacterial agents*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 40, 451-460.
- Halling-Sørensen B., G. Sengelov & J. Tjornelund. 2002a. *Toxicity of tetracyclines and tetracycline degradation products to environmentally relevant bacteria, including selected tetracycline-resistant bacteria*. Archives of Environmental Contamination and Toxicology, 42, 263-271.
- Halling-Sørensen B., Lützhøft H.C.H., Andersen H.R., Ingerslev F., 2000. *Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and Ciprofloxacin*. J Antimicrob Chemother, 46, 53–58.
- Halling-Sørensen B., Nors Nielsen S., Lanzky F., Ingerslev F., Holten Lützhøft H.C., Jørgensen S.E., 1998. *Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review*. Chemosphere, 36, 357-393.
- Halling-Sorensen, B., Lykkeberg, A., Ingerslev, F., Blackwell, P., Tjornelund, J., 2003. *Characterization of the Abiotic Degradation Pathways of Oxytetracyclines in Soil Interstitial Water Using LC-MS-MS*. Chemosphere, 50, 1331–1342.
- Hancock F.E., 1999. *Catalytic strategies for industrial water re-use*. Catalysis Today, 53, 3-9.

Hazardous Substances Data Bank (HSDB), Toxicology Data Network, 2010.  
<http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search>

He, J., Saez, A.E., Ela, W.P., Betterton, E.A. and Arnold, R.G. 2004a. *Destruction of aqueous phase carbon tetrachloride in an electrochemical reactor with a porous cathode*. Ind. Eng. Chem. Res. 43, 913–923.

Heberer T., 2002. *Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data*. Toxicol. Lett., 131, 5–17.

Heberer T., Butz S., Stan H., 1995. *Analysis of phenoxy carboxylic acids and other acidic compounds in tap, ground, surface and sewage water at the low ppt level*, Int. J. Environ. Anal. Chem., 58, 43-54.

Heinzle E, Geiger F, Fahmy M, Kut OM., 1995. *Integrated ozonation–biotreatment of pulp bleaching effluents containing chlorinated phenolic compounds*. Biotechnol. Progr., 8, 67–77.

Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., 2002. *Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water*. J. Hazard. Mater., 92, 33-50.

Herrmann J.M., 1999. *Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants*. Catalysis today, 53,115-129.

Hirose J, Kondo F, Nakano T, Kobayashi T, Hiro N, Ando Y, Takenaka H, Sano K., 2005., *Inactivation of antineoplastics in clinical wastewater by electrolysis*. Chemosphere, 60 (8), 1018-24.

Hirsch R., Ternes, T.A., Haberer, K., Kratz, K.L., 1999. *Occurrence of antibiotics in the aquatic environment*. Sci. Total Environ., 225, 109–118.

Hoeferstadt T., Carlstedt-Duke B, Lingaas E *et al.*, 1986. *Influence of oral intake of seven different antibiotics on faecal short-chain fatty acid excretion in healthy subjects*. Scand. J. Gastroenterol., 21, 997-1003.

Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., 1995. *Environmental applications of semiconductor photocatalysis*. Chemical Reviews, 95, 69-96.

Hofseth S. and Chapman T. W., 1999. *Electrochemical Destruction of Dilute Cyanide by Copper-Catalyzed Oxidation in a Flow-Through Porous Electrode*. J. Electrochem. Soc., 146, 199-207.

Hoigné, J., Bader, H., 1983. *Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds*. Water. Research., 17, 173-183.

Homem W., Santos L. 2011. *Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review*. J. Environ. Manage., 92, 2304-2347.

Hori Y., Murata K., Oku, T. 2003. *Electrochemical dechlorination of chlorinated hydrocarbons – electrochemical reduction of chloroform in acetonitrile/water mixtures at high current density*. Chem. Lett. 32, 230–231.

Houk L.L., Johnson S.K., Feng J., Houk R.S., Johnson D. 1998. *Electrochemical incineration of benzoquinone in aqueous media using a quaternary metal oxide electrode in the absence of a soluble supporting electrolyte*. J. Appl. Electrochem., 28, 1167-1177.

- Hua Z., Manping Z., Zongfeng X., Low G. 1995. *Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos*. *Water Research*, 29, 2681-2688.
- Jara Carlesi C., Fino D., Specchia V., Saracco G., Spinelli P., 2007. *Electrochemical removal of antibiotics from wastewaters*. *Applied Catalysis B: Environmental*, 70, 479-487.
- Jeong J., Song W., Cooper W.J., Jung J., Greaves J. 2010. *Degradation of tetracycline antibiotics: Mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes*. *Chemosphere*, 78, 533-540.
- Ji L., W. Chen, L. Duan and D. Zhu. 2009. *Mechanisms for strong adsorption of tetracycline to carbon nanotubes: a comparative study using activated carbon and graphite as adsorbents*. *Environ. Sci. Technol.*, 43, 2322-2327.
- Jiao S., Zheng S., Yin D., Wang L., Chen L. 2008. *Aqueous photolysis of tetracycline and toxicity of photolytic products to luminESCent bacteria*. *Chemosphere*, 73, 377-382.
- Jiménez Jado N.E., Fernández Sánchez and Ochoa Gómez J.R. 2004. *Electrochemical Degradation of Nitroaromatic Wastes in Sulfuric Acid Solutions: Part I*. *J. Appl. Electrochem.*, 34, 551-556.
- Jjemba P.K., 2002. *The potential impact of veterinary and human therapeutic agents in manure and biosolids on plants grown on arable land*. *Agriculture, Ecosystems and Environment.*, 93, 267-278.
- Jorgensen S., Halling-Sorensen B., 2000. *Drugs in the environment*, *Chemosphere*, 40 (7), 691-699.
- Jüttner K., Galla U., Schmieder H., 2000. *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*. *Electrochimica Acta*, 45, 2575-2594.
- Kapalka A., Foti G., Comninellis C. 2008. *Kinetic modeling of the electrochemical mineralization of organic pollutants for wastewater treatment*. *J Appl. Electrochem.*, 38, 7-16.
- Karthikeyan, K.G., Meyer, M.T., 2006. *Occurrence of antibiotics in wastewater treatment facilities*, in: Wisconsin, USA. *Sci. Total Environ.* 361, 196-207.
- Kazemifard, A. G., Moore, D. E., 1997. *Evaluation of amperometric detection for the liquid-chromatographic determination of tetracycline antibiotics and their common contaminants in pharmaceutical formulations*. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 16, 689-696.
- Keane M. A. 2005. *A review of catalytic approaches to waste minimization: case study—liquid-phase catalytic treatment of chlorophenols*. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 80, 1211-1222.
- Kim K.W., Kuppuswamy M. and Savinell R.F. 2000. *Electrochemical oxidation of benzene at a glassy carbon electrode*. *J. Appl. Electrochem.*, 30, 543-549.
- Kim T-H, Park C, Lee J, Shin E-B, Kim S. 2002. *Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process—chemical coagulation—electrochemical oxidation)*. *Water Res*, 36, 3979-88.
- Kodera F, Kuwahara Y, Nakazawa A, Umeda M. 2007. *Electrochemical corrosion of platinum electrode in concentrated sulfuric acid*. *J. Power Sources*, 172, 698-703.
- Kotz K., Stucki S., Carcer B., J., 1991. *Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO<sub>2</sub> anodes*. *Appl. Electrochem.*, 21, 14.

- Kraft, A., 2007. *Doped Diamond: A Compact Review on a New, Versatile Electrode material*. Int. J. Electrochem. Sci. 2, 355 – 385.
- Kuburovic N., Todorovich M., Raicevic V. 2007. *Removal of methy tertiaru butyl ether from wastewaters using photolytic, photocatalytic and microbiological degradation processes*, Desalination, 213, 123-128.
- Kümmerer K. 2009 b. *The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use – present knowledge and future challenges*. J. Environmental Management 90 (8), 2354-2366.
- Kümmerer K. 2009a. *Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I*. Chemosphere, 75, 417–434.
- Kümmerer K., 2001. *Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review*. Chemosphere, 45, 957-969.
- Kümmerer K., 2004. *Pharmaceutical in the environment: sources, fate, effects and risks*. 2ème Edition. Springer-Verlag. Berlin, Heidelberg.
- Kümmerer K., Helmers E., 2000. *Hospitals as a source of gadolinium in the aquatic environment*. Environ. Sci. Technol, 34, 573-577.
- Kümmerer, K., 2004b. *Resistance in the environment*. J. Antimicrob. Chemother., 54 (2), 311–320.
- Kyriacou A, Lasaridi KE, Kotsou M, Balis C, Pilidis G. 2005. *Combined bioremediation and advanced oxidation of green table olive processing wastewater*. Process Biochem., 40, 1401-1408.
- Lafi WK, Al-Qodah Z., 2006. *Combined advanced oxidation and biological treatment processes for removal of pesticides from aqueous solutions*. J Hazard Mater, 137, 489–497.
- Laine D.F. et Cheng I.F. 2007. *The destruction of organic pollutants under mild reaction conditions: A review*. Microchem. J. 85, 183–193.
- Ledakowicz S., Solecka M., Zylla R. 2001. *Biodegradation, decolourisation and detoxification of textile wastewater enhanced by advanced oxidation processes.*, J. Biotechnol. 89: 175-184.
- Lei Y, Shen Z, Huang R, Wang W. 2007. *Treatment of landfill leachate by combined aged-refuse bioreactor and electro-oxidation*. Water Res., 41, 2417–26.
- Lema J.M., Mendez R., Blazquez R. 1988. *Characteristics of landfill leachates and alternatives for their treatment: a review*. Water. Air. Soil. Pollut., 40, 223-250.
- Liang B., Yao Q., Cheng H., Gao S., Kong F., Cui D., Guo Y., Ren N., Wang A. 2012. *Enhanced degradation of azo dye alizarin yellow R in a combined process of iron–carbon microelectrolysis and aerobic bio-contact oxidation*. Environ. Sci. Pol. Res., 19, 1385-1391
- Lin S. H. et Chen M. L. 1997. *Treatment of textile wastewater by chemical methods for reuse*. Water Res. 31, 868–876.
- Lin S.H., et Peng C.F. 1994. *Treatment Of Textile Wastewater By Elecetrochemical method*. Wat. Res., 28, 277-282.

- Liu Z., Gan L., Hong L., Chen W., Lee J. 2005. *Preparation and characterization of Pt/C and Pt-Ru/C electrocatalysts for direct ethanol fuel cells*. J. Power Sources, 139, 73-78.
- Lorimer JP. Mason TJ., Plattes M., Phull SS., Walton DJ. 2001. *Degradation of dye effluent*. Pure Appl. Chem., 73, 1957-1968.
- Macounova K., Klima J., Bernard C., Degrand C. 1998. *Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron*. J. Electroanal. Chem., 457, 141-147.
- Maja M., Saracco G., Specchia V., 48th Meeting of the International Society of Electrochemistry, Paris 1997, Abstracts volume, p. 634.
- Malik A., Ahmad M. 1994. *Incidence of drug and metal resistance in E. coli strains from sewage water and soil*. Chem. Environ. Res., 3, 3-11.
- Malpass G.R.P., Miwa D.W., Machado S.A.S., Motheo A.J. 2008. *Decolourisation of real textile waste using electrochemical techniques: Effect of electrode composition*. J. Hazard. Mat., 156, 170–177.
- Marselli B., Garcia-Gomez J., Michaud P.-A., Rodrigo M.A. Cominelli C. 2003. *Electrogeneration of hydroxyl radicals on boron-doped diamond electrodes*. J. Electrochem. Soc., 150, 79–83.
- Méndez-Martínez A.J., Dávila-Jiménez M.M., Ornelas-Dávila O., Elizalde-González M.P., Arroyo-Abad U., Sirés I., Brillas E. 2012. *Electrochemical reduction and oxidation pathways for Reactive Black 5 dye using nickel electrodes in divided and undivided cells*. Electrochim. Acta , 59, 140-149
- MetCalf et Eddy. 2003. *Wastewater Engineering- Treatment and Reuse*. Editions McGraw Hill, 4 ième édition.
- Mohajerani, M., Mehrvar, M., Ein-Mozaffari, F., 2009. An Overview of the Integration of Advanced Oxidation Technologies and Other Processes for Water and Wastewater Treatment. Int. J. Eng (IJE), 3, (2), 85-219.
- Mohanty S., Rao N.N., Khare P., Kaul S., N. 2005. *A coupled photocatalytic- biological process for degradation of 1-amino-8-naphthol-3,6- disulfonic acid (H-acid)*. Water Res., 39, 5064-5070.
- Moinet, C., 1994. *Electrosynthèse organique en continu. Méthodes directes et indirectes*. J. Phys IV.4, 175-184.
- Moraes PB, Bertazzoli R. 2005. *Electrodegradation of landfill leachate in a flow electrochemical reactor*. Chemosphere, 58, 41–6.
- Muff, J., Søgaaard, EG. 2010. *Electrochemical degradation of PAH compounds in process water: A kinetic study on model solutions and a proof of concept study on runoff water from harbour sediment purification*. Water Sci. Technol., 61, 2043-2051.
- Muñoz R, Guieysee B. 2006. *Algal–bacterial processes for the treatment of hazardous contaminants: a review*. Water Res., 40, 2799–815.
- Nghiem, L., Schafer, A., Elimelech, M., (2005). *Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes*. Environ. Sci. Tech., 39 (19), 7698–7705.
- NIER, 2007. *Development of Analytical Method and Study of Exposure of Pharmaceuticals and Personal Care Products in Environment (II)*. National Institute of Environmental Research, Korea.

- Ogutveren U. B., Toru E., Koparal S. 1999. *Removal of cyanide by anodic oxidation for*
- Oliviero L., Barbier Jr. J., Duprez D. 2003. *Wet Air Oxidation of nitrogen-containing organic compounds and ammonia in aqueous media.*, Appl. Catal. B: Environ., 40, (3), 163-184.
- Oller I., Malato S., Sanchez Perez J.A., Gernjak W., Maldonado M.I., Perez Estrada L.A., Pulgarin C. 2007a. *A combined solar photocatalytic-biological field system for the mineralization of an industrial pollutant at pilot scale.* Catalysis today, 122, 150-159.
- Oller, I., Malato, S., Sanchez-Perez, J. A., Maldonado, M. I., Gasso, R., 2007b. *Detoxification of wastewater containing five common pesticides by solar AOPs-biological coupled system.* Catalysis Today, 129, 69-78.
- Oturan, M. A., Oturan, N., Aaron, J. J. 2004. *Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée.* Actual Chimique, 277-278, 57-63.
- Oturan, M.A., Pimentel, M., Oturan, N., Sires, I., 2008. *Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment.* Electrochim. Acta 54, 173–182.
- Ozcan, A., Oturan, M.A., Oturan, N., Sahin, Y., 2009. *Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent.* J. Hazard. Mater. 163, 1213–1220.
- Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A. 2009. *A comparative study of the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prothionitron from water.* Appl.Catal. B: Environmental, 89, 620-626.
- Panizza M., Oturan M.A. 2011. *Degradation of Alizarin Red by electro-Fenton process using a graphite-felt cathode.* Electrochim. Acta, 56, 7084– 7087
- Parra S., Malato S., Pulgarin C. 2002a. *New integrated photocatalytic-biological flow system using supported TiO<sub>2</sub> and fixed bacteria for the mineralization of isoproturon.* Appl. catalysis B: Environmental 36, 131-144.
- Parra S., Olivero J., Pulgarin C. 2002b. *Relationships between physicochemical properties and photoreactivity of four biorecalcitrant phenylurea herbicides in aqueous TiO<sub>2</sub> suspension.*, Applied catalysis B: Environmental 36, 75-85.
- Peterson S., Batley G., Scammel M. 1993. *Tetracycline in antifouling paints,* Marine Pollution Bulletin, 26, 96-100.
- Piya-areetham P., Shenchunthichai K., Hunsom M. 2006. *Application of electrooxidation process for treating concentrated wastewater from distillery industry with a voluminous electrode.* Water Res. 40, 2857–2864.
- PNE, 1978. In *Métodos de análisis de agua, Determinación de la demanda bioquímica de oxígeno, Método de dilución y siembra,* Madrid, Spain, 77-003.
- Poiger T., Buser H., Muller M. 2001. *Photodegradation of the pharmaceutical drug diclofenac in a lake: pathway, field measurements, and mathematical modelling.* Environ. Toxicol.Chem., 20, 256-263.
- Pourbaix M. 1974. *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions.* Nace Cebelcor Brussels, 499.

- Prado N., Montéléon C., Ochoa J., Amrane A., 2010. *Evaluation of the toxicity of veterinary antibiotics on activated sludge using a modified Sturm-test – Application to tetracycline and tylosine*. J. Chem. Technol. Biotechnol. 85, 471-477.
- Prado N., Ochoa J. Amrane A. 2009. *Biodegradation and biosorption of tetracycline and tylosin antibiotics in activated sludge system*. Process Biochemistry, 44, 1302–1306.
- Pulgarin, C., Invernizzi, M., Parra, S., Sarria, V., Polania, R., Peringer, P., 1999 a. *Strategy for the coupling of photochemical and biological flow reactors useful in mineralization of biorecalcitrant industrial pollutants*. Catalysis today, 54, 341-352.
- Qu X., Gao W.J., Han M.N., Chen A., Liao B.Q. 2012. *Integrated thermophilic submerged aerobic membrane bioreactor and electrochemical oxidation for pulp and paper effluent treatment – towards system closure*. Bioresource Technology, 116, 1–8.
- Radtke TM, Gist GL. 1989. *Wastewater sludge disposal: antibiotic resistant bacteria may pose health-hazard*. J. Environ. Health, 52, 102-105.
- Ragaini V., Selli E., Bianchi C. L., Pirola C. 2001. *Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques*. Ultrasonics Sonochem., 8, 251-258.
- Rahman F., Chowdhury Md S. Rahman M., Ahmed D., Hossain A. 2009. *Antimicrobial resistance Pattern of Gram-negative Bacteria Causing Urinary Tract Infection*. S. J. Pharm. Sci. 2, 44-50.
- Rajkumar D., Kim G., Palanivelu K. 2005. *Indirect electrochemical oxidation of phenol in the presence of chloride for wastewater treatment*. Chem. Eng. Technol. 28 (2005) 98–105.
- Raju GB, Karupiah MT, Latha SS, Latha Priya D, Parvathy S, Prabhakar S. 2009. *Electrochemical pre-treatment of textile effluents and effect of electrode materials on the removal of organics*. Desalination, 249, 167–74.
- Reyes, C., Fernandez, J., Freer, J., Mondaca, M.A., Zaror, C., Malato, S., Mansilla, H.D., 2006. *Degradation and inactivation of tetracycline by TiO<sub>2</sub> photocatalysis*. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 184, 141–146.
- Rivas F.J., Beltran J., Gimeno O., Alvarez P. (2001), *Chemical-biological treatment of table olive manufacturing wastewater*, Journal of Environmental Engineering 127, 611-619.
- Rivas F.J., J. B., Gimeno O. 2000. *Joint treatment of wastewater from table olive processing and urban wastewater. Integrated ozonation-aerobic oxidation*. Chem. Eng. Technol., 23, 177-181.
- Rodgers J.D, Jedral W and Bunce N.J. 1999. *Electrochemical oxidation of chlorinated Phenols*. Environ. Sci. Technol., 33, 1453-1457.
- Rodriguez M., Sarria V., Esplugas S., Pulgarin C. 2002. *Photo-fenton treatment of a biorecalcitrant wastewater generated in textile activities: biodegradability of the photo-treated solution*. J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry, 151, 129-135.
- Rondinini S., Mussini P.R., Specchia M., Vertova A. 2001a. *The electrocatalytic performance of silver in the reductive dehalogenation of bromophenols*. J. Electrochem Soc., 148, 102–107.

- Santana D.S., Melo G.O., Lima M.V.F, Daniel J.R.R., M.C.C. Areias, Navarro M.2004. *Electrocatalytic hydrogenation of organic compounds using a nickel sacrificial anode*. J. Electroanal. Chem., 569, 71-78.
- Santos MRG, Goulart MOF, Tonholo J, Zanta CLPS. 2006. *The application of electrochemical technology to the remediation of oily wastewater*.Chemosphere, 64, 393–399.
- Saracco G., Solarino L., Aigotti R., Specchia V., Maja M. 2000. *Electrochemical oxidation of organic pollutants at low electrolyte concentrations*. Electrochimica Acta, 46, 373–380
- Sarmah A.K., M.T. Meyer and A.B.A. Boxall. 2006. *A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment*. Chemosphere, 65, 725-759.
- Sarria V., Deront M., Péringier P., Pulgarin C. 2003a. *Degradation of a biorecalcitrant dye precursor present in industrial wastewaters by a new integrated iron (III) photoassisted-biological treatment*.Appl. Catal. B-Environ., 40, 231-246.
- Sarria V., Para S., Imvernizzi M., Péringier P., Pulgarin C. 2001. *Photochemical-biological treatment of a real industrial biorecalcitrant wastewater containing 5-amino-6methyl-2-benzimidazolone*. Water Sci. Technol. 44, (5), 93-101.
- Sarria, V., Kenfack, S., Guillod, O., Pulgarin, C., 2003b. *An innovative coupled solar-biological system at field pilot scale for the treatment of biorecalcitrant pollutants*. J. Photochem. Photobiol. A-Chem., 159, 89-99.
- Sarria, V., Parra, S., Adler, N., Peringer, P., Benitez, N., Pulgarin, C., 2002. *Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds*. Catalysis today. 76, 301-315.
- Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Saylor, G. S., Miller, R. V., 1990. *Transduction of linked chromosomal genes between pseudomonas aeruginosa strains during incubation in situ a freshwater habitat*. Appl. Environ. Microbiol., 56, 140-145.
- Schizodimou A., Kyriacou G., Lambrou C. 1999. *Electrochemical reduction of dichlorodifluoromethane in acetonitrile medium to useful fluorinated compounds*. J. Electroanal. Chem. 471, 26–31.
- Scholar R., Pratt W. (Eds.) 2000. *The antimicrobial drugs*. 2ème Edition. Oxford. University Press. New York.
- Schore N-E., Vollhardt P-C. 1995. *Traité de chimie organique*. 2<sup>ème</sup> édition.
- Seigneur C., Pulgarin C., Peringer P., Comninellis C., Plattner E. 1992. *Degradation of industrial organic pollutants. Electrochemical and biological treatment and combined treatment*. Swiss Chem., 14, 25-30.
- Simond O., Schaller V., Comninellis C.H. 1997. *Theoretical model for the anodic oxidation of organics on metal oxide electrodes*. Electrochim. Acta, 42, 2009–2012.
- Sirés I. Brillas E., 2012. *Remediation of water pollution caused by pharmaceutical residues based on electrochemical separation and degradation technologies: A review*.Environ. Int., 40, 212–229.

- Sirés, I., Garrido, J.A., Rodríguez, R.M., Brillas, E., Oturan, N., Oturan, M.A., 2007. *Catalytic behavior of the  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene*. Appl. Catal. B – Environ. 72, 382–394.
- Smith de Sucre V., Watkinson A. P. 1981. *Anodic oxidation of phenol for waste water treatment*. Can J. Chem. Eng., 59, 52.
- Snyder, S., Adham, S., Redding, A., Cannon, F., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, E., Yoon, Y. (2007). *Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals*. Desalination, 202 (1-3), 156-181.
- Sonoyama, N. and Sakata, T. 1998. *Electrochemical decomposition of CFC-12 using gas diffusion electrodes*. Environ. Sci. Technol. 32, 375–378.
- Speitel GE., Symons JM., Dielh AC., Sorensen HW., Cipparone LA. 1993. *Effect of ozone dosage and subsequent biodegradation on removal of DBP precursors*. J. AWWA 85, 5, 86-95.
- Stelzer W, Ziegert E, Schneider E. 1985. *The occurrence of antibiotic-resistant Klebsiellae in wastewater*. Zentralbl Mikrobiol., 140, 283-291.
- Suarez S., Carballa M., Omil F., Lema J.M. 2008. *How are pharmaceutical and personal care products (PPCPs) removed from urban wastewaters?*. Rev. Environ. Sci. Biotechnol. 7:125–138
- Suzaki K. 1979. *Resistance of mycoplasma pneumoniae to macrolid and analogous antibiotics*. Sci. Rep. Res. Inst. Tohoku Univ. wMedx, 26, 71-91.
- Szpyrkovicz L, Kaul SN, Neti RN, Satyanarayan S. 2005. *Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater*. Water Res., 39, 1601–13.
- Tchobanoglous PG, Burton FL, Stensel HD. 2003. *Wastewater Engineering*. Metcalf & Eddy (Ed).
- Ternes T. 1998. *Occurrence of drugs in german sewage treatment plants and rivers.*, Water Res. 32, 3245 - 3260.
- Thiele-Bruhn S. 2003. *Pharmaceutical antibiotic compounds in soils- Review*. J. Plant Nutr. Soil Sci., 166, 145-167.
- Tibbs J., Elston R., Dikey R., Guarino A. 1989. *Studies on the accumulation of antibiotics in shellfish*. Northwest Environ. J., 5, 161-162.
- Titov V.E., Mishura A.M., Koshechko V. G. 2006. *The effect of the cathode material on the electrochemical activation and dehalogenation of C-2 freons*. Theor. Exp. Chem. 42, 224-228.
- Toriniainen K., Tammilehto S., Ulvi V. 1996. *The effect of pH, buffer type, and drug concentration on the photodegradation of ciprofloxacin*. International Journal of Pharmaceutics, 132, 53-61.
- Torres R.A., Torres W., Peringer P., Pulgarin C. 2003. *Electrochemical degradation of p-substituted phenols of industrial interest on Pt electrodes. Attempt of a structure–reactivity relationship assessment*. Chemosphere, 50, 97–104.
- Trebouet D., Schlumpf J.P., Jaouen P., Quemeneur F. 2001. *Stabilized landfill leachate treatment by combined physicochemical–nanofiltration process*. Water Res. 35 (2001) 2935–2942.

- Ushikoshi K., Kobayashi T., Uematsu K., Toji A., Kojima D., Matsumoto K. 2002. *Leachate treatment by the reverse osmosis system*. Desalination, 150, 121-129.
- Vedenyapina, M.D., Eremicheva, Yu. N., Vedenyapin, A.A., 2008. *Electrochemical Degradation of Tetracycline*. Russ. J. Appl. Chem., 81, 765-767.
- Vega D., Agui A., Gonzalez-Cortés A. et al. 2007. *Voltammetry and amperometric detection of tetracyclines at multi-wall carbon nanotube modified electrodes*. Anal. Bioanal. Chem., 389, 951-958.
- Vercesi G.P., Rolewicz J., Comninellis C., Hinden J. 1991. *Characterization of dimensionally stable anode DSA –type oxygen evolving electrodes*. Thermochemica Acta, 176, 31- 47.
- Vértes G., Horányi G. 1974. *Some problems of the kinetics of the oxidation of organic compounds at oxide - covered nickel*. J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem., 25, 47–53.
- Vilar M., Oliveira J.L., Navarro M. 2010. *Investigation of the hydrogenation reactivity of some organic substrates using an electrocatalytic method*. Appl. Catal. A: General, 372, 1–7.
- Vlyssides A.G., Loizidou M., Karlis P.K., Zopra A.A., Papaioannou D. 1999. *Electrochemical oxidation of a textile dye wastewater using a Pt/Ti electrode*. J. Hazard. Mater., 70, 41-52.
- Vlyssides A.G., Papaioannou D., Loizidou M., Karlis P.K., Zopra A.A. 2000. *Testing an electrochemical method for treatment of textile dye wastewater*. Waste Manag. 20, 569-574.
- Wagner CD., Riggs WM. Davis LE., Moulder, JF, Muilenberg, GE. Eds ; In *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* ; Perkin-Elmer Corporation: Eden Prairie, 1979.
- Wan Y., Jia A., Zhu Z., Hu J. 2013. *Transformation of tetracycline during chloramination: Kinetics, products and pathways*. Chemosphere, 90, 1427–1434.
- Wan Y.Z., Wang Y.L., Li G.J., Luo H.L., Cheng G.X. 1997. *Carbon fibre felt electrodeposited by copper and its composites*. J. Mater. Sci. Lett. 16, 1561.
- Wang Y., Zhang H., Zhang J.H., Lu C., Huang Q.Q., Wu J., Liu F. 2011. *Degradation of tetracycline in aqueous media by ozonation in an internal loop-lift reactor*. J. Hazard. Mater. 192, 35–43.
- wastewater treatment*. Water Res. 33, 1851–1856.
- Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P., 2002. *Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO<sub>2</sub>/water interfaces*. Chemosphere, 46, 871-877.
- Wise R. 2001. *Antimicrobial methods for testing disinfectant efficiency on pseudomas biofilm*. Colloids and Surfaces: Biointerfaces 20, 37-50.
- Wiszmowski J., Robert D., Surmacz-Gorska J., Miksch K., Weber J.V. 2006. *Landfill leachate treatment method*. Environmental Chemistry Letters, 4, 1, 51-61.
- Wollenberger L., Halling-Sorensen B., K.O. K. 2000. *Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to Daphnia magna*, Chemosphere 40, 723-730.
- Wu J., Zhang H., Oturan N., Wang W., Chen L., Oturan M.A. 2012. *Application of response surface methodology to the removal of the antibiotic tetracycline by electrochemical process using carbon-felt cathode and DSA (Ti/RuO<sub>2</sub>–IrO<sub>2</sub>) anode*. Chemosphere, 87, 614–620.

- Yahiat S. 2010. *Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation*. Thèse de Doctorat. Université de Rennes.
- Yahiat S., Fourcade F., Brosillon S., Amrane A. 2011. *Removal of antibiotics by an integrated process coupling photocatalysis and biological treatment - Case of tetracycline and tylosin*. Int. Biodeterioration & Biodegradation, 65, 997-1003.
- Yeber M.C., Freer J., Martinez M., Mansilla H.D. 2000. *Bacterial response to photocatalytic degradation of 6-chlorovanillin*. Chemosphere, 41, 1257-1261.
- Yoon Y., Westerhoff P., Snyder S., Wert E. 2006. *Nanofiltration and ultrafiltration of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products*. J. Membr. Sci., 270, 88-100.
- Zappi G., Arbesman, S. and Weinberg, N. 2000. *Novel electrochemical system for the destruction of organic contaminants*. Annual conference and exposition on water quality and wastewater treatment, 73rd, Anaheim, CA, United State, Oct. 14-18, 2966-2969.
- Zaviska F. 2009. *Traitement de micropolluants organiques réfractaires des eaux usées résiduelles par voie d'oxydation électrochimique et modélisation du processus électrolytique par la méthodologie de plan de surface de réponse*. Université du Québec.
- Zhang H., Liu F., Wu X., Zhang J., Zhang, D. 2009. *Degradation of tetracycline in aqueous medium by electrochemical method*. Asia-Pac. J. Chem. Eng., 4, 568-573.P