

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés  
Laboratoire génie des procédés



# Mémoire

Présenté par

**Saada Khadidja**

**Touati Naoual**

Pour l'obtention du diplôme de

## MASTER

Filière: sciences et génie de l'environnement  
Spécialité : génie de l'environnement

**Traitement de Métronidazole par procédés  
électron\_fenton**

A Soutenu le 16 /01 / 2020

Devant le jury composé de :

Mme AIT ALI	MCB	UAMO, Bouira	Présidente
Mme MANSOURI	MCB	UAMO, Bouira	Examinatrice
Mme TALBI	MAA	UAMO, Bouira	Examinatrice
M. EL HANNAFI	MCB	UAMO, Bouira	Encadreur

# *Remerciement*

*Nous tenons à remercier tout d'abord le dieu parce que grâce à lui nous avons le courage et la volonté pour continuer nos études et bien sure pour réaliser ce travail.*

*Tous nos respects et sincère remerciements à notre promotrice madame N. el hannafi pour tous ses encouragements et sa patience durant son encadrement toute long de notre formation.*

*Nos meilleures salutations avec tous nos respects et nos remerciements aux membres de jury : Mdm Ait Ali, Mdm Tasbi, Mdm Mansouri*

*Que toute personne qui, d'une manière ou d'une autre, ma aidé et encouragé à l'aboutissement de ce travail, trouve ici l'expression de mes sincères reconnaissances.*

# DEDICACE

*À ma belle maman Amarache Hadda*

*À mon cher papa Saada Omar*

*À mes belles sœurs et beau frères*

*À mes fidèles amies et mes cousines*

*À ma binôme et toute sa famille*

*À tous ceux qui me donnent l'aide pour réaliser mon  
projet fin d'étude*

*Le leurs dédié ce modeste travail*

*khadidja.*

# DEDICACE

*J'ai l'honneur de dédier ce travail :*

*À ma chère mère qui ma donne tout le courage pendant  
toute ma formation*

*À mon cher père et cher frères*

*À mes chères sœurs*

*À ma binôme*

*À toutes la famille touati*

*Et tous les gens que je les connais*

*Noual*

## Liste des figures

Figure I.1: mode d'action d'un antibiotique	5
Figure II.1 : caractéristique de radicale OH <sup>•</sup>	7
Figure II.2 : représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton	18
Figure III .1 : structure de métronidazole	21
Figure III.2 : schéma de dispositif expérimental du procédé électrochimique	26
Figure III.3 : dispositif d'injection d'air	27
Figure III.4 : électrode en graphite	28
Figure III.5 : électrode en titane platiné (Ti/pt)	29
Figure III.6 : spectre UV/Visible de la métronidazole correspondant au maximum d'absorbance	31
Figure III.7 : appareil UV-Visible	31
Figure III.8 : courbe d'étalonnage de la métronidazole	32
Figure IV.1 : Effet de l'ajout de l'air sur la dégradation de Métronidazole( $C_0=50$ mg/L, $I=0,2A$ , $[Na_2SO_4] = 0.25M$ ; $[Fe_2SO_4, 7H_2O] =5mM$ ; $pH= 3$ , cathode en graphite, anode en titane platiné)	34
Figure IV.2 : Effet de la nature du catalyseur sur l'efficacité du procédés EF( $I=0,2A$ , $[Na_2SO_4] = 0.25M$ , $pH=3$ , $C_0=50$ mg/L)	35
Figure IV.3 : Effet de la nature de catalyseur sur la cinétique de dégradation de métronidazole( $C_0 = 50$ mg/L, $pH 3$ , $Na_2SO_4 =0.25 M$ , $I = 0.2A$ )	37
Figure IV.4 : Effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité du procédés EF ( $I=0,2A$ , $[CuSO_4] =5mM$ , $pH=3$ , $C_0=50$ mg/L)	38
Figure IV.5 : Cinétique de dégradation de métronidazole en fonction du temps pour différents électrolytes	39
Figure IV.6 : Effet de l'intensité de courant sur la cinétique de dégradation du métronidazole en fonction du temps $C_0= 50$ mg /L, $[Na_2SO_4]= 0.25 M$ , $CuSO_4= 5 mM$	41
Figure IV.7 : Cinétique de dégradation de métronidazole en fonction du temps pour différents intensité de courant	41
Figure IV.8. Analyse graphique des effets	47
Figure IV.9. Analyse graphique de Pareto	48

---

## Liste des tableaux

---

Tableau I.1 : les principales classes d'antibiotique	6
Tableau II.1 : potentiel d'oxydation $E_o(V)$ des espèces oxydantes	18
Tableau III.1 : quelque caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés	25
Tableau III.2 : propriétés physiques et chimiques de métronidazole	26
Tableau III.3 : absorbance des différentes concentrations d'antibiotique	32
Tableau IV.1 : Constantes cinétiques et rendement de dégradation du métronidazole par le procédé électro-fenton en fonction du type du catalyseur à $t=150\text{min}$	38
Tableau IV.2 : Constantes cinétique en fonction de la nature de l'électrolyte	40
Tableau IV.3 : Constante cinétique apparentes $e$ en fonction l'intensité de courant à $t=150\text{ min}$	41
Tableau IV.4 : Domaine expérimental pour la dégradation de métronidazole	44
Tableau IV.5 : Matrice d'expérience	45
Tableau IV.6 : Plan d'expérience	46
Tableau IV.7 : Valeurs des rendements au centre du domaine d'étude	46
Tableau IV.8 : Valeurs des coefficients de l'équation de régression	47
Tableau IV.9 : Valeurs de $t_j$	50

---

# Liste des abréviations et symboles

<b>Abs</b>	<b>Absorbance</b>
<b>COT</b>	Carbone organique totale
<b>C<sub>o</sub></b>	Concentration initiale
<b>C<sub>t</sub></b>	Concentration à l'instant t
<b>DCO</b>	Demande chimique en oxygène
<b>DBO<sub>5</sub></b>	Demande biologique en oxygène pendant 5 jrs
<b>EF</b>	Electro-fenton
<b>Eq</b>	Equation
<b>I</b>	Intensité de courant
<b>k<sub>app</sub></b>	Constante de vitesse apparente
<b>ml</b>	Millilitre
<b>Pt</b>	Platine
<b>POAs</b>	Procédés d'oxydations avancées
<b>ph</b>	Potentiel d'hydrogène
<b>R<sup>2</sup></b>	Coefficient de corrélation
<b>R(%)</b>	Rendement de dégradation
<b>Rpm</b>	Rotation par minute
<b>Tr</b>	Tour
<b>Ti</b>	Titane
<b>UV</b>	Ultra-Violet

# *Sommaire*



Remerciement	
Dédicace	
Listes des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1
<b>Chapitre I : pollution par les antibiotiques</b>	
I.1.introduction	4
I.2. Définition d'un antibiotique	4
I.3. Classification des antibiotiques	5
I.4.L'impact des antibiotiques sur l'environnement et sur la santé	6
I.4.1. L'impact des antibiotiques sur l'environnement	6
I.4.2. L'impact des antibiotiques sur la santé	7
1.5. Présence des antibiotiques dans l'environnement	8
I.5.1. Présence dans l'eau	8
I.5.2. Présence dans le sol	8
1.5.3. Présence dans les sédiments	9
I.5.4. Présence dans les tissus végétaux	9
I.6.Métronidazole (définition et utilisation)	9
I.6.1. Origine de Métronidazole	10
I.7. Procédés de traitement des eaux usées pour élimination des antibiotiques	10
I.7.1.Traitements conventionnels	10
7.2. Procédés d'oxydation avancée	13
8. La notion norme	14
<b>Chapitre II : procédés d'oxydation avancés</b>	
II.1. Introduction	15
II.2. Principe	15
II.3. Les radicaux hydroxyles	16
II.3.1 Description et caractéristiques de OH <sup>•</sup>	16
II.3.2.Réactivité des radicaux hydroxyles	17
II.4. Classification des procédés oxydations avancée	18

II.5.Procède Electron Fenton	19
II.5.1.Les avantages et les inconvénients du procédé électro-Fenton	20
II.5.2.Paramètres expérimentaux affectant l'oxydation électrochimique indirecte	21
II.5.2.1.Le pH	21
II.5.2.2.Intensité du courant	22
II.5.2.3.La nature des électrodes	22
II.5.2.4.Le rapport de $Fe^{2+}/H_2O_2$	22
II.5.2.5. La Température	23
II.5.2.6. Influence du type et de la concentration en électrolyte	23
Chapitre III : Matériels et méthodes	
III.1. Introduction	25
III.2.Réactifs chimique et matériels expérimentaux	25
III.2.1. Réactifs chimique	25
III.2.2.Métrnidazole	25
III.2.2. Dispositif expérimental	26
III.3.Protocole expérimental	29
III.4. Matériels de mesure et d'analyse	30
III.4.1. Spectrophotométrie UV-visible	30
III.4.2. Mesure de pH	32
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV.1. Introduction	33
IV.2. Etude paramétrique et cinétique de la dégradation de Métronidazole par le procédé électro-fenton...	33
IV.2.1. Effet de diffusion d'air dans la solution à traiter	34
IV.2.2. Effet de la nature du catalyseur	35
IV.2.3. Effet de la nature de l'électrolyte	37
IV.2.4. Effet de l'intensité de courant	39
IV.3. Optimisation de conditions expérimentales par plan factoriel	42
IV.3.1.Méthodologie de plan d'expérience	43
IV.3.2.Influence des autres paramètres sur la cinétique de dégradation de métronidazole	43

IV.3.3. Réponse expérimentale et facteurs choisis	43
IV.3.4. Domaine expérimental étudié	44
IV.3.5 Matrice d'expérience	44
IV.3.6. Elaboration de modèle mathématique choisi	45
IV.4. Résultats...	46
IV.4.1. Calcul des coefficients du modèle	46
IV.4.2. Analyse des résultats	47
IV.4.3. Analyse statistique de l'équation de régression	49
IV.4.4. Signification des coefficients de l'équation de régression	49
IV.4.5. La validation de modèle	50
Conclusion	52
Références bibliographique	
Annexe	
Résumé	

---

L'industrie représente une part importante de l'économie mondiale. Malgré l'amélioration constante de ses procédés, elle est sans cesse confrontée aux difficultés de gestion des effluents et des produits usagés qu'elle produit [1].

L'eau est abondamment utilisée dans l'environnement industriel pour des applications, nombreuses et diverses. Lors de son utilisation dans des différentes étapes des procédés ou lors du nettoyage de ces installations industrielles, l'eau se charge des contaminants. Ces composés sont d'origines chimiques très diverses, sont plus ou moins polluants et/ou toxiques, et sont ensuite déversés, directement ou indirectement, dans les milieux aquatiques naturels. Du fait du recours fréquent aux réserves d'eaux souterraines ou des eaux superficielles selon les caractéristiques régionales, ces polluants sont de plus en plus consommés par les animaux ou les végétaux et s'accumulent dans la chaîne alimentaire exposant les consommateurs en bout de chaîne, dont les humains, à des substances toxiques [2].

Selon le rapport technique de l'organisation mondiale de la santé (OMS), les produits pharmaceutiques sont des substances chimiques synthétiques ou naturelles que l'on peut trouver dans les médicaments obtenus avec ou sans ordonnance et dans les médicaments vétérinaires. Ils contiennent des principes actifs conçus pour avoir un effet pharmacologique et apporter des avantages significatifs. Ils peuvent être introduits dans les sources d'eau par les eaux usées contenant les excréta de personnes et de malades les ayant absorbés, par l'élimination sauvage de produits pharmaceutiques (par exemple médicaments jetés dans les toilettes) et par les eaux de ruissellement d'origine agricole contenant des déjections animales. Ces produits constituent une préoccupation pour la santé publique car ils peuvent se retrouver dans l'eau potable.

Donc une nouvelle forme de pollution de l'eau menace les pays riches. Depuis quelques années, plusieurs études conduites par des scientifiques et/ou des écologistes en Europe et en Amérique du Nord ont attiré l'attention du public sur la présence dans l'eau de traces de produits pharmaceutiques et cosmétiques [3]. Cette pollution est issue principalement des traces médicamenteuses contenues dans les urines, mais aussi des médicaments jetés par les particuliers dans leurs toilettes pour s'en débarrasser, ainsi que des eaux usées des hôpitaux. Les exploitations d'élevage sont également une source de pollution de l'eau par des antibiotiques. La consommation de médicaments étant à la hausse dans les pays riches depuis quelques décennies (notamment en France), cette pollution s'accroît en proportion et fait

craindre que certains seuils critiques soient atteints. Or cette problématique n'a jamais été prise en compte dans la gestion de l'eau. La plupart des stations d'épuration ne sont pas équipées pour éliminer ces substances. Même si l'aspirine y est dégradée à plus de 90 %, on en retrouve des traces dans les eaux usées libérées et donc dans les cours d'eau. Certains autres composés comme la carbamazépine (un antiépileptique) ou le diclofénac (un anti-inflammatoire) ne se dégradent quasiment pas [3].

A cet effet, de nombreuses recherches scientifiques sont engagées afin de trouver des techniques de traitement plus rigoureuses, moins coûteuses pour essayer de diminuer cette pollution. Par ailleurs, le traitement des eaux usées, industrielles ou urbaines, diffère selon la nature et la concentration des effluents rejetés. Toutefois, les rejets industriels, vu leur diversité, nécessitent des méthodes de traitement spécifiques [1].

Les antibiotiques sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique. Cette pollution provient de la consommation humaine. En effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage, contribuent à cette contamination [5, 6].

Parmi toutes les techniques de traitement possibles des effluents aqueux contaminés par des composés organiques réfractaires, les procédés d'oxydation avancée (POAs) apparaissent comme des procédés de choix car ils permettent d'obtenir une dégradation totale du polluant en association avec une diminution de la toxicité globale de l'effluent.

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) impliquent la formation in situ des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) hautement réactifs, en quantité suffisante pour assurer la purification de l'eau. Ces nouvelles technologies qui permettent potentiellement d'éliminer les composés organiques réfractaires, ont été qualifiées de traitement du 21<sup>ème</sup> siècle. Les POAs peuvent être regroupés en quatre catégories [5, 7] :

1. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ ),
2. Procédés photo catalytique 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  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ),
3. Procédés d'oxydation sonochimique,

4. procédés électrochimique (Oxydation directe (oxydation anodique), et Oxydation indirecte (Electro-Fenton)).

L'objectif de cette étude est de montrer l'intérêt du procédé d'oxydation avancée électrochimique (indirecte, électro Fenton) sur la dégradation d'une molécule pharmaceutique biorécalcitrante. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de Métronidazole (antibiotique) en solution aqueuse. Cette molécule a été choisie à cause de sa forte utilisation à l'échelle mondiale et son impact environnemental.

Ce travail est structuré en quatre chapitres suivant une introduction générale ;

- a) Le premier et le second chapitre de cette étude est consacré à l'étude bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental, suivi d'un état de l'art sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POAs) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) ;
- b) Dans le troisième chapitre, matériels et méthodes, nous décrivons les méthodes expérimentales, le matériel et les réactifs employés, ainsi que les méthodes analytiques utilisées pour réaliser le traitement électrochimique (oxydation indirecte);
- c) Le quatrième chapitre est consacré, à l'étude expérimentale de la molécule pharmaceutique considérée : métronidazole. L'influence de différents paramètres opératoires (nature du catalyseur et l'électrolyte, intensité du courant appliqué, etc...) sur l'efficacité du procédé EF a été investiguée. Les résultats obtenus sont soutenus par des discussions en rapport avec la théorie présentée ainsi que les précédentes études. L'étude de l'optimisation par plans d'expérience est présentée pour le traitement par Electro-Fenton. Cette optimisation est basée sur le modèle de plan factoriel complet à trois variables, à savoir, la concentration de catalyseur  $\text{Cu}^{2+}$ , la concentration de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et la concentration de métronidazole. L'usage d'un plan d'optimisation permet d'obtenir le maximum de renseignements avec un minimum d'expériences ainsi que la modélisation des résultats expérimentaux.

# *Chapitre I*

## **I.1. Introduction**

Au cours de la dernière décennie, de plus en plus de résidus de produits pharmaceutiques ont été mesurés, principalement dans les eaux de surface mais aussi dans les eaux souterraines, les sols, le fumier, le biote et même dans l'eau potable. Compte tenu du fait que les produits pharmaceutiques sont spécialement développés pour provoquer des effets pharmacologiques dans les organismes vivants, il n'est pas surprenant qu'un nombre croissant d'études aient démontré que les produits pharmaceutiques ont des effets secondaires sur la faune et la flore et sur la santé de l'écosystème [8].

Les antibiotiques ont été découverts il y a plus de 50 ans, et ont été largement utilisés dans les industries du bétail et de la volaille. Ils représentent un outil extrêmement important pour la production efficace de porc, de bœuf, de viande de volaille et d'autres produits d'origine animale. Lorsqu'ils sont utilisés à de faibles teneurs (sous-thérapeutiques) dans les aliments, les antibiotiques améliorent le taux de croissance et l'efficacité d'utilisation des aliments, réduisent la mortalité et la morbidité et améliorent les performances de reproduction. Les antibiotiques sont également utilisés à des niveaux intermédiaires pour prévenir les maladies et à des niveaux (thérapeutiques) élevés pour traiter les maladies chez les animaux [9].

Les antibiotiques sont parmi les médicaments les plus efficaces utilisés en thérapie humaine. Cependant, comme ils peuvent défier les populations microbiennes, ils doivent également être considérés comme des polluants importants. En plus d'être utilisés pour la thérapie humaine, les antibiotiques sont largement utilisés pour l'élevage et à des fins agricoles. Les résidus d'environnements humains et de fermes peuvent contenir des antibiotiques et des gènes de résistance aux antibiotiques susceptibles de contaminer les milieux naturels [10].

## **I.2. Définition d'un antibiotique**

Le terme antibiotique a été inventé à partir du mot «antibiosis» ce qui signifie littéralement «contre la vie» [11]. Un antibiotique est une substance produite par un microorganisme qui inhibe sélectivement la croissance d'un autre. Et combattent certaines infections et peuvent sauver des vies s'ils sont utilisés correctement. Ils empêchent les bactéries de se reproduire ou les détruisent, avant que les bactéries puissent se multiplier et causer des symptômes, le système immunitaire peut généralement les tuer. Les globules



blancs s'attaquent aux bactéries nuisibles même en cas de symptômes, il existe différents types d'antibiotiques, qui agissent de l'une des deux manières suivantes:

- ↪ Un antibiotique bactéricide, tel que la pénicilline, tue les bactéries. Ces médicaments interfèrent généralement avec la formation de la paroi cellulaire bactérienne ou de son contenu cellulaire.
- ↪ Un bactériostatique empêche les bactéries de se multiplier [12].

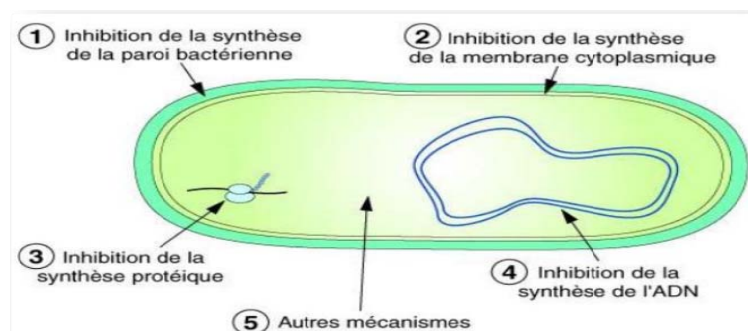
### I.3. Classification des antibiotiques

Les antibiotiques se rapportent à des substances possédant une activité antibactérienne, antifongique ou antiparasitaire, mais elles peuvent être également semi-synthétiques ou totalement synthétiques [13].

Il existe plusieurs façons de classer les antibiotiques, mais les systèmes de classification les plus courants reposent sur leurs structures moléculaires, mode d'action et spectre d'activité [11] et à savoir s'ils sont à spectre étroit, large ou étendu [14].

**Mode d'action :** paroi, membrane cytoplasmique, synthèse des protéines, synthèse des acides nucléiques. Donc le mode d'action d'un antibiotique :

- Inhibition de la synthèse de la paroi bactérienne
- Inhibition de la synthèse de la membrane cytoplasmique
- Inhibition de la synthèse protéique
- Inhibition de la synthèse de l'ADN
- Autres mécanisme



**Figure I.1 :** mode d'action d'un antibiotique [15].

**Spectre d'activité :** Liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit ou large).

**Nature chimique :** Très variable, elle est basée souvent sur une structure de base (ex : cycle  $\beta$  lactame) sur laquelle il y a hémi synthèse. La classification selon la nature chimique nous permet de classer les antibiotiques en familles ( $\beta$  lactamines, aminosides, tétracyclines...etc.)

[16]

Les grandes principales familles des antibiotiques sont classées dans le tableau I.1 suivant :

**Tableau I.1 :** Les principales classes d'antibiotiques [11, 17].

<i>Classe</i>	<i>Exemple</i>
<b>Sulfonamides</b>	Sulfaméthazine
<b>Triméthoprim</b>	Triméthoprim
<b>Quinolones</b>	Ciprofloxacine
<b>Phénicols</b>	Chloramphénicol
<b>Macrolides</b>	Tylosine
<b>Tétracyclines</b>	Doxycycline
<b>Bêta-lactamines</b>	Amoxicilline
<b>Glycopeptide</b>	Vancomycine

#### **I.4.L'impact des antibiotiques sur l'environnement et sur la santé**

La consommation des antibiotiques peut engendrer des effets néfastes sur l'environnement ou bien sur la santé humaine

##### **I.4.1. L'impact des antibiotiques sur l'environnement**

Bien que des antibiotiques aient été appliqués en grandes quantités pendant quelques décennies, très peu d'attention a été portée à leur existence dans l'environnement. Des études menées dans divers pays ont détecté un certain nombre d'antibiotiques dans la gamme de microgrammes par litre ou de nano grammes par litre dans différents milieux, à savoir effluents hospitaliers, eaux usées municipales, effluents des stations d'épuration, eaux de surface et eaux usées, certains cas, les eaux souterraines [18, 19].

Les composés détectés appartiennent à différentes classes d'antibiotiques importants tels que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et d'autres, pour autant que des méthodes analytiques soient disponibles. Les  $\beta$ -lactames n'ont pas encore été détectés malgré le fait que les  $\beta$ -lactames sont utilisés en quantités maximales [20].

Évidemment, la plupart des antibiotiques ne sont pas complètement éliminés au cours du processus de purification des eaux usées. Les résultats des enquêtes menées à l'aide de systèmes de test indiquent qu'un certain nombre d'antibiotiques et de désinfectants ne sont pas biodégradables dans le milieu aquatique [21, 22]. Dans le sol, des concentrations de plusieurs centaines de microgrammes par kilogramme de tétracycline ont été détectées quelques mois après l'épandage de fumier [23, 24].

Les principaux processus d'élimination des substances dans l'environnement, en particulier dans les eaux usées, les sédiments et le sol, sont dus aux bactéries. La concentration d'antibiotiques peut être beaucoup plus élevée si les composés actifs sont persistants et s'accumulent, par exemple par sorption sur des surfaces solides dans certains compartiments environnementaux tels que les boues d'épuration, les sédiments ou le sol. Dans ces cas, le rôle de la concentration en antimicrobiens pourrait être différent de celui dans l'eau. On ignore dans quelle mesure les antibiotiques sont fortement absorbés et dans quelles circonstances ils sont encore disponibles et actifs après la sorption.

#### **I.4.2. L'impact des antibiotiques sur la santé**

La résistance acquise aux antibiotiques est une source d'échecs thérapeutiques en médecine humaine et vétérinaire. Longtemps considéré comme un problème hospitalier [25]. La résistance aux antibiotiques est une crise de santé publique mondiale.

Selon les Centres de Contrôle et de prévention des maladies (CDC), la résistance aux antibiotiques est responsable de 25 000 décès annuels dans l'Union européenne et de 23 000 décès annuels aux États-Unis. Près de 2 millions de personnes aux États-Unis développent une infection résistante aux médicaments chaque année. D'ici 2050, certains chercheurs prédisent que la résistance aux antibiotiques causera 10 millions de décès chaque année, dépassant le cancer comme principale cause de mortalité dans le monde. Certains des facteurs qui ont conduit à cette crise incluent la sur prescription d'antibiotiques, les mauvaises

pratiques d'hygiène et d'assainissement dans les hôpitaux et l'insuffisance des tests de laboratoire permettant de détecter rapidement et avec précision une infection. La surconsommation d'antibiotiques en agriculture peut également contribuer à la résistance aux médicaments chez l'homme. L'utilisation d'antibiotiques chez les animaux peut augmenter le risque de transmission à l'homme de bactéries résistantes aux médicaments, soit par infection directe, soit en transférant "des gènes de résistance de l'agriculture à des agents pathogènes humains [26].

## **1.5. Présence des antibiotiques dans l'environnement**

### **1.5.1. Présence dans l'eau**

Le premier cas de contamination de l'eau de surface par les antibiotiques a été reporté en Angleterre, en 1982, lorsque Watts et al [27] ont détecté les macrolides, les tétracyclines et les sulfonamides dans une rivière à des concentrations de 1 µg/L. Suite à ce cas, plusieurs études ont été faites sur la présence des résidus des antibiotiques dans les écosystèmes aquatiques : eau de surface [28], eaux souterraines [29], eau de mer [30], eau potable [31], effluents des stations d'épuration [30] et effluents hospitaliers [28]. Généralement, les antibiotiques sont détectés à des concentrations de l'ordre du µg.L<sup>-1</sup> dans les effluents hospitaliers et les eaux usées municipales, et de l'ordre du ng.L<sup>-1</sup> dans les eaux de surface, les eaux de mer et les eaux souterraines [32]. Les composés qui ont été analysés jusqu'à présent appartiennent aux différentes classes d'antibiotiques telles que les macrolides, les tétracyclines, les sulfonamides, les quinolones et triméthoprimine [33].

### **1.5.2. Présence dans le sol**

Les sols contribuent également à la contamination de l'environnement aquatique. En effet, la plupart des antibiotiques sont hydrosolubles et par conséquent environ 90% d'une dose peuvent être excrétés dans l'urine et près de 75% dans les excréments d'animaux [34]. Des analyses de sols ont montré la présence de quantités mesurables de résidus d'antibiotiques dans cette matrice pendant plusieurs mois, après utilisation des fumiers et des boues d'épuration comme engrais [32].

### 1.5.3. Présence dans les sédiments

Les antibiotiques à usage humain et vétérinaire sont présents dans les sédiments [35], et leurs concentrations dans les sédiments des rivières, situées à proximité de terres agricoles, sont beaucoup plus élevées que celles présentes dans les eaux de surface ou dans d'autres sédiments de rivières localisées loin des zones agricoles [33]. En pisciculture, les infections sont traitées en introduisant les agents antimicrobiens dans l'eau. Ces substances peuvent contaminer directement les sédiments à travers l'eau, sans subir aucune purification ce qui engendre une augmentation de la concentration totale des antibiotiques dans les sédiments ainsi que le milieu aquatique [33].

### 1.5.4. Présence dans les tissus végétaux

Des résidus d'antibiotiques ont également été détectés dans les légumes et les céréales, tels que les carottes, les laitues, les oignons verts, les choux, les concombres et les maïs [32, 36, 37]. Des études antérieures ont montré que la concentration de la sulfaméthazine dans les tissus végétaux est de l'ordre de 0,1 à 1,2 mg.Kg<sup>-1</sup>[37]; les concentrations les plus élevées ont été détectées dans les maïs et les laitues, suivies par les pommes de terre. Par ailleurs, Boxall et al [38] ont montré que le florfenicol, le levamisole et le triméthoprime présents également dans les laitues, tandis que, le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime ont été détectés dans les carottes.

## 1.6. Métronidazole (définition et utilisation)

Est une substance pharmacologiquement active au niveau de l'organisme ; établie à l'origine des indications thérapeutiques. Son dosage est établi en fonction de l'âge du patient (enfant, adulte). La plupart du temps, présente en très faible proportion dans le médicament par rapport aux excipients [39]. Le métronidazole est un antibiotique et antiparasitaire appartenant aux nitromidazoles. Il inhibe la synthèse des acides nucléiques et est utilisé pour le traitement des infections liées à des bactéries anaérobies ainsi qu'à des protozoaires. Il peut également être administré pour traiter la diarrhée due à *Entamoeba histolytica*, *Giardia lamblia* ou *Clostridium difficile*. Le métronidazole peut être utilisé pour traiter les infections vaginales ou divers types d'infections bactériennes.

Le métronidazole est offert sous forme de comprimés à 250 mg et de capsules à 500 mg, de crèmes et suppositoires vaginaux et d'une crème pouvant être appliquée sur la

peau. Au besoin, le métronidazole peut être administré par voie intraveineuse (dans les veines). La dose recommandée de métronidazole varie en fonction du type d'infection traitée et peut être pris avec ou sans nourriture [40].

### **I.6.1. Origine de Métronidazole**

C'est un dérivé synthétique de la série des imidazoles connu initialement comme antiparasitaire actif sur les amibes et les trichomonas. Le métronidazole est un anti infectieux de la famille des nitro5-imidazoles. Cependant ce produit à une excellente activité sur la plupart des bactéries anaérobies [41].

### **I.7. Procédés de traitement des eaux usées pour élimination des antibiotiques.**

Parmi les traitements classiques d'après la littérature, ont site : les boues activées, filtration sur membrane ou le traitement sur charbon actif. Ces procédés permettent d'améliorer encore les résultats de l'élimination du polluant. Malgré les recherches déjà effectués, il manque de nombreuses informations concernant les médicaments dans en particuliers les antibiotiques dans les eaux usées. Dans la majorité de ces cas, peu de composés ont été étudiés en comparaison avec le nombre très important de produits susceptibles d'être rejetés [42].

#### **7.1. Traitements conventionnels**

Les procédés biologiques, filtration et coagulation/floculation/séparation sont les plus utilisés dans les stations d'épuration des eaux par le traitement conventionnel [43, 44].

#### **Biodégradation**

Dans les procédés biologiques, la technologie des boues activées est largement utilisée, spécialement dans le traitement des effluents industriels. Les composés organiques sont dégradés par des boues activées, en mode aérobie ou anaérobie. En effet, grâce à leurs capacités d'adaptation et de mutation, les microorganismes comme les bactéries sont à la basede tous les traitements d'épuration biologique actuels. La biodégradation peut être soit complète (le polluant est détruit), soit incomplète (le polluant est dégradé partiellement ou transformer en métabolites) en fonction de l'effluent à traiter (nature et concentration du polluant) et du type de microorganismes utilisés [45]. Brown et al. [46] ont testé le traitement biologique à boues activées pour la dégradation d'un antibiotique de la

classe des sulfonamides, à savoir le sulfaméthoxazole. Le résultat obtenu montre que le taux d'élimination atteint 20%.

### Filtration

La filtration est un procédé physique destiné à clarifier un effluent qui contient de la matière en suspension en le faisant passer à travers un milieu poreux. Les particules en suspension ainsi retenues par le milieu poreux s'y accumulent ; il faut donc nettoyer ce milieu de façon continue ou de façon intermittente. Selon le type de filtre adopté, on recourt à divers matériaux filtrants, comme les tissus de fibres, les toiles métalliques ou les pierres poreuses interstices très fins. Ces matériaux retiennent la matière en suspension en surfaces ; ils sont rarement employés pour traiter des quantités d'eau importantes [47]. La filtration sur sable est l'une des méthodes de traitement de l'eau les plus anciennes. Un filtre à sable est constitué par des couches de sable de qualité et de granulométrie adéquates, et de hauteur de remplissage variable, à travers lesquelles circule l'effluent à vitesse relativement faible. Le rendement de la filtration dépend essentiellement des caractéristiques physico-chimiques du matériau (forme, granulométrie), de l'épaisseur de la couche filtrante et de la vitesse de filtration. L'inconvénient de ce type de procédé repose sur la dégradation du polluant, et la production de la boue [45].

### Procédés membranaires

Les procédés membranaires sont fortement développés ces dernières années et constituent une avancée majeure dans les procédés de séparation. Une membrane permet de contrôler le transport des espèces chimiques entre deux phases fluides qu'elle sépare. Elle oppose une résistance inégale au transport de différentes espèces quand une force motrice (comme par exemple un potentiel électrique ou une pression) est appliquée aux fluides.

La séparation des polluants est essentiellement fondée sur l'affinité des espèces chimiques pour la membrane, sur la taille et/ou sur la charge électrique des molécules et ions. Les procédés membranaires sont au nombre de quatre : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano filtration et l'osmose inverse [45]. Parmi ces quatre types de procédés, la nano filtration et l'osmose inverse. Ces procédés sont les plus adaptées à l'élimination des composés pharmaceutiques de faible poids moléculaire tels que les antibiotiques [48]. Plusieurs chercheurs se sont intéressés au traitement des antibiotiques par nanofiltration et osmose inverse. Dans la plupart des études, les

pourcentages d'élimination, obtenus pour les différents types de membrane, dépassent les 90% et ce pour plusieurs antibiotiques, y compris les quinolones, les tétracyclines et le triméthoprim [48]. Koyuncu et al [49] ont obtenu les taux d'élimination les plus faibles pour les tétracyclines (50-80%) ainsi que pour les sulfonamides (11-20%).

### **Coagulation/Floculation/Séparation**

La coagulation/floculation/séparation est un procédé couramment employé dans l'épuration des eaux usées ; il permet de se débarrasser des matières en suspension et des particules colloïdales qui ne peuvent décanter par elles-mêmes, afin de diminuer, par exemple, les teneurs en DCO, DBO<sub>5</sub> et COT, ou encore la turbidité de l'eau. Il implique le plus souvent l'ajout d'un produit chimique (souvent un sel métallique trivalent comme Al(III) ou Fe(III)), qui déstabilise les particules colloïdales et mène à la formation de micro-flocs. Le pontage des micro-flocs, grâce à l'ajout d'un adjuvant de floculation (généralement de type anionique), en fait des flocons plus denses et volumineux, et surtout plus facilement séparables. Une simple décantation ou une étape de flottation permet ensuite l'élimination des flocons formés [45]. D'importantes quantités de boues sont formées avec ce procédé, leur régénération ou réutilisation reste la seule issue, mais nécessite des investissements supplémentaires. Adams et al [50], Stackelberg et al [51] et Vieno et al [52] ont étudié l'efficacité de quelques méthodes physico-chimiques, telles que la clarification, la coagulation/floculation/séparation et la filtration ; ces méthodes ont été appliquées aux macrolides, sulfonamides, quinolones, dérivés de quinoxaline et triméthoprim.

### **Procédés d'adsorption**

L'adsorption est un processus de séparation au cours duquel des molécules d'un fluide (liquide ou gaz) viennent se fixer sur la surface d'un matériau solide, appelé adsorbant. C'est actuellement une des techniques de séparation les plus utilisées pour séparer, complexer et purifier des liquides et des gaz dans des domaines variés, allant des industries chimiques et pharmaceutiques, aux applications environnementales. En particulier, l'adsorption liquide solide est l'un des traitements les plus répandus dans la dépollution des eaux. La séparation par adsorption est basée sur une adsorption sélective (thermodynamique et/ou cinétique) des polluants (appelés adsorbats) par un adsorbant grâce à des interactions spécifiques entre la surface du matériau adsorbant et les polluants adsorbés : c'est un simple transfert de masse à



partir de la phase liquide vers la surface du solide. La capacité d'adsorption de l'adsorbant dépend de la surface spécifique du matériau (surface de contact interne et externe) et de la concentration du polluant en solution [45].

Ahmed et Theydan [53] ont étudié l'adsorption sur charbon actif de la ciprofloxacine et de la norfloxacine, les pourcentages d'élimination atteints sont respectivement de 96% et 98%. Par ailleurs, Putra et al [54] ont comparé la capacité d'adsorption de la bentonite et du charbon actif, en utilisant l'amoxicilline; comme pour le cas précédent, ils ont obtenu des taux d'élimination élevés, à savoir 88% pour la bentonite et 95% pour le charbon actif. Chenet Huang [55] ont étudié l'adsorption de trois antibiotiques de la classe des tétracyclines, à savoir la tétracycline, la chlorotétracycline et l'oxytétracycline, sur l'oxyde d'aluminium ; ils sont conclu que plus que 50% de ces composés sont adsorbés. L'ensemble des études effectuées montrent que l'adsorption demeure une méthode efficace pour le traitement des effluents contenant des antibiotiques. Cependant, les contaminants sont transférés de la phase liquide à la phase solide, produisant ainsi un nouveau résidu solide, où les contaminants sont concentrés [56].

### **Procédés d'oxydation classiques**

Les procédés d'oxydation classiques utilisent des réactifs chimiques fortement oxydants pour dégrader jusqu'au stade de la minéralisation des composés organiques toxiques. Les agents oxydants fortement utilisés sont le chlore, l'ozone, le permanganate, l'hypochlorite de sodium et l'eau oxygénée [45, 57, 58].

### **7.2. Procédés d'oxydation avancée**

Les procédés de destruction des polluants reposent sur des réactions chimiques d'oxydation. L'oxydation chimique est de plus en plus utilisée dans le traitement des eaux. Elle devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradable, réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution. L'oxydation peut être réalisée, soit par des procédés classiques (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) mettant en œuvre par exemple un oxydant tel que le chlore ou l'ozone, soit par des procédés d'oxydation avancée (POA) qui font intervenir une espèce fortement oxydante telle que le radical hydroxyle ( $\text{OH}^{\bullet}$ ).

Comme on a pu le voir lors de l'examen de la bibliographie disponible sur le sujet, de nombreux travaux montrent la présence des antibiotiques dans les environnements aquatiques y compris dans l'eau potable. Parmi les composés pharmaceutiques on s'est particulièrement intéressé aux antibiotiques car :

1. Ils sont consommés en grande quantité.
2. Ils sont détectés dans les effluents de station d'épuration (STEP), les eaux de surface et les eaux souterraines en faible concentration.
3. Ils ont une action spécifique sur les micro-organismes (pouvoir destructeur à concentration thérapeutique) et un potentiel d'action important sur les procédés de traitement biologique des eaux usées qui mettent en œuvre des bactéries. Les rendements d'élimination des antibiotiques sont très variables, de 95% pour la tétracycline et de 0% pour le nitrothiazole [59].

### **8. La notion norme**

La finalité du traitement des eaux usées est d'obtenir une eau non polluée (dite eau épurée) qui satisfait aux normes de rejets fixées par la législation. Il faut savoir qu'il n'existe pas de définition absolue de la notion d'eau non polluée. Cependant on peut partir du principe que polluer l'eau c'est modifier ses caractéristiques physiques, chimiques et biologiques. Certaines normes fixent les teneurs limites à ne pas dépasser pour un certain nombre de substances nocives susceptibles d'être présentes dans l'eau. Cette notion de norme édictée parla réglementation, est un facteur important. Une eau dont les analyses chimiques et microbiologiques sont conformes aux normes, n'est pas nécessairement exempte de matière polluante. Il est à noter que l'eau est l'une des ressources les plus contrôlées [45].

# *Chapitre II*

## II.1. Introduction

Les techniques d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants en  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et composés inorganiques [60, 61, 62]. Si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins à la dégradation des polluants en composés moins toxiques et si possible moins concentrés. Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière [63]. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). Plusieurs études rapportent que les composés non biodégradables sont souvent chimiquement très stables et difficiles à minéraliser de manière complète. C'est dans ce type de cas qu'il convient d'utiliser des techniques plus performantes que les procédés de purification classiques [64].

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) comportent des procédés homogènes et hétérogènes comme la photocatalyse, qui est basée sur les radiations UV, solaires et visibles, l'oxydation anodique, les procédés Fenton, la sonolyse. L'oxydation humide et d'autres procédés moins courants basés sur l'utilisation des rayonnements ionisants avec des faisceaux d'électrons et les micro-ondes. Les procédés d'oxydation avancée les plus utilisés sont :

La photocatalyse hétérogène ( $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ), la photocatalyse homogène (photo-Fenton), la photocatalyse solaire [65],  $\text{O}_3/\text{UV}$  (photolyse de l'ozone) [66], photolyse  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  [67], ainsi que le procédé Fenton [68, 69]. Ces procédés sont largement utilisés pour les raisons suivantes :

- ✓ La diversité de technologies utilisées ;
- ✓ L'efficacité à éliminer les composés organiques de composition très variable ;
- ✓ L'absence de déchets secondaires, c'est-à-dire pas de production d'autres composés toxiques ;
- ✓ L'utilisation de produits facilement dégradables.

## II.2. Principe

Les POAs sont basés sur la production in situ d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ), obtenu par quatre procédés, à savoir la photolyse de l'eau, l'irradiation en présence d'un oxydant (photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), la réaction Fenton, et la photo catalyse [45]. L'utilisation des radicaux

hydroxyles dans la dépollution des eaux contaminées est justifiée par un certain nombre d'avantages, tels que [45] :

- ✓ La non-toxicité de ces radicaux,
- ✓ Simples à produire et à utiliser,
- ✓ Très réactifs vis-à-vis des polluants à éliminer,
- ✓ Ne sont pas rejetés dans l'environnement et ne sont pas corrosifs pour le matériel utilisé.

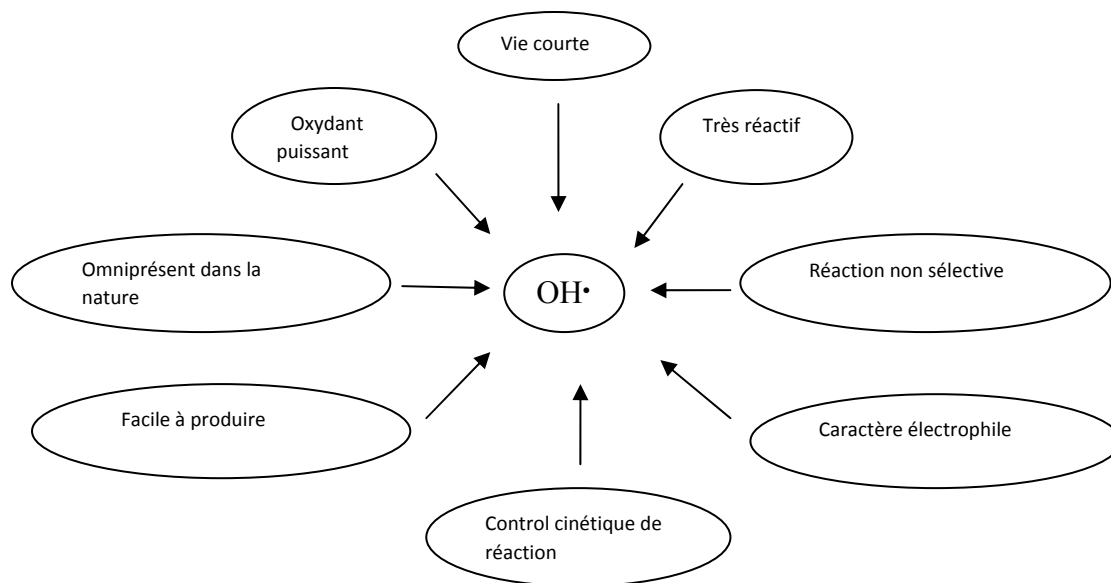
Les POAs sont utilisés pour oxyder des composés minéraux toxiques, tel que l'oxydation des cyanures provenant des effluents de traitement de surface. ; Ils permettent d'oxyder aussi des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des microorganismes ; ils assurent également la minéralisation des polluants organiques dans le cas des effluents à forte teneur en DCO. En outre, les POAs peuvent être utilisés comme prétraitement avant un traitement biologique afin d'augmenter la biodégradabilité de l'effluent à dépolluer [45].

### II.3. Les radicaux hydroxyles

#### II.3.1 Description et caractéristiques de OH•

Le radical hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome [70]. Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de  $10^9$  secondes [71], il attaque de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques ainsi que des microorganismes. Il possède l'un des plus fort pouvoir oxydant, après le Fluor, avec un potentiel d'oxydation de 2,80 V (Tableau II.1). Le radical OH• ayant un caractère électrophile, les composés substitués par des groupements donneurs d'électrons réagissent plus rapidement et conduisent principalement à la formation de composés hydroxylés

La figure II.1 illustre les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres OH•.

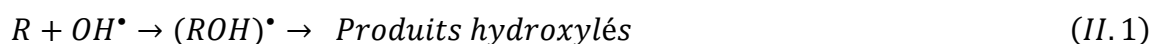


**Figure II.1** Caractéristiques du radical  $\text{OH}\cdot$  [72].

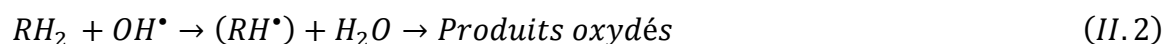
### II.3.2. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène [73]. Les équations (II.1) et (II.2) ont été proposées par STRIOLO P [74], pour décrire les réactions d'addition et d'abstraction :

- 1<sup>er</sup> cas : addition du radical  $\text{OH}\cdot$  sur le composé organique R



- 2<sup>e</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène

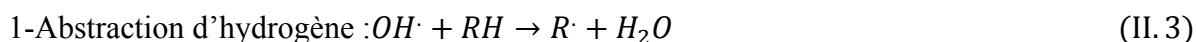


Dans les deux cas, des radicaux organiques se forment, lesquels peuvent par la suite réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou encore réagir avec un autre oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). L'activation initiale de l'oxydant moléculaire conduit à la génération de radicaux hydroxyles (réaction d'initiation). En fait, la génération de ces espèces radicalaires est souvent accompagnée par des réactions en chaîne incluant les étapes d'initiation, de propagation et de terminaison. La réaction de propagation permet de générer de nouvelles espèces radicalaires (ex.  $\text{HO}_2\cdot$ ,  $\text{O}_2\cdot^-$ ,  $\text{O}\cdot$ , etc.) participant également à l'oxydation des polluants. Cependant, ces espèces intermédiaires sont moins réactives que les radicaux hydroxyles [75].

**Tableau II.1:** Potentiel d'oxydation  $E_0$  (V) des espèces oxydantes [76].

Espèce oxydant	Formule chimique	$E^\circ$ (V)
Fluor	F	3.06
Radical hydroxyle	$\text{OH}^\bullet$	2.80
Oxygène atomique	O	2.42
Ozone	$\text{O}_3$	2.07
Peroxyde d'hydrogène	$\text{H}_2\text{O}_2$	1.78
Radical hydroperoxyde	$\text{HO}_2^\bullet$	1.70
Permanganate	$\text{MnO}_4^-$	1.68
Dioxyde de chlore	$\text{ClO}_2$	1.57
Acide hypochloreux	$\text{HOCl}$	1.45
Chlore	Cl	1.36
Brome	Br	1.09
Iode	I	0.54

Le radical hydroxyle  $\text{OH}^\bullet$  peut réagir avec les molécules organiques de trois manières différentes [Eq. II.3-II.5] [76].



#### II.4. Classification des procédés oxydations avancées

Les techniques de production des radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ) peuvent être regroupés en quatre catégories [77, 78] :

- Procédés d'oxydation chimique en phase homogène ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ )
- Procédés photo catalytique 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  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ) ;
- Procédés d'oxydation sonochimique,
- Procédés électrochimique (électron-fenton et oxydation anodique),

## II.5. Procédé électron Fenton

Le procédé Electro-Fenton se démarque des procédés électrochimiques et des POAs, en générant les réactifs nécessaires à la production des radicaux hydroxyles directement dans le milieu à traiter sans l'intermédiaire de produits chimiques. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (électrogénéré, air comprimé, injection d'oxygène) pour former du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par réduction bi-électronique de l'oxygène moléculaire sur la cathode (Eq. II.6).



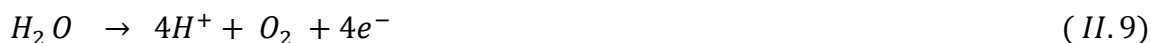
En milieu acide, le pouvoir oxydant de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est nettement amélioré en ajoutant le Fe<sup>2+</sup>, car le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> conduit à la formation des OH<sup>•</sup> suivant la réaction de Fenton :



Le réactif de Fenton peut être produit électro-chimiquement dans la solution, avec la génération simultanée du peroxyde d'hydrogène par la réduction cathodique de l'oxygène moléculaire dissous et la régénération des ions ferreux consommés par la réaction de Fenton [79], selon les réactions (II.6) et (II.8)



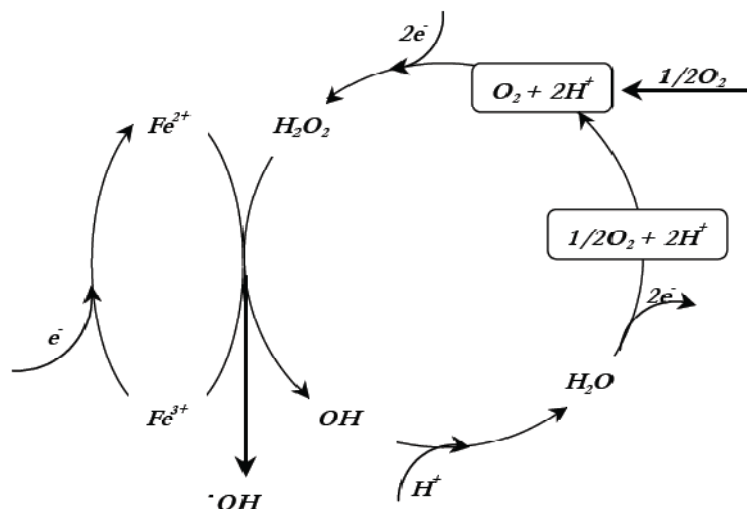
Au niveau de l'anode, se déroule l'oxydation de l'eau en di-oxygène moléculaire (Eq. II.9) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène [80, 81]. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé électro chimiquement.



Dans le procédé électro fenton, l'ensemble des réactions précédentes, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique dont la schématisation a été proposée par Brillas et al. [82] (Figure II.2). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et de contrôler plus précisément la dégradation. De plus, la quantité de sel de fer est considérablement réduite, l'ion ferreux étant continuellement régénéré à la cathode (Eq. II.8).



L'équation-bilan chimique correspondant au procédé électroFenton peut être obtenue par la somme des réactions



**Figure II.2:** Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton [82].

L'équation (II.10) ainsi que la figure II.2 résument les propriétés catalytiques du procédé électro-Fenton : les ions ferreux n'apparaissent pas dans l'équation, 75% de l'oxygène utilisé dans le système est généré par la réaction anodique. La production de 2 moles des radicaux hydroxyles nécessite seulement la consommation d'une demi-mole d'oxygène [80, 83].

### II.5.1. Les avantages et les inconvénients du procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton présente les avantages suivants :

- ❖ La production *in situ* et en continu du peroxyde d'hydrogène permettant un meilleur contrôle de la production des radicaux hydroxyles ;
- ❖ Une faible concentration catalytique en Fe<sup>2+</sup> est suffisante pour faire fonctionner le système Fenton grâce à l'électro-génération catalytique de celui-ci ; ce qui permet d'autre part, d'éliminer le dépôt de boues ferriques dans le milieu par comparaison au procédé Fenton ;
- ❖ L'opérationnalité optimale à température ambiante et pression atmosphérique ;

- ❖ Ce procédé peut être facilement combiné avec d'autres POAs, notamment les UV, et le traitement biologique ;
- ❖ La quantité du catalyseur (cation métallique) introduite dans la solution est de l'ordre des concentrations présentes dans l'eau naturellement sous formes libres ou complexées par la matière organique naturelle. Cela présente un double avantage : non introduction du catalyseur dans le cas de traitement des eaux naturelles polluées et l'introduction directe des eaux usées traitées dans les milieux naturels sans traitement supplémentaire visant à éliminer le cation métallique (catalyseur) ajouté initialement.

Le procédé électro-Fenton présente les inconvénients suivants [84] :

- ❖ Comme le procédé Fenton, cette technique aussi est limitée par la nécessité d'opérer à des valeurs de pH avoisinant 3. C'est donc une technique qui dépend fortement de la valeur du pH de la solution,
- ❖ Inefficace sur l'élimination du  $\text{NH}_4^+$
- ❖ Gestion des résidus métalliques formés,
- ❖ Ajout de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et  $\text{Fe}^{2+}$  dans certains cas.

### II.5.2. Paramètres expérimentaux affectant l'oxydation électrochimique indirecte

L'efficacité d'un processus d'électro-oxydation directe et indirecte est basée principalement sur la nature de l'électrode (matériau d'anode et cathode) mais également sur les conditions opératoires de l'électrolyse telles que la concentration initiale du composé organique à oxyder, la densité de courant appliquée, la température, le pH, la concentration du catalyseur, la concentration et la nature de l'électrolyte [85].

#### II.5.2.1. Le pH

L'efficacité du traitement par électro-Fenton dépend fortement du pH. Plusieurs études ont montré que le pH optimal obtenu est d'environ 3 [86, 87, 88], Ce dernier correspond au pH pour lequel la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer ( $[\text{Fe}(\text{OH})_3]_{(s)}$ ) [87, 88] dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très faible.

La diminution de concentration des espèces libres de Fe (III) inhibe la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$  et par conséquent la production des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ , mais est également responsable de la

passivation des électrodes par agglomération des particules sur la surface. D'après Hengyi Lei [118], En dessous d'une valeur de pH 2.5, l'efficacité de la réaction diminue à cause de :

1. La formation de complexe ferreux avec  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $[\text{FeIII}(\text{HO}_2)]^{2+}$ ) ;
2. L'augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des  $\text{OH}^\bullet$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$ , selon la réaction II.11 ;



3. L'inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux selon la réaction II.12 ;



4. La formation des ions oxonium ( $\text{H}_3\text{O}_2^+$ ) selon la réaction II.13 ;



### II.5.2.2. Intensité du courant

L'intensité du courant est un paramètre important pour l'efficacité du procédé électro-Fenton, car il contrôle la vitesse de production du peroxyde d'hydrogène et le taux de régénération du  $\text{Fe}^{2+}$  [89]. Ainsi, l'augmentation de l'intensité du courant permet d'accroître la formation du peroxyde d'hydrogène et l'électro-régénération du fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), augmentant ainsi la production des radicaux hydroxyles qui dégradent et minéralisent les composés organiques [90, 91].

### II.5.2.3. La nature des électrodes

L'efficacité du procédé électro-Fenton dépend aussi de la nature des électrodes, soit à l'anode et à la cathode [92]. En général, les électrodes à la cathode sont des matériaux à base de carbone qui en raison de leur électronégativité attirent des électrons présents dans la solution, pour assurer l'électro-régénération du fer ferrique ( $\text{Fe}^{3+}$ ) en fer ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et la production du  $\text{H}_2\text{O}_2$  par réduction de l'oxygène. Les électrodes les plus utilisées à la cathode sont le feutre de carbone, le graphite et le carbone vitreux [93].

### II.5.2.4. Le rapport de $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ .

Le rapport molaire entre les ions ferreux et le peroxyde d'hydrogène ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ) influence également l'efficacité du procédé électro-Fenton. Des faibles ou des fortes

concentrations en peroxyde d'hydrogène et en  $Fe^{2+}$  peuvent limiter la production des radicaux hydroxyles [92] à cause de la prédominance des réactions parasites (équations II.14-II.15)



L'optimum du rapport  $Fe^{2+}/H_2O_2$  est spécifique à chaque pesticide, et est fonction des autres paramètres opératoires. Ainsi, pour la dégradation de l'atrazine (139  $\mu M$ ) et du métolachlore (127  $\mu M$ ),

### II.5.2.5. La Température

La température du milieu réactionnel est aussi importante, car elle affecte le transfert d'électrons et le transport de la matière, et par conséquent influe sur la régénération du  $Fe^{2+}$  [84, 94]. Toutefois, il est à noter que de fortes températures abaissent la solubilité de l'oxygène [95] et accélèrent la décomposition du peroxyde d'hydrogène en dioxygène et molécule d'eau (l'équation II.27), ce qui réduit également l'efficacité du procédé électro-Fenton.



### II.5.2.6. Influence du type et de la concentration en électrolyte

Le passage du courant électrique à travers le milieu aqueux se fait par conductivité ionique, c'est-à-dire que sous l'action du champ électrique généré entre les 2 électrodes, les espèces ioniques présentes en solution vont donc migrer vers les électrodes et induire ainsi des réactions d'oxydo-réduction. On comprend ainsi aisément que le type et la concentration en électrolyte jouent un rôle essentiel dans le passage du courant à travers la cellule électrochimique. En effet, plus les espèces ioniques présentes en solution sont mobiles (conductivité ionique propre à chaque espèce) et nombreuses, et plus cela facilitera le passage du courant électrique. A l'inverse, un effluent caractérisé par une faible conductivité va se comporter comme une résistance et va donc limiter fortement le passage du courant, se répercutant ainsi par une dissipation de l'énergie électrique dans l'effluent sous forme de chaleur. La conductivité de la solution dépend également de la température. En effet, l'activité des espèces en solution d'un point de vue thermodynamique, dépend de la température, plus celle-ci est élevée et plus l'activité est grande augmentant ainsi la conductivité de la solution.

Des études récentes [96, 97] montrent que le taux de minéralisation des composés organiques par procédé électro-Fenton dépend de la concentration en électrolyte mais également

de sa nature. En présence de sels d'halogénure, le taux et l'étendue de la dégradation diminuent, alors qu'elle est plus prononcée avec du sulfate de sodium. Les électrolytes halogénures inhibent les taux de dégradation par consommation des radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les ions de chlore. Parmi plusieurs sels d'électrolytes utilisés par Dutta et *al.* [98], la minéralisation est plus efficace pour la concentration la plus grande en  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Ce sel électrolyte est couramment utilisé par les différentes équipes de recherche sur le procédé électro-Fenton [99, 100, 101].

# *Chapitre III*

### III.1. Introduction

Dans ce chapitre sont présentés les matériels et méthodes de POA étudiés, en l'occurrence l'EF. Le réacteur électrochimique utilisé pour traiter notre solution ainsi le protocole expérimental et tous les équipements nécessaires pour réaliser ce système sont également décrits. Pour effectuer l'étude expérimentale nous avons retenu une molécule pharmaceutique récalcitrante et persistante : Métronidazole.

### III.2. Réactifs chimique et matériels expérimentaux

#### III.2.1. Réactifs chimique

Tous les composés chimiques ont été choisis parmi les produits commerciaux de plus haute pureté disponible et ont été utilisés sans purification supplémentaire. Le tableau III.1 présente les formules chimiques, les pourcentages de pureté et la provenance des différents composés utilisés dans ce travail.

**Tableau III.1:** Quelques caractéristiques ainsi que la provenance des composés chimiques étudiés.

<i>Catalyseurs</i>	<i>Provenance</i>	<i>Pureté</i>	<i>Electrolyte</i>	<i>Provenance</i>	<i>Pureté</i>
Sulfate de Cuivre (CuSO <sub>4</sub> )	Biochem chemopharm	99.5%	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biochem chemopharm	99.5%
Sulfate de Fer (FeSO <sub>4</sub> )	Biochem chemopharm	99%	NaCl	Biochem chemopharm	99.5%
Sulfate d'Argent (Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )	Biochem chemopharm	99%	NaNO <sub>3</sub>	Biochem chemopharm	99%
	Sigma- Aldrich				

#### III.2.2. Métronidazole

La structure chimique ainsi que les propriétés physicochimiques de métronidazole sont représentés respectivement sur la figure III.1 et le tableau III.2.

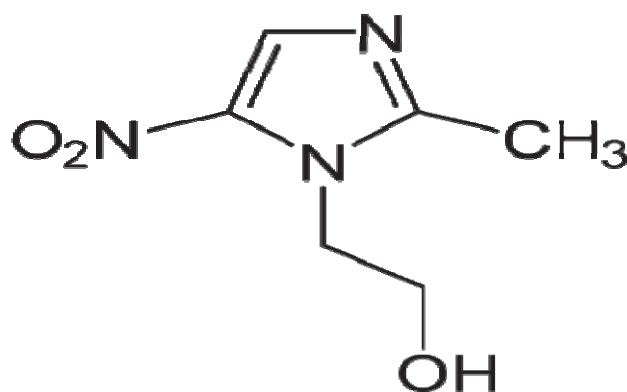


Figure III.1 : Structure de Métronidazole [41].

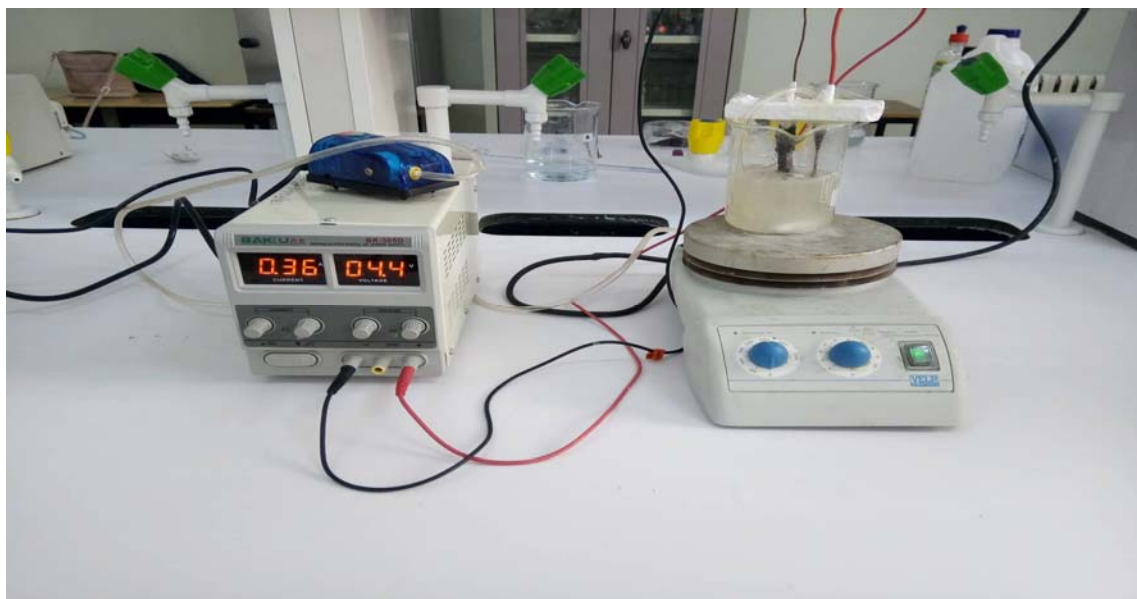
Tableau III.2 : propriétés physiques et chimiques de métronidazole [41].

Propriétés chimiques	
formule brute	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
Masse molaire	171.154±0.0069 g/mol
	C 42.11%, H 5.3%, N 24.55%, O 28.04%
Propriétés physiques	
T° de fusion	160°C
solubilité	9.5 g/l eau a 25°C

### III.2.3. Dispositif expérimental

Les expériences de dégradation de la molécule organique considérée (Métronidazole) ont été réalisées moyennant un dispositif expérimental présenté sur la figure III.2.





*Figure III.2 : Schéma du dispositif expérimental du procédé électrochimique.*

#### ✓ Dispositif d'injection d'air

Pour injecter de l'air, nous avons alimenté le réacteur au moyen d'une pompe à air. L'air étant fractionné en fines bulles lors de son passage au travers d'un verre fritté (figure III. 3).



*Figure III.3 : Dispositif d'injection d'air*

✓ **Consommables**❖ **Electrode en graphite**

Le graphite se trouve sous la forme de masses d'aspect métallique, gris noir, feuilletées ou fibreuses. Bien qu'ayant des propriétés pratiquement opposées à celles du diamant, c'est également du carbone pur [102]. Le graphite est :

- Très mou et peut être facilement rayé à l'ongle ;
- Un bon conducteur ;
- Utilisé pour la fabrication d'électrodes pour électrolyses et dans l'industrie nucléaire comme ralentisseur de neutrons.

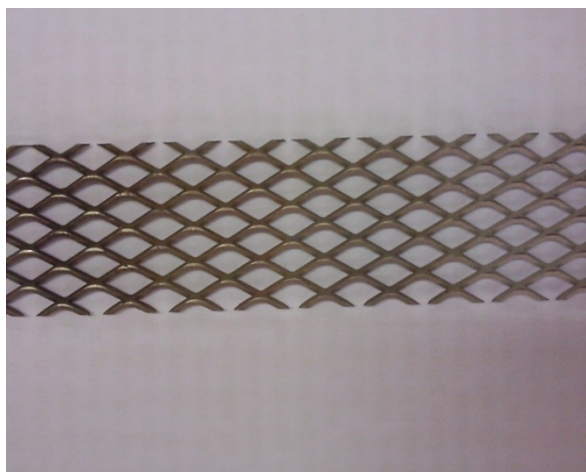
La cathode en graphite utilisée, de dimensions (3\*3,2) cm<sup>2</sup>, présente une surface active de 9,6 cm<sup>2</sup> (figure III.4).



*Figure III.4 : Electrode en graphite.*

### ❖ Electrode en Ti/Pt

Nous avons utilisé des électrodes en titane platiné (Ti/Pt) comme anode. Celles-ci sont constituées d'une grille en titane platiné de dimensions  $(2 \times 10) \text{ cm}^2$  (figure III.5).



*Figure III.5 : Electrode en titane platiné (Ti/Pt).*

### III.3. Protocole expérimental

La dégradation des solutions contenant la matière organique, par le procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique de capacité maximale égale à 300 ml. La distance inter-électrodes est maintenue constante (2 cm) au moyen d'un support. La cellule électrochimique a été pilotée par une alimentation stabilisée de marque (**BAKU BK\_305D**). Le transport de la matière organique jusqu'à la cathode est assuré par une agitation magnétique constante (500 rpm), un volume de  $250 \text{ cm}^3$  est introduit dans la cellule électrochimique. Avant le début de l'électrolyse, la solution est saturée en oxygène pendant une quinzaine de minutes, par bullage d'air comprimé à la température ambiante. Cet air est injecté dans la cellule électrochimique à travers un verre fritté. Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) (pH entre 2.8 et 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Une concentration de  $0.25 \text{ mol L}^{-1}$  d'électrolyte de support ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse. Nous fixons l'intensité de courant puis nous déclenchons l'expérience.

Les prélèvements d'échantillons de la solution traitée (5 ml), effectués manuellement au moyen d'une pipette pasteur à des intervalles de temps prédéfinis, sont filtrés au travers

d'une membrane de 45 nm puis analysés par la mesure de l'absorbance. Le suivi, au cours du temps, du pH et de la conductivité de la solution traitée est aussi effectué.

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

### III.4. Matériels de mesure et d'analyse

#### III.4.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie UV-visible est une méthode de caractérisation basée sur la mesure de la densité optique d'un milieu à une longueur d'onde donnée. Un spectre d'absorption est obtenu lorsque les variations de la densité optique sont représentées en fonction des longueurs d'onde [103]. En utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log } I_0 / I = \epsilon.C.L \quad \text{Eq. (III.1)}$$

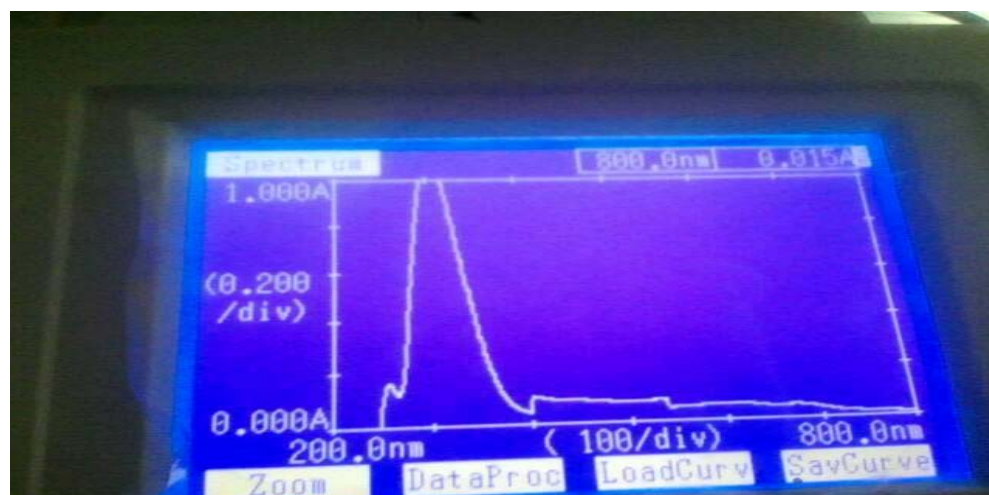
Avec:

A: Absorbance,

$\epsilon$ : Coefficient d'extinction spécifique du soluté,

L: Epaisseur de la cellule optique,

C: La concentration du soluté [104].



**Figure III.6 :** Spectre UV/Visible de la Métronidazole correspondant au maximum d'absorbance.

Les différents échantillons de la Métronidazole prélevés au cours du traitement ont été analysés par un spectrophotomètre SHIMADZU UV-1280, à une longueur d'onde égale à 319 nm correspondante au maximum d'absorbance de l'antibiotique choisi (Figure III.7). Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz.

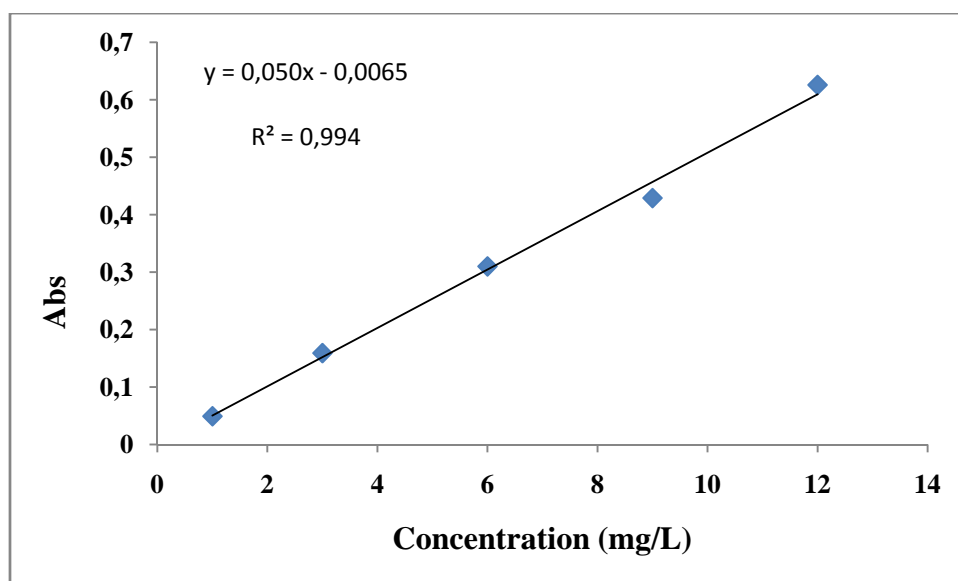


*Figure III.7 : Appareil UV-Visible.*

La courbe d'étalonnage des différentes concentrations au maximum d'absorption d'antibiotique est illustrée sur la figure III.8. L'absorbance des différentes concentrations sont données dans le tableau III.3

*Tableau III.3 : Absorbance des différentes concentrations d'antibiotique.*

C (mg/L)	1	3	6	9	12
Abs (nm)	0.049	0.159	0.310	0.424	0.626



*Figure III.8 : Courbe d'étalonnage de la Métronidazole.*

#### III.4.2. Mesure de pH

Le procédé électro-Fenton se réalise dans un milieu acide (2,8 à 3) pour une dégradation optimale des polluants organique. La mesure de pH de la solution à traiter a été effectuée au moyen d'un pH-mètre à affichage numérique de marque Adwa AD 1030. L'étalonnage de cette appareil est réalisé avec des solutions tampon standard (pH=10.6 et 4)

# *Chapitre IV*

### IV.1. Introduction

De nombreuses études réalisées ont clairement prouvé l'efficacité des POAs pour le traitement de divers effluents. Parmi les POAs le plus efficace pour minéraliser un polluant organique est le procédé électro-fenton (EF) par la génération in situ du réactif fenton nécessaire à la production des radicaux hydroxyles, cette génération est faite grâce à la présence d'oxygène dissout en solution par le barbotage de l'air sous un pH acide de 2.53. Les procédés d'oxydation électrochimiques, est une technologie qui nécessite en général moins de réactif et facile d'appliquer par rapport aux d'autres POAs.

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude expérimentale de l'oxydation d'un antibiotique (Métronidazole), par le biais du procédé électrochimique d'oxydation avancée EF, dans le but :

- ✓ D'étudier et de déterminer les paramètres les plus influents sur l'efficacité de l'oxydation de Métronidazole et les conditions opératoires optimales pour assurer sa minéralisation totale.
- ✓ Déterminer les constantes de vitesse apparentes des réactions d'oxydation mises en jeu.
- ✓ Optimisation de l'efficacité de traitement de métronidazole par EF en utilisant la méthodologie des plans d'expérience, le plan factoriel complet à deux niveaux.

### IV.2. Partie I : Etude paramétrique et cinétique de la dégradation de Métronidazole par le procédé électro-fenton

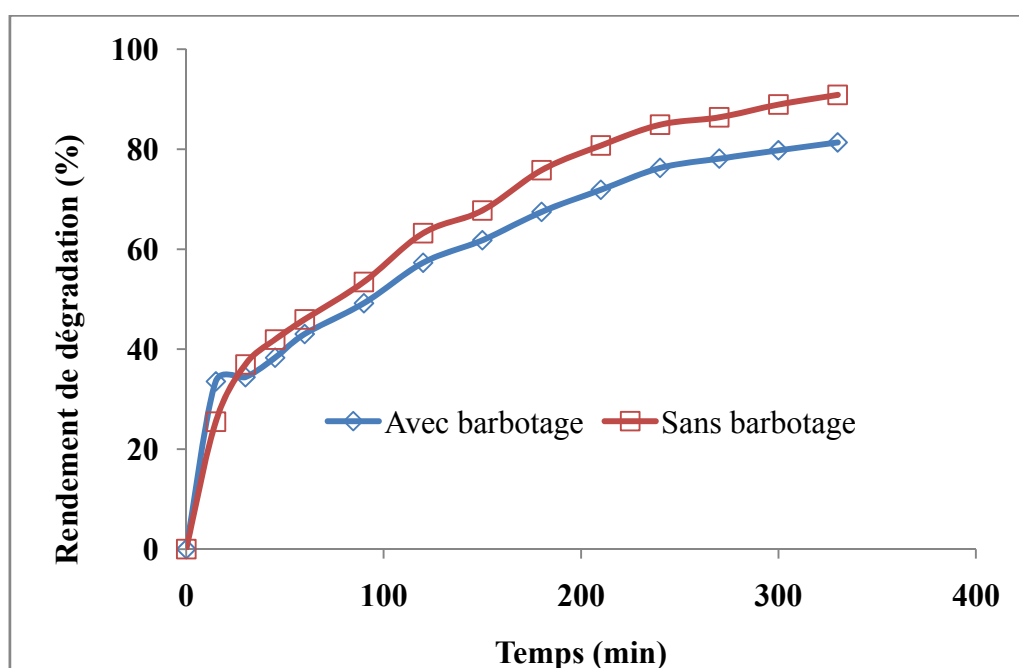
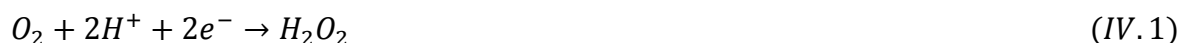
Dans cette partie, nous avons étudié la dégradation d'une solution de Métronidazole et sa minéralisation par le procédé électro-Fenton. Ceci comporte, une étude de l'effet des paramètres expérimentaux sur la cinétique de dégradation de Métronidazole par les radicaux hydroxyles. Parmi ces paramètres on trouve, les facteurs électrochimiques le courant appliqué. Les facteurs cinétiques (nature catalyseur et nature de l'électrolyte). Le barbotage de l'air et le pH initial du milieu.

Des études antérieures ont montré que le procédé électro-Fenton se révèle plus efficace à des conditions opératoires bien définies à savoir: un milieu acide avec un pH au voisinage de 3, l'utilisation du  $[\text{Na}_2\text{SO}_4]$  comme électrolyte support et de l'acide sulfurique pour fixer le pH de la solution



### IV.2.1. Effet de diffusion d'air dans la solution à traiter

L'oxygène dissous dans la solution à traiter est l'un des facteurs qui limite la performance du procédé EF, par ce que l'augmentation de l'oxygène dissous est susceptible d'augmenter la production du peroxyde d'hydrogène selon la réaction IV.1 [105]. En l'absence de barbotage d'air (ou d'oxygène), l'apport du dioxygène dans la solution est assuré, par l'oxydation de l'eau à l'anode. Ainsi, nous avons reporté sur le graphique de la figure IV.1 les résultats d'un traitement d'une solution Métronidazole, avec ou sans apport supplémentaire d'air (barbotage).



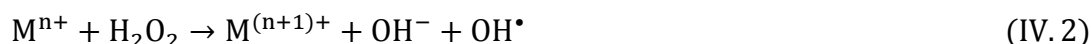
**Figure IV.1 :** Effet de l'ajout de l'air sur la dégradation de Métronidazole ( $C_0=50$  mg/L,  $I=0,2A$ ,  $[Na_2SO_4] = 0.25M$ ;  $[Fe_2SO_4, 7H_2O] = 5mM$ ;  $pH= 3$ , cathode en graphite, anode en titane platiné).

Nous observons, comme il n'était pas prévisible, qu'un apport supplémentaire d'oxygène, permet de diminuer l'efficacité du procédé d'environ 10 %. Cette diminution de l'efficacité de traitement est relative au non solubilisation de l'oxygène dans le milieu réactionnel engendré par le barbotage de l'air. Par ailleurs, le bullage généré lors de la diffusion d'air n'améliore pas le transfert de masse dans le milieu réactionnel. Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats trouvés par Oturan et al [106]. Cette étude confirme

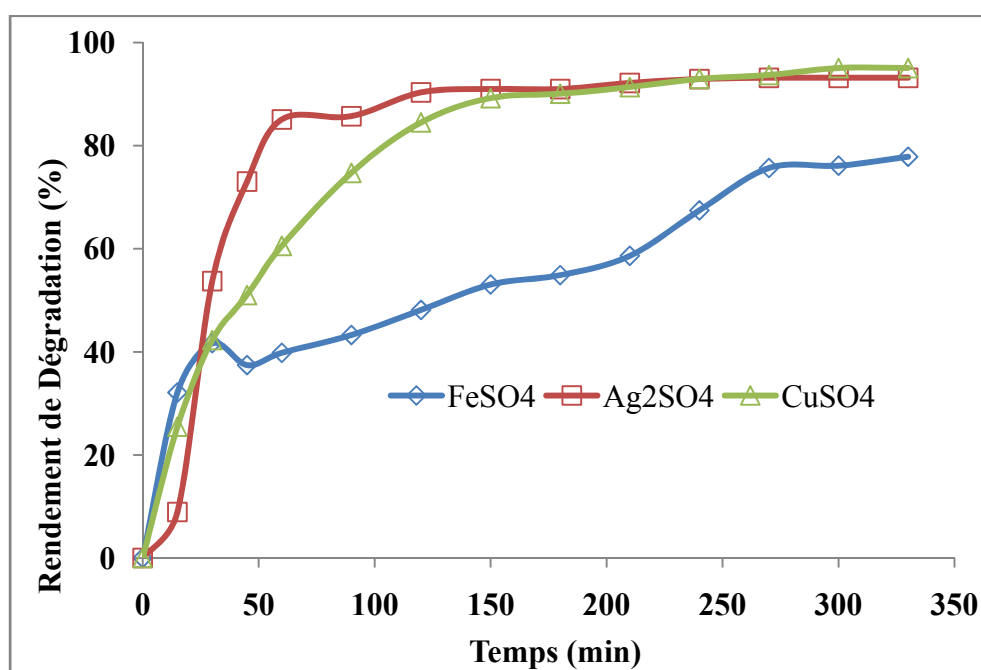
que la vitesse de dégradation de la matière organique est plus élevée lorsque la solution à traiter ne contient pas un apport supplémentaire de l'air (sans barbotage de l'air).

#### IV.2.2. Effet de la nature du catalyseur

Le processus électro-Fenton est conduit avec la forme réduite du système redox  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Théoriquement, tout système redox approprié  $\text{M}^{(n+1)+}/\text{M}^{n+}$  peut être employé selon la réaction IV.2 :



Afin d'étudier l'effet de la nature du catalyseur, nous avons examiné quelques catalyseurs en l'occurrence,  $\text{Fe}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , lesquels contiennent le même anion ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) afin d'éliminer l'effet éventuel de ce dernier. La cathode étant en graphite et l'anode en titane platiné. Le courant a été fixé à 0.2 A, les concentrations en catalyseurs à 5mM, la concentration en électrolyte [ $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ] à 0.25 M et le pH à 3. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure IV.2 :



**Figure IV.2 :** Effet de la nature du catalyseur sur l'efficacité du procédé EF ( $I=0,2A$ ,  $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.25M$ ,  $pH=3$ ,  $C_0=50 \text{ mg/L}$ ).

D'après les résultats de la figure IV.2, nous pouvons constater que la vitesse de dégradation de la matière organique varie selon la nature du catalyseur ajouté. Les résultats

obtenus montrent clairement, qu'en tant que catalyseur de la réaction Fenton et à la même concentration, l'ion cuivreux et argent conduit à une meilleure vitesse et meilleure efficacité de dégradation, comparativement aux ions Ferreux, nous atteignons des taux de dégradation de 95.05, 93.16, 77.85 pour les ions cuivreux, argent et ferreux respectivement pour un temps d'électrolyse de 330 min.

Ceci peut s'expliquer par : (1) la destruction rapide des complexes de  $Cu^{2+}$  avec des intermédiaires de dégradation et (2) la plus grande production de radicaux hydroxyles dans le milieu à partir du système catalytique  $Cu^{2+}/Cu^+$  ces réactions :



Des comportements similaires ont été observés pour l'ion  $Ag^{2+}$  qui traduit une meilleur dégradation par rapport aux ions ferreux. Cela peut être expliqué par le pouvoir oxydant plus élevé du couple  $Ag^{2+}/Ag^+$  ( $E^0=1.98$  V/ESH) par rapport à celui du couple  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  ( $E^0=0.77$  V/ESH) et par conséquent la faible production des  $OH \cdot$  par la réaction de Fenton entre  $Fe^{3+}$  et  $H_2O_2$  [107]. Ainsi la régénération  $Ag^{2+}$  pour réagir avec le peroxyde d'hydrogène sera également plus rapide par rapport à d'autre système afin produire des radicaux hydroxyles.

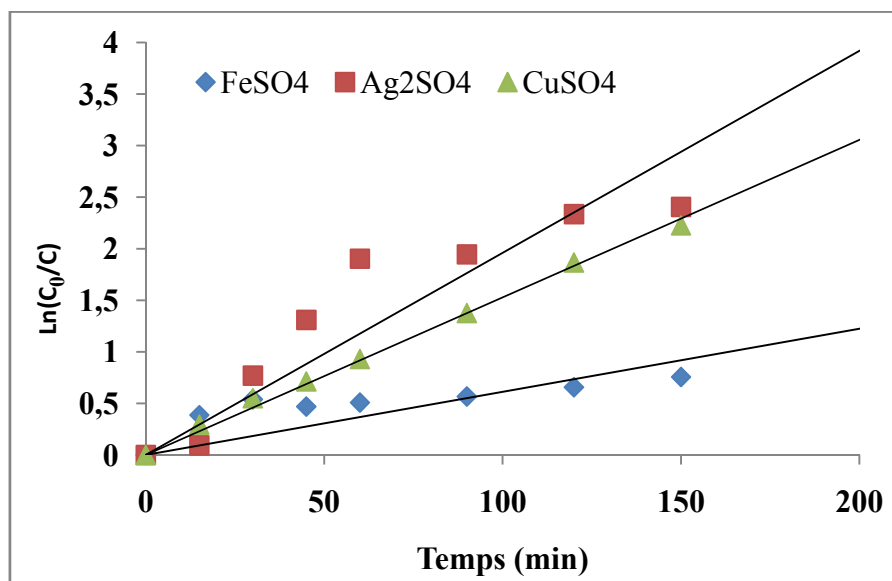
Par ailleurs, la réaction d'oxydation des composés organiques par les  $OH \cdot$  peut être assimilée à une cinétique du pseudo-premier ordre. La vitesse de dégradation étant proportionnelle à la concentration de la matière organique et à la concentration des radicaux hydroxyles, elle peut alors être exprimée selon l'équation IV.5.

$$-\frac{d[antibiotique]}{dt} = k[OH \cdot][antibiotique] \quad (IV.5)$$

Par ailleurs, les radicaux hydroxyles étant des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques sont par conséquent non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils ont une très courte durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes. Comme ils sont continuellement produits, et comme on opère dans des conditions galvanostatiques (I constant), on peut ainsi admettre que leur concentration dans le milieu est constante. La vitesse de la réaction de dégradation peut alors s'écrire selon l'équation IV.6.

$$-\frac{d[antibiotique]}{dt} = k_{app}[antibiotique] \quad (IV.6)$$

Le tracé de  $\ln(C_0/C_t)$  en fonction du temps (figure IV.3) confirme bien que l'ordre de la minéralisation est du pseudo premier ordre.



**Figure IV.3 :** Effet de la nature de catalyseur sur la cinétique de dégradation de métronidazole ( $C_0 = 50$  mg/L, pH 3,  $Na_2SO_4 = 0.25$  M,  $I = 0.2$  A).

Les constantes de vitesse apparentes ( $k_{app}$ ) de la réaction d'oxydation du composé organique par les radicaux hydroxyles sont reportées dans le tableau IV.1

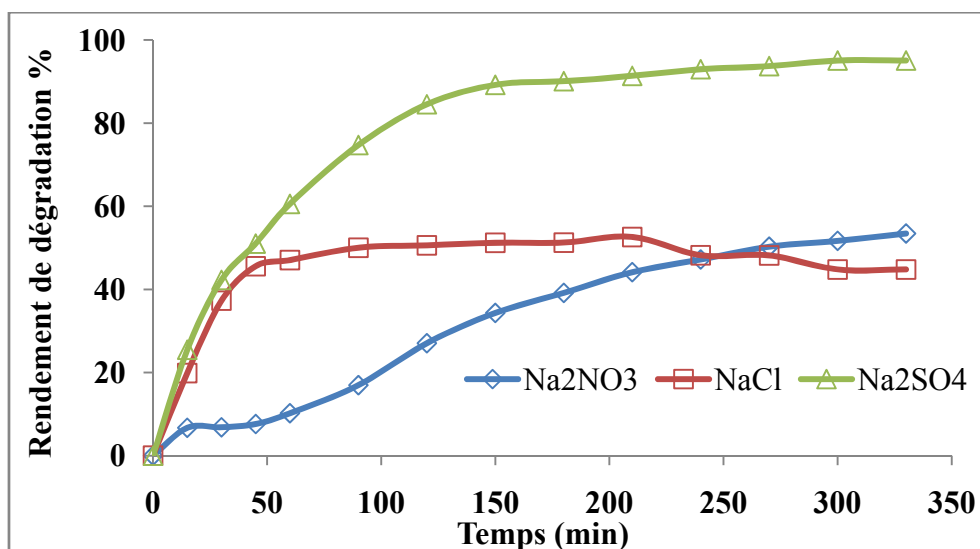
**Tableau IV.1:** Constantes cinétiques et rendement de dégradation du métronidazole par le procédé électro-fenton en fonction du type du catalyseur à  $t=150$  min.

Types du catalyseur	Rendement de dégradation (%)	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
CuSO <sub>4</sub>	95,05	0,0153	0,995
Ag <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	93,16	0,0196	0,829
FeSO <sub>4</sub>	77,85	0,0061	0,153

Suite à ce résultat, toutes les expériences ultérieures seront réalisées avec l'utilisation de sulfate de cuivre comme catalyseur.

### IV.2.3. Effet de la nature de l'électrolyte

Les rejets industriels peuvent contenir un grand nombre de sels, généralement des électrolytes dissous. L'électrolyte améliore la conductivité de la solution et accélère le transfert d'électron et donc est bénéfique à la réaction EF. Par conséquent l'ajout de l'électrolyte support est nécessaire, spécialement pour les effluents dont la conductivité faible [108]. Dans le processus électro fenton, le sulfate de sodium est le plus communément utilisé comme électrolyte support. Cependant, il est intéressant d'étudier l'effet d'autres électrolytes, sur la dégradation des composés organiques par le procédé EF. Les électrolytes, les plus communément employés dans les études de dégradation des composés organiques sont : NaCl ; Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Dans la présente étude, nous avons examiné trois types d'électrolytes ayant le même cation Na<sup>+</sup>, en l'occurrence, NaCl ; Na<sub>2</sub>NO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Afin de vérifier l'influence de la nature de l'électrolyte sur la dégradation de Métronidazole. Des expériences ont été réalisées en milieu acide (pH= 3) contenant une concentration de 0,25 M de chaque sel. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure IV.4.



**Figure IV.4 :** Effet de la nature de l'électrolyte sur l'efficacité du procédé EF  
( $I=0,2A$ ,  $[CuSO_4] = 5mM$ ,  $pH=3$ ,  $C_0=50 mg/L$ ).

Nous observons que l'oxydation de métronidazole par électro-génération des réactifs de Fenton est plus rapide dans des solutions contenant du sulfate de sodium que celles contenant des ions chlorures et nitrates. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la conductivité de SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (16 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) est plus grande que celle de Cl<sup>-</sup> (7.63 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>) et NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (7,14 mS.m<sup>2</sup>.mol<sup>-1</sup>). Ce résultat est en accord avec celui d'Ozcan et al. [109] qui ont

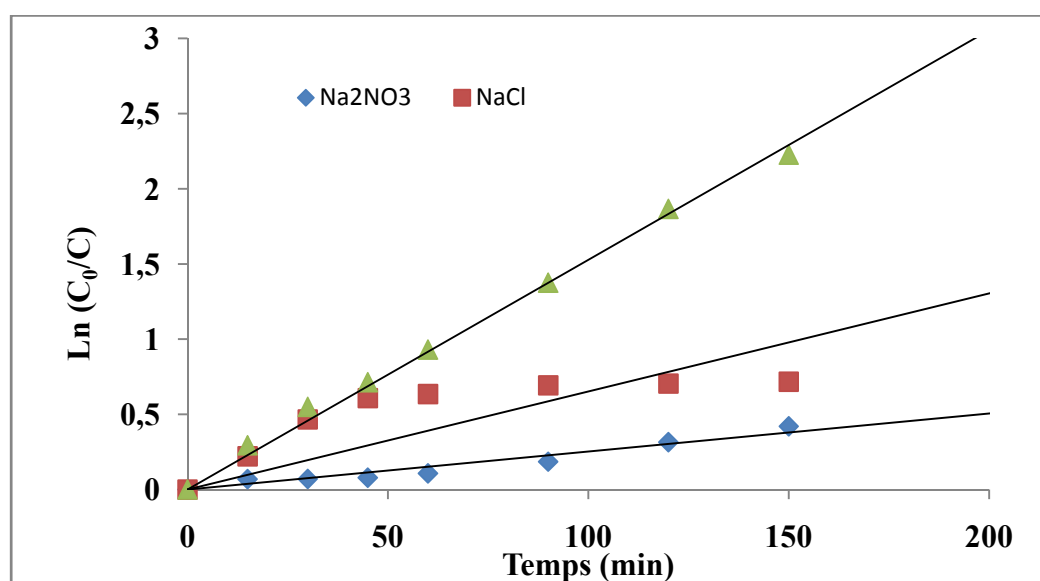
observé que la production du peroxyde d'hydrogène est plus faible dans une solution contenant NaCl que celle contenant du Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

En outre, il existe des travaux de recherches [110,111] qui ont montré que la présence des ions Cl<sup>-</sup> dans le milieu abaisse l'efficacité de l'oxydation Fenton et de la dégradation de la matière organique par consommation des radicaux OH<sup>•</sup> selon l'équation IV.7 via laquelle les ions Cl<sup>-</sup> consomment une part des radicaux OH<sup>•</sup>.



De plus, d'après Dutta et al. [112] les ions SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, qui sont fortement chargés négativement avec du soufre totalement oxydé, ne sont pas susceptibles d'interagir considérablement avec les radicaux OH<sup>•</sup> qui est un oxydant fort. Mais Diagne et al. [113] ont observé un taux de dégradation du parathion méthylique plus rapide en présence de NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que celui du SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>.

Le tracé de Ln (C<sub>0</sub>/C<sub>t</sub>) en fonction du temps (figure IV.5) nous permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes (k<sub>app</sub>) de la réaction d'oxydation du composé.



**Figure IV.5 :** Cinétique de dégradation de métronidazole en fonction du temps pour différents électrolytes

Nous observons que pour l'ensemble des résultats les courbes sont linéaires ; ce qui traduit une cinétique de dégradation du pseudo premier ordre indépendante de la nature et la concentration en électrolyte.

Les meilleurs rendements de dégradation de métronidazole de chaque électrolyte et les constantes cinétique après 150 min d'électrolyse sont reportés dans le tableau IV.2.

**Tableau IV.2 :** Constantes cinétique en fonction de la nature de l'électrolyte  
A  $t=150$  min.

Nature de l'électrolyte	Kapp ( $\text{min}^{-1}$ )	R <sup>2</sup>	Rendement (%)
NaCl	0,0065	0,313	51,21
NaNO <sub>3</sub>	0,0025	0,946	34,23
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,0153	0,995	89,21

Pour toutes les raisons présentées précédemment et aussi afin d'éviter la production d'espèces chlorées toxiques et cancérigènes, le Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été choisi comme électrolyte support pour le reste de la présente étude.

#### IV.2.4. Effet de l'intensité de courant

Une fois la nature du catalyseur déterminée et le pH fixé à 3, il convient d'établir la valeur du courant appliqué pour lequel l'oxydation de métronidazole serait cinétiquement favorisée. Pour cela, des solutions aqueuses d'une concentration correspondant à 50 mg L<sup>-1</sup> ont été traitées avec des intensités de courant variant de 0.1 à 0.4 A, en utilisant Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> comme électrolyte support. L'évolution du rendement de dégradation en fonction du temps d'électrolyse est illustrée sur figure IV.6.

Nous observons que pour toutes les intensités de courant appliquées, les courbes des cinétiques d'oxydation de métronidazole lors du traitement électro-Fenton, montrent une augmentation exponentielle de l'abattement de de la matière organique avec un temps d'équilibre de 150 min, impliquant ainsi une cinétique de réaction du pseudo-premier ordre. Nous constatons également que la vitesse de dégradation croît avec l'augmentation de l'intensité du courant appliquée. Des résultats similaires ont été observés par Babuponnusami [114]. Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes cinétiques apparentes données dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3: Constante cinétique apparentes  $k$  en fonction l'intensité de courant à  $t=150$  min.

L'intensité de courant (A)	Rendement de dégradation (%)	$K_{app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$
0.1	70.15	0,0078	0,993
0.2	89.21	0,0143	0,976
0.3	90.57	0,0147	0,986
0.4	90.90	0,0147	0,979

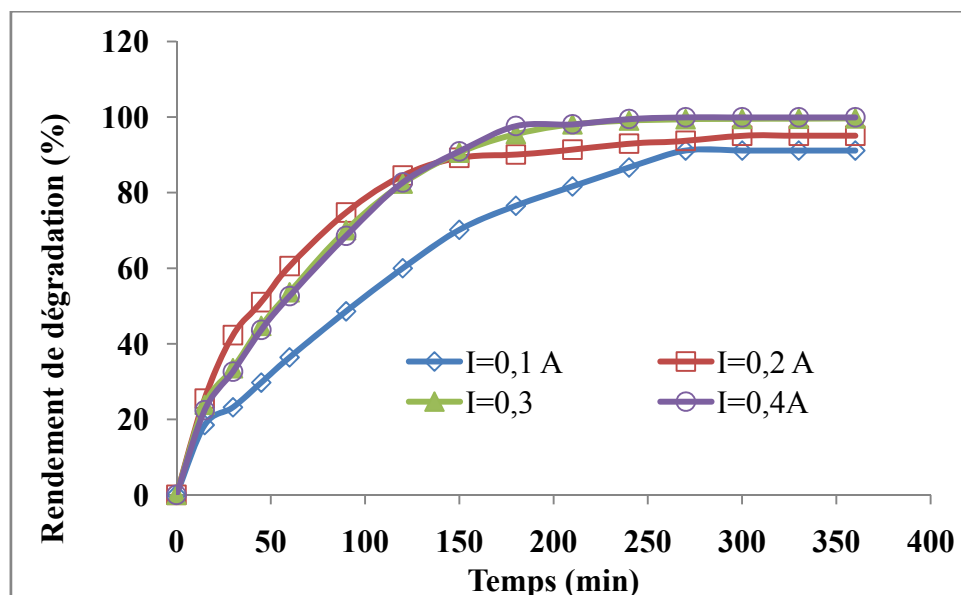


Figure IV.6 : Effet de l'intensité de courant sur la cinétique de dégradation du métronidazole en fonction du temps  $C_0= 50$  mg /L,  $[Na_2SO_4]= 0.25$  M,  $CuSO_4= 5$  mM.

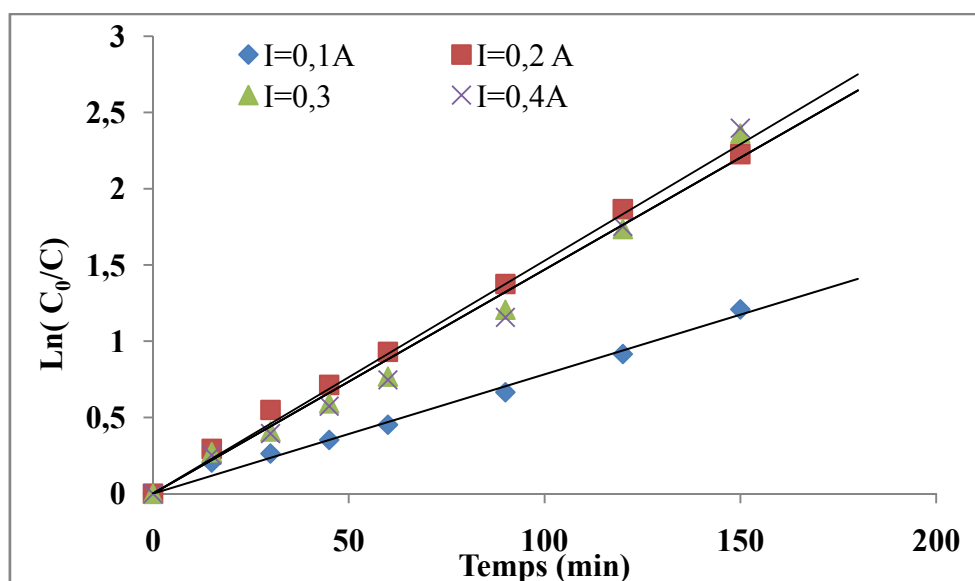
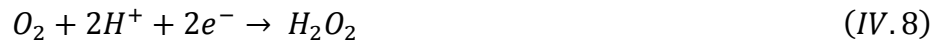


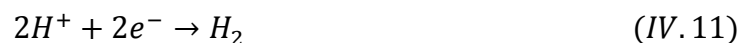
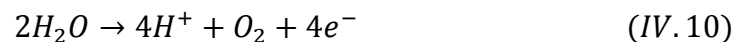
Figure IV.7 : Cinétique de dégradation de métronidazole en fonction du temps pour différents intensité de courant



Cette augmentation de la vitesse d'oxydation peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques (IV.8 et IV.9) conduisant à une génération plus rapide du réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$  ou  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) dans le milieu et par conséquent une quantité plus importante de  $\text{OH}^\bullet$  [115, 105].



Nous pouvons aussi constater que 0,3 A peut être considérée comme la valeur optimale du courant, puisque aucun changement significatif (0,4% supplémentaire) de la réduction de la matière organique n'est plus observé au-delà de cette valeur. En effet, tout surcroît de courant est inutile, car cela provoque une surconsommation d'énergie électrique sans apport d'une amélioration au niveau de la cinétique de dégradation. D'après Zhang et al. [115], au-delà de la valeur optimale, des réactions concurrentielles au niveau des électrodes et dans la cellule électrolytique ont lieu. En effet, la formation de l'oxygène à l'anode (Eq. IV.10) et l'évolution de l'hydrogène à la cathode (Eq. IV.11) se produisent à des courants plus élevés.



Ces réactions entrent en compétition avec, voire empêchent, les réactions principales (telles que les réactions IV.10, IV.11 et IV.12), de se produire, et de ce fait une diminution de l'efficacité du procédé EF est observée.



### IV.3. Partie 2 : Optimisation des conditions expérimentaux par plan factoriel

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique ou des études industrielles [116]. Ils sont applicables à de nombreuses disciplines et à toutes les industries à partir du moment où l'on recherche le lien qui existe entre une grandeur d'intérêt,  $y$ , et des variables,  $x_i$ . Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables.

Au lieu du terme «variable» on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc de un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté. La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas. La borne supérieure est le niveau haut. L'ensemble de toutes les valeurs que peut prendre le facteur entre le niveau bas et le niveau haut, s'appelle le domaine de variation du facteur ou plus simplement le domaine du facteur. On a l'habitude de noter le niveau bas par  $-1$  et le niveau haut par  $+1$ .

### IV. 3.1. Méthodologie de plan d'expérience

Parmi les différents plans expérimentaux, les plans factoriels sont les plus courants car ils sont simples à mettre en œuvre et ils permettent de mettre en évidence très rapidement l'existence d'interactions entre les facteurs. L'hypothèse de base est d'assigner à chaque facteur sa valeur la plus basse ( $-1$ ) et sa valeur la plus haute ( $+1$ ). En d'autres termes, cela revient à normaliser les facteurs afin de pouvoir les comparer entre eux. Il est donc plus aisé, à partir de cette hypothèse, de passer par une matrice d'expérience permettant de planifier les différents essais à réaliser. Les plans factoriels sont basés sur des critères d'orthogonalités c'est-à-dire que les niveaux de chaque paramètres ( $-1$  et  $+1$ ) sont combinés les uns avec les autres. Ainsi, pour  $k$  facteurs, on se retrouve avec un ensemble de  $2^k$  valeurs possibles.

### IV.3.2. Influence des autres paramètres sur la cinétique de dégradation de métronidazole

Pour déterminer l'influence de quelques paramètres expérimentaux sur la cinétique de Dégradation de métronidazole, nous avons eu recours au plan factoriel complet. Ce dernier étudie toutes les combinaisons des différents facteurs. Ils sont notés  $2^k$  ( $2^k$  essais) avec  $k$  le nombre de facteurs fixé à deux niveaux minimum ( $-1$ ) et maximum ( $+1$ ).

### IV.3.3. Réponse expérimentale et facteurs choisis

La réponse expérimentale considérée est le rendement de dégradation de métronidazole. Il est exprimé en (%). Les facteurs susceptibles d'influencer la réponse enregistrée sont :

$X_1$  : La concentration de catalyseur  $\text{CuSO}_4$  (mM)

$X_2$  : La concentration du polluant (mg/L)

$X_3$  : La concentration de l'électrolyte M

#### IV.3.4. Domaine expérimental étudié

Les niveaux expérimentaux choisis pour les trois facteurs étudiés [117] sont présentés dans le tableau IV.4 :

*Tableau IV.4 : Domaine expérimental pour la dégradation de métronidazole.*

Variables	Facteurs	Unités	Niveaux	
			-1	+1
$X_1$	[catalyseur]	mM	1	5
$X_2$	[polluant]	mg/L	50	200
$X_3$	[électrolyte]	M	0,1	0,25

#### IV.3.5 Matrice d'expérience

Nous avons choisi de travailler avec une matrice factorielle complète  $2^k$  pour l'étude de l'influence des paramètres expérimentaux sur la vitesse de dégradation. En effet, les plans factoriels complets à deux niveaux sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Des plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc. jusqu'à l'interaction générale entre k facteurs [118].

Dans notre travail, le plan comportant l'étude de trois facteurs prenant chacun deux niveaux, est constitué de huit expériences représentées dans le tableau IV.5.

Tableau IV. 5 : Matrice d'expérience.

N° d'expériences	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

#### IV.3.6. Elaboration de modèle mathématique choisi

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées, dans le domaine expérimental choisi, nous utilisons le modèle mathématique suivant [119]:

$$\tilde{Y} = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (IV.13)$$

Avec :

$\tilde{Y}$  : réponse expérimentale (%);

$b_0$  : valeur moyen de la réponse ;

$b_i$  : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse  $\tilde{Y}$ ;

$b_{ij}$  : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse  $\tilde{Y}$ .

#### IV.4. Résultats

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau IV.6.

*Tableau IV.6: Plan d'expérience.*

N° d'expérience	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	Y(%)
1	1	50	0,1	90,37
2	5	50	0,1	97
3	1	200	0,1	18,36
4	5	200	0,1	73,65
5	1	50	0,25	80,54
6	5	50	0,25	80,08
7	1	200	0,25	88,76
8	5	200	0,25	80,19

Des essais complémentaires, correspondant au centre du domaine expérimental, sont effectués afin de pouvoir contrôler et vérifier la validité du modèle de premier ordre postulé.

*Tableau IV.7 : Valeurs des rendements au centre du domaine d'étude*

N <sub>0</sub>	1	2	3	4
Y <sub>0</sub> (%)	90	80,18	85,25	93,64

La moyenne des quatre essais effectués au centre égale :  $\bar{y}_0 = 87,26\%$

##### IV.4.1. Calcul des coefficients du modèle

Le calcul des coefficients des effets linéaires et d'interaction de l'équation de régression (IV.13) s'effectue via l'équation :  $B = [X^T X]^{-1} X^T Y$ . Leurs valeurs sont regroupées dans le tableau IV.8.

Tableau IV.8: Valeurs des coefficients de l'équation de régression.

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions			
	$b_1$	$b_2$	$b_3$	$b_{12}$	$b_{13}$	$b_{23}$	$b_{123}$
75,30	5,67	-10,06	7,09	6,00	-7,93	12,14	-8,02

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle s'écrit :

$$\tilde{Y} = 75,30 + 5,67X_1 - 10,06X_2 + 7,09X_3 + 6,00X_1X_2 - 7,93X_1X_3 + 12,14X_2X_3 - 8,02X_1X_2X_3 \quad (IV.13)$$

#### IV.4.2. Analyse des résultats

Les effets des différents facteurs ainsi que leurs interactions sont représentés dans la Figure IV.7.

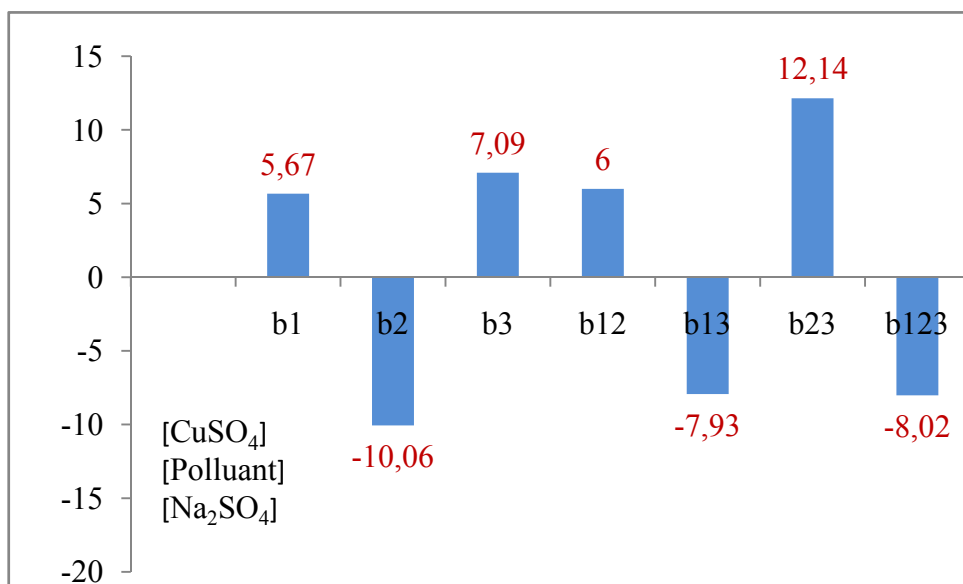


Figure IV.8. Analyse graphique des effets.

D'après l'analyse graphique des effets, nous constatons que :

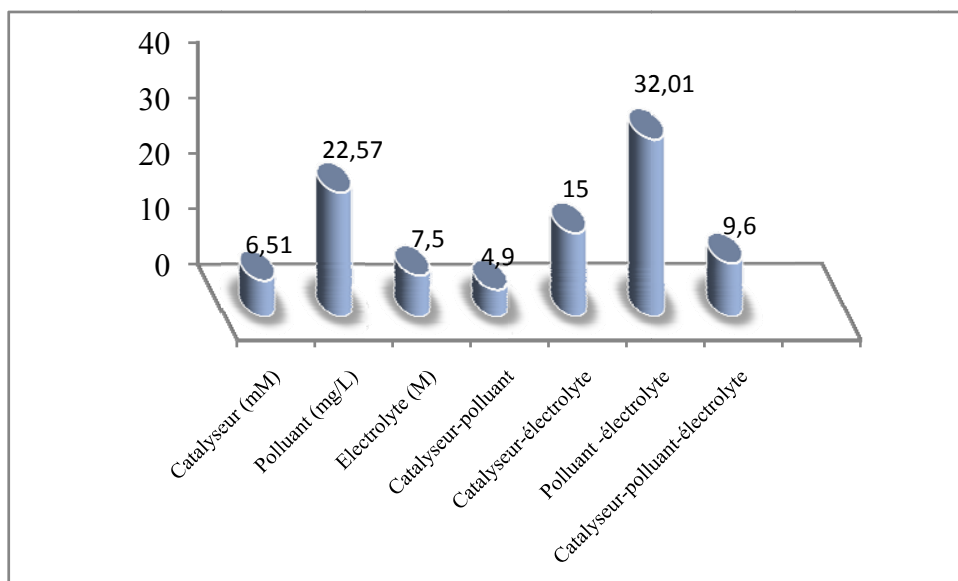
- ↳ La concentration du métronidazole est l'effet le plus important sur la vitesse de dégradation. Son effet est négatif. Lorsque la concentration du métronidazole diminue, le rendement de dégradation augmente;

- ↪ La concentration en catalyseur et en électrolyte présente un effet similaire sur la dégradation de métronidazole, son effet est positif. Lorsque la concentration en catalyseur augmente le rendement de dégradation augmente aussi.
- ↪ L'interaction entre la concentration en catalyseur et électrolyte a un effet négatif important sur l'efficacité du traitement;
- ↪ L'interaction en la concentration du polluant et l'électrolyte a un effet positif important sur la réponse.

Pour connaître la contribution de chaque effet ainsi que leurs interactions sur la réponse, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [120]. En effet, Pareto se calcul comme suit:

$$P_i = \left( b_i^2 / \sum b_i^2 \right) * 100 \quad (IV.14)$$

L'analyse graphique de Pareto est représentée sur la Figure IV.8.



**Figure IV.9.** Analyse graphique de Pareto.

D'après l'analyse graphique de Pareto, nous constatons que la concentration du polluant a une influence de 22,57% sur la vitesse de dégradation et que la concentration du catalyseur a une influence de 6,51%. L'interaction entre la concentration du polluant et l'électrolyte présentent 32%. Pour augmenter l'efficacité de dégradation du métronidazole, il vaut mieux travailler avec une concentration en polluant et électrolyte faible.

#### IV.4.3. Analyse statistique de l'équation de régression

La réalisation de l'analyse statistique de notre modèle mathématique est commencé par la vérification de la signification des coefficients des effets linéaire et d'interaction de l'équation de régression en suivant des études comparatives avant de passer à la validation de modèle. En cas où les coefficients ne sont pas significatifs, donc l'analyse s'arrête car les facteurs ne sont pas favorables.

#### IV.4.4. Signification des coefficients de l'équation de régression

Pour confirmer la signification des coefficients des effets linéaire et d'interaction de modèle postulé, La signification des coefficients est vérifiée par le test de student. Les valeurs de  $t_j$  sont calculées à partir:

$$t_j = b_j/S_{bj} \quad (IV. 15)$$

Avec :

$b_j$  est le coefficient de l'équation de régression ;

$S_{bj}$  est son écart type quadratique moyen défini par la relation :

$$S_{bj}^2 = S_{rep}/\sqrt{N} \quad (IV. 16)$$

Avec :

$\sqrt{N}$  : Est la racine carré de nombre d'expériences ;

$S_{rep}^2$  : Est calculé par l'équation (IV.17), La variance de reproductibilité est estimée par celle calculée au centre du domaine expérimental :

$$S_{rep}^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \bar{Y}_0)^2}{(n_0 - 1)} \quad (IV. 17)$$

$S_{rep}^2$  : La variance de reproductibilité ;

$Y_i$  : Résultats des rendements expérimentaux ;

$n_0$  : Nombre de répétition au centre ;

$\bar{Y}_0$ : Moyenne des 4 essais au centre  $\bar{Y}_0 = 87,26$

$n_0 - 1 = f$  : Degré de liberté.



On obtient une variance de :

Soit :  $S^2_{rep} = 34, 126.$

et un écart quadratique de :

Et :  $S_{bj} = 2, 065$

Les valeurs de  $t_j$  obtenus sont représentés dans le tableau suivant :

**Tableau IV.9 : Valeurs de  $t_j$ .**

Terme constant	Effets linéaires			Effets d'interactions			
	$t_1$	$t_2$	$t_3$	$t_{12}$	$t_{13}$	$t_{23}$	$t_{123}$
$t_0$							
36,45	3,20	4,87	3,43	2,90	3,84	5,87	3,88

En utilisant la table de Student relative à un test bilatéral (Annexe), on lit la valeur de  $t_{\alpha}$  (f) pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degrés de liberté  $f = n_0 - 1 = 3$ , soit  $t_{0, 05(3)} = 3,18$ . Comme la valeur de  $t_{12}$ , est inférieure à la valeur tabulée du test de student, alors le coefficient correspondant n'est pas significatif. Le reste des valeurs de  $t_j$  supérieures à 3,18 considérés comme des coefficients significatifs de  $b_j$ .

**IV.4.5. La validation de modèle**

Cette étape est répartie en deux, la recherche de biais et la validation de l'équation de régression :

**1. Recherche de biais**

La recherche du biais peut se faire à l'aide du test de Fisher Snedecor, en comparant la variance résiduelle à la variance de reproductibilité.

$$F = \frac{S^2_{res}}{S^2_{rep}} \tag{IV. 18}$$

$$S^2_{res} = \frac{\sum_{i=1}^{n_0} (Y_i - \tilde{Y}_l)^2}{N - l} \tag{IV. 19}$$

Où  $N - 1$  : le degré de liberté=7 ;

$l$  : le nombre de coefficients significatifs=6 ;

$N$  : nombre d'expériences=8 ;

$\tilde{y}_i$  = résultats calculé à partir du modèle ;

Soit :  $S^2_{\text{res}} = 123,89$ . La valeur calculée de  $F$  est :  $8964/34,126=3,63054$ .

Pour le niveau de signification  $\alpha = 0,05$  et le nombre de degré de liberté  $(N-l) = 6$  et  $(n_0-1) = 3$ , la valeur tabulé de  $F$  pour le test de Fischer est égale 9,55. La comparaison des deux  $F$  calculé et tabulé nous a permis de dire que le modèle mathématique postulé est non biaisé car  $F_{\text{tab}} > F_{\text{cal}}$ .

Comme le modèle est non biaisé nous pouvons dire que cette recherche est vérifiée et que les effets retenus comme influents sont réellement associés aux facteurs et aux interactions considérées et nous permettrons de passer à la prochaine étape qui est la validation de l'équation de régression.

## 2. Validation de l'équation de régression

La validation de l'équation de régression nous a permis de vérifier si l'équation est adéquate, ce qui implique que les facteurs supposés ont la possibilité d'améliorer la dégradation de métronidazole par procédé électrochimique, cette validation doit être réalisé par la comparaison entre le  $F$  tabulé et le  $F$  calculé, nous pouvons donc vérifier la signification de la régression à l'aide du test de Fisher:

$$F = \frac{\sum_{i=1}^N [(\hat{Y}_i - Y_{\text{moy}})^2 / (l - 1)]}{\sum_{i=1}^N [(Y_i - \hat{Y}_i)^2 / (N - l)]} \quad (IV. 20)$$

$F_{\text{cal}} = 5,92$  ;  $F_{\text{tab}} = 19,3$

D'où,  $F_{\text{tab}} > F_{\text{cal}}$

D'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que l'équation de régression n'est pas vérifiée et le modèle peut s'écrire comme suit :

$$\begin{aligned} \tilde{Y} = & 75,30 + 5,67X_1 - 10,06X_2 + 7,09X_3 - 7,93X_1X_3 + 12,14X_2X_3 \\ & - 8,02X_1X_2X_3 \quad (IV. 13) \end{aligned}$$

Les résultats obtenus montrent que le modèle n'est pas adéquat, ceci peut être s'expliquer par le choix du domaine d'étude qu'est trop large pour la concentration en polluant et l'électrolyte, donc on doit travailler dans un domaine réduit, en outre, soit on n'a pas bien choisis les facteurs.

# *Conclusion générale*

Cette étude qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution des eaux résiduaires et industrielles, a eu pour objectif d'appliquer un procédé électrochimique d'oxydation avancée 'électro-Fenton au traitement de solutions aqueuses synthétiques chargées en substances organiques récalcitrantes. Cette technique, basée sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles à travers la réaction Fenton et la réaction d'oxydation de l'eau à l'anode, a été appliquées à métronidazole, une molécule pharmaceutique de la famille des antibiotiques. Cette molécule, comme nous avons pu le constater au cours de l'introduction générale de cette mémoire, a été choisie à cause de leur forte utilisation à l'échelle mondiale et leur impact environnemental.

A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que d'une part, le métronidazole peut être dégradé par le procédé électrochimique (électro-Fenton), et d'autre part que les performances de procédé pouvaient être optimisées par variation des paramètres expérimentaux ; les principaux étant la concentration initiale en catalyseur, la concentration du polluant et la concentration de l'électrolyte.

L'étude expérimentale effectuée sur la dégradation de métronidazole nous a conduites aux conclusions suivantes :

L'ajout de l'oxygène dans la solution n'améliore pas l'efficacité du traitement par électro fenton de métronidazole.

La vitesse de dégradation de métronidazole est meilleure dans des solutions contenant de sulfate de cuivre au lieu de sulfate de fer.

L'efficacité de procédé électro fenton peut également être augmentée par ajout d'un sel d'électrolyte dans la solution, notamment lorsque les courants appliqués sont élevés. Parmi les sels électrolytes testés, le sulfate de sodium a conduit aux meilleurs taux de dégradation de métronidazole.

La vitesse de la réaction de dégradation des solutions aqueuses de métronidazole augmente avec l'intensité du courant appliqué par augmentation de la production des radicaux hydroxyles. L'étude cinétique a montré que la dégradation oxydative de métronidazole suit une cinétique de réaction du pseudo- premier ordre .

La deuxième partie de cette étude avait pour objectifs l'élaboration d'un modèle de 1<sup>er</sup> degré, à partir d'un plan factoriel complet à deux niveaux qui va nous permettre d'estimer et de comparer les effets des facteurs étudiés à savoir (la concentration initiale en catalyseur, la concentration du polluant et la concentration de l'électrolyte).

Cette étude nous a permis d'appliquer un modèle mathématique qui représente l'évolution de dégradation de l'antibiotique (métronidazole) en fonction des paramètres opératoires étudiés entre deux niveaux dans le but de déterminer les conditions optimales pour la réalisation de procédé électro-fenton en suivant deux tests, test de student qui précise la signification des coefficients des effets linéaire et d'interaction et le test de Fisher son but est la validation de modèle en précisant si l'équation est adéquat ou non. Donc, l'exploitation des résultats expérimentales obtenus montre que les coefficients des effets linéaire et d'interaction sont signifiés ce qui montre que le premier test est réussie mais on trouve que l'équation non adéquat et le modèle obtenu ne simule pas parfaitement le procédé étudié.

En conclusion générale, l'application du procédé électro-Fenton dans cette étude a démontré leur efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par les antibiotiques (voire minéralisation totale de la matière organique).

# *Références bibliographique*

# References bibliographique:

- [1] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92, (2011), 2304–2347.
- [2] Sadou dalhatou application des techniques d'oxydation avancés pour la dépollution des effluents organique dans les eaux de rejets industriels
- [3] Olivier petitjean « la pollution de l'eau par les produits pharmaceutiques, une menace dont on commence seulement à prendre la mesure jeudi 11 decembre 2008
- [4] Hammami S. Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels. Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, 12 Décembre 2008.
- [5] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, université de Poitiers, France 2011.
- [6] I. Yahiaoui. Dégradation de composés organiques récalcitrants (phénol, colorants et antibiotiques) par oxydation électrochimique directe sur électrode de plomb couplée à un traitement biologique, Thèse de Doctorat, Université A. Mira-Bejaia, Algérie 2013.
- [7] Abdellah Talidi, Thèse de doctorat, Etude de l'élimination du Chrome et du bleu de méthylène en milieux aqueux par adsorption sur la pyrophyllite traitée et non traitée, Université Mohammed V–Agdal-Rabat (2008).
- [8] M. Soufan. Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques. Thèse de doctorat, université de Poitiers, France 2011.
- [9] Gary.l Cromwell *journal animal biotechnology WHY AND HOW ANTIBIOTICS are used in swine production Urbana, IL, October 16–17, 2000.*
- [10] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices– A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.  
doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.
- [11] Amassoma , Wilberforce Island, 1Molecular Microbiology Unit, Department of Biological Sciences, Faculty of Science, Niger Delta University. 2Department of Medical Laboratory Sciences, Faculty of Basic Medical Sciences, College of Health Sciences,., *IJAMBR* 4 (2016) 90-101
- [12] Michael A Kohanski, Daniel J Dwyer, James J Collins How antibiotics kill bacteria: from targets to networks, Published online 2010 May 4. doi: 10.1038/nrmicro2333



- [13] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.  
doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023
- [14] M. Archambaud, Mars 2009, Laboratoire Bactériologie-Hygiène CHU Rangueil Toulouse
- [15] Bogaert M., Chevalier P., (2009). *Equivalence clinique des génériques*. minerval ;  
vol : 85
- [16] Bergogne-Berezine, Dellemonica Auckenthalerr. *Activité antibactérienne. Spectre. Mode d'action. Cibles bactériennes* In : *Antibiothérapie en pratique clinique* P. Masson, 1995 :P17-3
- [17] K. Kümmerer, *Antibiotics in the aquatic environment – A review – Part I*, *Chemosphere.* 75 (2009) 417–434. doi:10.1016/j.chemosphere.2008.11.086.
- [18] Kümmerer, K. (200). *L'importance des antibiotiques dans l'environnement*.  
*Journal de chimiothérapie antimicrobienne* . 52,5-7
- [19] Kümmerer, K. (2004). *Produits pharmaceutiques dans l'environnement. Sources, destin, effets et risques* . 2e éd. Springer, Berlin.
- [20] Al-Ahmad, A., Daschner, FD et Kümmerer, K. (1999). *Biodégradabilité du céfotiam, de la ciprofloxacine, du méropénème, de la pénicilline G et du sulfaméthoxazole et inhibition des bactéries dans les eaux usées*. *Archives de la contamination de l'environnement et de la toxicologie*37, 15–63.
- [21] Kümmerer, K., Al-Ahmad, A. et Mersch-Sundermann, V. (2000). *La biodégradabilité de certains antibiotiques, l'élimination de leur génotoxicité et l'affection des bactéries des eaux usées lors d'un test simple*. *Chimosphère*40, 701-dix.
- [22] Hamscher, G., Sczesny, S., Höper, H. *et al.* (2002). *Détermination des résidus de tetracycline persistants dans un sol fertilisé avec du lisier par chromatographie en phase liquide à haute performance avec spectrométrie de masse en tandem à ionisation par électrospray*. *Chimie analytique*74, 1509–18.
- [23] De Liguoro, M., Cipin, V., Capolongo, F. *et al.* (2003). *Utilisation de l'oxytétracycline et de la tylosine dans l'élevage intensif de veaux: évaluation du transfert dans le fumier et le sol*. *Chimosphère* 52, 203–12.
- [24] Aarestrup, FM, Seyfarth, AM, Embrog, H.-D. *et al.* (2001). *Effet de l'abolition de l'utilisation d'agents antimicrobiens pour la promotion de la croissance sur l'apparition d'une résistance aux antimicrobiens chez les entérocoques fécaux provenant d'animaux destinés à l'alimentation au Danemark*. *Agents antimicrobiens et chimiothérapie*45, 2054–9.
- [25] SANDERS, Pascal *L'antibiorésistance en médecine vétérinaire : enjeux de santé publique et de santé animale* Académie vétérinaire de France, Paris (FRA) 2005

- [26] Ana Sandoiu Jasmin Collier Drug resistance: Does antibiotic use in animals affect human health? Published Friday 9 November 2018
- [27] C. Sirtori, A. Zapata, I. Oller, W. Gernjak, A. Agüera, S. Malato. Decontamination industrial pharmaceutical wastewater by combining solar photo-Fenton and biological treatment. *Water Res.* 43, (2009), 661–668
- [28] S. C. Kim, K. Carlson. Temporal and Spatial Trends in the Occurrence of Human and Veterinary Antibiotics in Aqueous and River Sediment Matrices. *Environ. Sci. Technol.* 41, (2007), 50–57.
- [29] A.K. Sarmah, M.T. Meyer, A.B.A. Boxall. A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment. *Chemosphere.* 65, (2006), 725–759.
- [30] M. Shenker, D. Harush, J. Ben-Ari, B. Chefetz. Uptake of carbamazepine by cucumber plants –A case study related to irrigation with reclaimed wastewater. *Chemosphere.* 82, (2011), 905–910.
- [31] L. Migliore, S. Cozzolino, M. Fiori. Phytotoxicity to and uptake of enrofloxacin in crop plants. *Chemosphere.* 52, (2003), 1233–1244.
- [32] S. Mompelat, B. Le Bot, O. Thomas. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. *Environ. Int.* 35, (2009), 803–814.
- [33] D. Mansour. Minéralisation des antibiotiques par procédé électro-Fenton et par procédé combiné: Électro-Fenton -Traitement biologique. Application à la dépollution des effluents industriels. Thèse de doctorat, Universités de Carthage, Tunisie, (2015).
- [34] M.S. Diaz-Cruz, M.J. López de Alda, D. Barceló. Environmental behavior and analysis of veterinary and human drugs in soils, sediments and sludge. *TrAC Trends Anal. Chem.* 22, (2003), 340–351.
- [35] K. Kumar, S.C. Gupta, S.K. Baidoo, Y. Chander, C.J. Rosen. Antibiotic Uptake by Plants from Soil Fertilized with Animal Manure. *J. Environ. Qual.* 34, (2005).
- [36] A.B.A. Boxall, P. Johnson, E.J. Smith, C.J. Sinclair, E. Stutt, L.S. Levy. Uptake of Veterinary Medicines from Soils into Plants. *J. Agric. Food Chem.* 54, (2006), 2288–2297.
- [37] J. Luis Campos, J. Garrido, R. Méndez, J. Lema. Effect of two broad-spectrum antibiotics on activity and stability of continuous nitrifying system. *Appl. Biochem. Biotechnol.* 95, (2001), 1–10.
- [38] M.I. Bailón-Pérez, A.M. García-Campaña, C. Cruces-Blanco, M. del Olmo Iruela. Trace determination of  $\beta$ -lactam antibiotics in environmental aqueous samples using off-line and on-line preconcentration in capillary electrophoresis. *J. Chromatogr. A.* 1185, (2008), 273–280.

- [39] Bogaert M., Chevalier P., (2009). Equivalence clinique des génériques. Minerval ; Vol : 85
- [40] Monographie de Flagyl (métronidazole); Laval, Qc, Canada : Aventis Pharma, 2001. Préparé par le Ontario HIV Pharmacy Professional Specialty Group, 2003.
- [41] C Flabou B., (2003). Cours de Bactériologie, Pharmacie 4ème année, Bamako . P :2-4.
- [42] Abolghasem Alighardashi, Marie-Noëlle Pons et Olivier Potier. 2008 Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique.21(4), p. 413-426.Revue des Sciences de l'Eau Volume 21, Numéro 4, 2008, p. 413–426
- [43] F. Pomati, S. Castiglioni, E. Zuccato, R. Fanelli, D. Vigetti, C. Rossetti, et al., Effects of a Complex Mixture of Therapeutic Drugs at Environmental Levels on Human Embryonic Cells, Environ. Sci. Technol. 40 (2006) 2442–2447. doi:10.1021/es051715a.
- [44] J. Straub, An Environmental Risk Assessment for Human-Use Trimethoprim in European Surface Waters, Antibiotics. 2 (2013) 115–162. doi:10.3390/antibiotics2010115.
- [45] G. Crini, P.M. Badot, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Presses universitaires de FrancheComté, 2007. <http://books.google.tn/books?id=stqpsN7Ld7oC>
- [46] N. Le-Minh, S.J. Khan, J.E. Drewes, R.M. Stuetz, Fate of antibiotics during municipal water recycling treatment processes, Water Res. 44 (2010) 4295–4323. doi:10.1016/j.watres.2010.06.020.
- [47] I. Michael, E. Hapeshi, V. Osorio, S. Perez, M. Petrovic, A. Zapata, et al., Solar photocatalytic treatment of trimethoprim in four environmental matrices at a pilot scale: Transformation products and ecotoxicity evaluation, Sci. Total Environ. 430 (2012) 167–173. doi:10.1016/j.scitotenv.2012.05.003.
- [48] B. Halling-Sorensen, Environmental risk assessment of antibiotics: comparison of mecillinam, trimethoprim and ciprofloxacin, J. Antimicrob. Chemother. 46 (2000) 53–58. doi:10.1093/jac/46.suppl\_1.53.
- [49] X. Luo, Z. Zheng, J. Greaves, W.J. Cooper, W. Song, Trimethoprim: Kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment, Water Res. 46 (2012) 1327–1336. doi:10.1016/j.watres.2011.12.052.
- [50] C. Adams, Y. Wang, K. Loftin, M. Meyer, Removal of Antibiotics from Surface and Distilled Water in Conventional Water Treatment Processes, J. Environ. Eng. 128 (2002) 253–260. doi:10.1061/(ASCE)0733-9372(2002)128:3(253)
- [51] P.E. Stackelberg, J. Gibs, E.T. Furlong, M.T. Meyer, S.D. Zaugg, R.L. Lippincott, Efficiency of conventional drinking-water-treatment processes in removal of pharmaceuticals

and other organic compounds, *Sci. Total Environ.* 377 (2007) 255–272.  
doi:10.1016/j.scitotenv.2007.01.095

[52] M.J. Ahmed, S.K. Theydan, Fluoroquinolones antibiotics adsorption onto microporous activated carbon from lignocellulosic biomass by microwave pyrolysis, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 45 (2014) 219–226. doi:10.1016/j.jtice.2013.05.014

[53] I. Michael, L. Rizzo, C.S. McArdell, C.M. Manaia, C. Merlin, T. Schwartz, et al., Urban wastewater treatment plants as hotspots for the release of antibiotics in the environment: A review, *Water Res.* 47 (2013) 957–995. doi:10.1016/j.watres.2012.11.027

[54] I. Koyuncu, O.A. Arıkan, M.R. Wiesner, C. Rice, Removal of hormones and antibiotics by nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 309 (2008) 94–101.  
doi:10.1016/j.memsci.2007.10.010.

[55] W.-R. Chen, C.-H. Huang, Adsorption and transformation of tetracycline antibiotics with aluminum oxide, *Chemosphere.* 79 (2010) 779–785. doi:10.1016/j.chemosphere.2010.03.020.

[56] A. Gobel, C. McArdell, A. Joss, H. Siegrist, W. Giger, Fate of sulfonamides, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies, *Sci. Total Environ.* 372 (2007) 361–371. doi:10.1016/j.scitotenv.2006.07.039.

[57] N.M. Vieno, H. Härkki, T. Tuhkanen, L. Kronberg, Occurrence of Pharmaceuticals in River Water and Their Elimination in a Pilot-Scale Drinking Water Treatment Plant, *Environ. Sci. Technol.* 41 (2007) 5077–5084. doi:10.1021/es062720x

[58] O.A. Arıkan, Degradation and metabolization of chlortetracycline during the anaerobic digestion of manure from medicated calves, *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 485–490.  
doi:10.1016/j.jhazmat.2008.01.096.

[59] V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices – A review, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 2304–2347.  
doi:10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

[60] G.Zayani, L.Bousselmi, A.Ghrabi et K.Ghozzi, Etude de la Cinétique de dégradation photocatalytique du Colorant Commercial Azoïque (Jaune Cibacron FN-2R). INRST, Laboratoire Eau & Environnement, Tunisie 7-10 January 2002.

[61] N.Boudesocque, Contribution à l'étude de plasmas d'arc immergé, Applications à la décontamination et à la gazéification d'effluents organiques aqueux. Thèse de doctorat de l'Université de Limoges, N° 21-2007.

[62] L.Bousselmi, A. Ghrabi, K. Ghozzi, G.Zayani, M.Ennabli, Traitement photo catalytique Solaire des eaux usées textiles, Possibilités et limitations dans le contexte. INRST Laboratoire Eau & Environnement, Tunisie January 2002, Tunis.

[63] Raphaël Huchon, Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports, Application à la conception d'un photoréacteur pilote. Diplôme de doctorat, Université Claude Bernard - Lyon I Année 2006.

[64] Dr. R. Salghi, Différents filières de traitement des eaux. Université Ibn Zohr, Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir.

[65] Robert D., Malato S., Solar photocatalysis : a clean process for water detoxification, *Sci. Total. Environ.* 291 (2002).

[66] Choi K., Ghosh S., Lim J., Lee C. M., Removal efficiency of organic contaminants on Si Wafer by dry cleaning using UV/O<sub>3</sub> and ECR plasma, *Appl. Surf. Sci.* 206 (2003) .

[67] Schrank S.G., Ribeiro dos Santos J.N., Santos Souza D., Santos Souza E.E., Decolourisation effects of Vat Green 01 textile dye and textile wastewater using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV Process, *J. Photochem. Photobiol. A : Chem.* 186 (2007).

[68] Oturan N., Trajkovska S., Oturan M.A., Couderchet M., Aaron J.J., Study of the toxicity Of diuron and its metabolites formed in aqueous medium during application of the advanced oxidation process "electro-Fenton", *Chemosphere.* 73 (2008) 1550-1556.

[69] Kesraoui Abdesslem A., Bellakhal N., Oturan N., Dachraoui M., Oturan M.A., Treatment of a mixture of three pesticides by photo- and electro-Fenton processes, *Desalination.* 250 (2010) .

[70] S. Kim, W. Choi, Kinetics and Mechanisms of Photocatalytic Degradation of (CH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>NH<sub>4</sub><sup>n+</sup> (0 ≤ n ≤ 4) in TiO<sub>2</sub> Suspension: The Role of OH Radicals, *Environmental Science & Technology* 36 (2002) 2019-2025.

[71] George V. Buxton, Clive L. Greenstock, W. Phillip Helman, Alberta B. Ross, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (.OH/O<sub>2</sub>.) in aqueous solution, *J. Phys. Chem. Ref. Data* 17 (1988) .

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

[73] DORÉ M. (1989). Chimie des oxydants et traitement des eaux. TEC. DOC. LAVOISIER (Éditeur), Paris, France .

[74] STRIOLO P. (1992). Oxydation d'effluents organiques aqueux par le peroxyde d'hydrogène à haute température : Procédé W.P.O. Thèse de Doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Toulouse, Toulouse, France.

- [75] Bielski B.H.J, D.E. Cabelli, R.J. Arudi et A.B. Ross (1985). Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-radical in aqueous solution. *J. Phys. Ref. Data*, 14, 1041-1100.
- [76] A.G. Bravo, J.; Dome`nech, X.; Peral, J. , Some aspects of the photocatalytic oxidation of ammonium ion by titanium dioxide., *J. Chem. Res* (1993) .
- [77] f., Zaviska, p., Drogui, G., Mercier ; J.F., Blais. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement Des eaux et des effluents industriels : application À la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des Sciences de l'Eau* 22(4) (2009) .
- [78] L. Yahia Cherif, Conception d'un réacteur photocatalytique en vue de la dégradation de polluants organiques en phase aqueuse. Mémoire de Magister, Université de Béjaia, (2010).
- [79] M. Sudoh, H. Kitaguchi and K. Koide, 'Electrochemical Production of Hydrogen Peroxide by Reduction of Oxygen', *Journal of Chemical Engineering of Japan*, Vol. 18, N°5, 1985.
- [80] M. C. Edelahi, N. Oturan, M. A. Oturan, Y. Padellec, A. Bermond , K. El Kacemi, Degradation of diuron by the electro-Fenton process, *Environmental Chemistry Letters*, Springer Verlag, 2003, 1 (4), (2003) 233-236.
- [81] I. Oller , S. Malato , J.A. Sánchez-Pérez, Combination of Advanced Oxidation Processes and biological treatments for wastewater decontamination - A review, *Science of the Total Environment*, 409 (20), (2010) 4141-4166.
- [82] E. Brillas, I. Sirès, M. A. Oturan, Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry, *Chemical Reviews*, 109 (2009), 6570-6631
- [83] A. Özcan, M. A. Oturan, N. Oturan, Y. Sahin , Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *Journal of Hazardous Materials*, 163(2003), 1213-1220
- [84] Qiang Z., J.-H. Chang et C.-P. Huang (2003). Electrochemical regeneration of Fe<sup>2+</sup> in Fenton oxidation processes. *Water Res.*, 37, 1308-1319.
- [85] Oturan N., I. Sires, M.A. Oturan et E. Brillas (2009). Degradation of pesticides in aqueous medium by electro-Fenton and related methods. A review. *J. Environ. Eng. Manage.*, 19.
- [86] E. Isarain - Chavez, P. L. Cabot, F. Centellas, R. M. Rodriguez, C. Arias, J. A. Garrido, E. Brillas, Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradations of the drug beta-blocker propranolol using a Pt anode: Identification and evolution of oxidation products, *Journal of Hazardous Materials*, 185 (2011), 1228–1235
- [87] Y. Fan, Z. Ai, L. Zhang, Design of an electro-Fenton system with a novel sandwich film cathode for wastewater treatment, *Journal of Hazardous Materials*, 176 (2010), 678–684.

- [88] C. Wang , W. Chou , M. Chung , Y. Kuo, COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbon fiber cathode, *Desalination*, 253 (2010), 129–134
- [89] Sires I., E. Brillas, M. Oturan, M. Rodrigo et M. Panizza (2014). Electrochemical advanced oxidation processes: today and tomorrow. A review. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, 21, 8336-8367.
- [90] Nidheesh P.V. et R. Gandhimathi (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewatertreatment: An overview. *Desalination*, 299.
- [91] Salazar R. et M.S. Ureta- Zanartu (2012). Mineralization of triadimefonfungicide in water by electro-Fenton and photo electro-Fenton. *Water Air SoilPoll.*, 223, 4199-4207.
- [92] Comninllis C., A. Kapalka, S. Malato, S.A. Parsons, I. Poulios et D. Mantzavinos (2008). Advanced oxidationprocesses for water treatment:advances and trends for R&D. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 83, 769-776.
- [93] Nidheesh P.V. et R. Gandhimathi (2012). Trends in electro-Fenton process for water and wastewatertreatment: An overview. *Desalination*, 299.
- [94] Agladze G.R., G.S. Tsursumia, B.I. JUNG, J.S. Kim et G. Gorelishvili (2007). Comparative study of chemical and electrochemical Fenton treatment of organicpollutants in wastewater. *J. Appl. Electrochem.*, 37, 985990.
- [95] Vesilind P. (1996). *Introduction to Environment Engineering*. PWS PublishingCompany, Boston, ÉtatsUnis.
- [96] H.S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, N. M. Zidan, Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination*, 264 (2010), 143–150.
- [97] M. Murugananthan, S.S. Latha, G. Bhaskar Raju, S. Yoshihara, Role of electrolyte on anodic mineralization of atenolol at boron doped diamond and Pt electrodes, *Separation and Purification Technology*, 79 (2011), 56–62.
- [98] K. Dutta, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay, Chemical oxidation of C. I. Reactive Red 2 using Fenton-like reactions, *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 754–760
- [99] H. Lei, H. Li, Zhong. Li, Zhaoxu. Li , K. Chena, X. Zhanga, H. Wangc, Electro-Fenton degradation of cationic red X-GRL using an activated carbon fiber cathode, *Process Safety and Environmental Protection*, 88 ( 2010 ), 431–438.
- [100] M.A. Oturan, E. Brillas, *Electrochemical Advanced Oxidation Processes (EAOPs) for Environmental Applications*, *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25 (2007), 1-18.
- [101] E. Brillas, M.A. Banos, J.A. Garrido, Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photo-electro-Fenton, *Electrochem. Act*, 48 (2003), 1697-1705.

- [102] A. Cros , G. Arribet, « initiation à la chimie moderne » dépôt légal : 2<sup>ème</sup> trimestre 1971 N° d'édition : 3594.
- [103] M. A. Oturan, I. Sirés, N. Oturan, S. Pérocheau, J. Laborde, S. Trévin. Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624 (2008), 329–332.
- [104] G. Christian, L. Daughton, A. Thomas. Pharmaceuticals and Personal Care Products in the Environment: Agents of Subtle Change? *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999), 907-942.
- [105] P.V. Nidheesh, R. Gandhimathi Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, *Desalination*, 299 (2012)1-15.
- [106] M.A. Oturan, N. Oturan, C. Lahitte, S. Trévin, Production of hydroxyl radical by electrochemically assisted Fenton's reagent: Application to the mineralization of an organic micropollutant : pentachlorophenol, *J. electroanal. Chem*,507 (2001) 96
- [107] Pimentel, M.; Oturan, N.; Dezotti, M.; Oturan, M. A. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008) 140-149
- [108] J. Cheng-chun, Z. Jia-fa, Progress and prospect in electro-Fenton process for wastewater treatment, *J. Zhejiang Univ. Sci. A* 8 (7) (2007) 1118–1125.
- [109] A. Özcan, Y. Sahin, A.S. Koparal, M.A. Oturan, Carbon sponge as a new cathode material for the electro-Fenton process: comparison with carbon felt cathode and application to degradation of synthetic dye basic blue 3 in aqueous medium,*J. Electroanal. Chem.* 616 (2008) 71–78
- [110] H.S. El-Desoky, M. M. Ghoneim, N. M. Zidan, Decolorization and degradation of Ponceau S azo-dye in aqueous solutions by the electrochemical advanced Fenton oxidation, *Desalination*, 264 (2010), 143–150.
- [111] Mohamed M. Ghoneim, Hanaa S. El-Desoky, Naglaa M. Zidan Electro-Fenton oxidation of Sunset Yellow FCF azo-dye in aqueous solutions, *Desalination*, 274(2011) 22-30
- [112] K. Dutta, S. Bhattacharjee, B. Chaudhuri, S. Mukhopadhyay, Chemical oxidation of C. I. Reactive Red 2 using Fenton-like reactions, *J. Environ. Monit.* 4 (2002) 754–760
- [113] B. Kayan, B. Gözmen, M. Demirel, A. Murat Gizir, Degradation of acid red 97 dye in aqueous medium using wet oxidation and electro-Fenton techniques, *Journal of Hazardous Materials*, 177 (2010), 95–102.
- [114] A. Babuponnusamia, K. Muthukumarb, Advanced oxidation of phenol: A comparison between Fenton, electro-Fenton, sono-electro-Fenton and photo-electro-Fenton processes, *Chemical Engineering Journal*, 183 (2012) 1–9.
- [115] H. Zhang, C. Fei, D. Zhang, F. Tang, Degradation of 4-nitrophenol in aqueous medium



by electro-Fenton method, *J. Hazard. Mater.* 145 (2007) 227–232

[116] Ismael DEMBELE, Maryam LARIMI, Miao CHEN, Elimination des polluants récalcitrants dans les eaux usées par des procédés d'oxydation avancée, agro paritech, 2009.

[117] M. Zhou, Q. Yu, L. Lei, G. Barton, Electro-Fenton method for the removal of methyl red in an efficient electrochemical system, *Sep. Purif. Technol.* 57 (2007) 380–387.

[118] Ahmad, A.L., Ismail, S., Bhatia, S., 2005. Optimization of coagulation–flocculation process for palm oil mill effluent using response surface methodology. *Environ. Sci. Technol.* 39, 2828–2834.

[119] Zinatizadeh, A.A.L., Mohamed, A.R., Abdullah, A.Z., Mashitah, M.D., Hasnain Isa, M., Najafpour, G.D., Process modeling and analysis of palm oil mill effluent treatment in an up-flow anaerobic sludge fixed film bioreactor using response surface methodology (RSM). *Water Res.* 40, (2006), 3193–3208.

[120] Chong, M.N., Zhu, H.Y., Jin, B., Response surface optimization of photocatalytic process for degradation of Congo Red using H-titanate nanofiber catalyst. *Chem. Eng. J.* 156, (2010), 278–285.

.

.

# *Annexe*

Tableau de student :

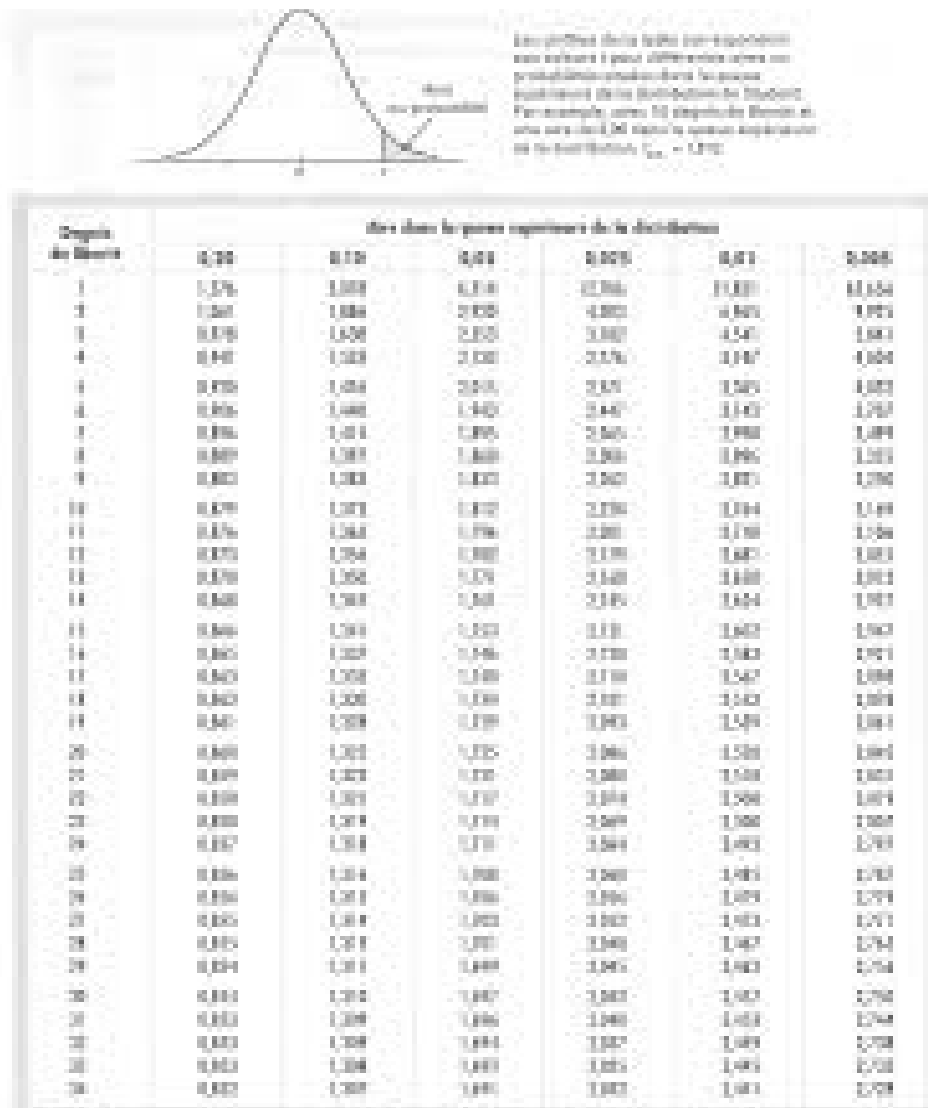


Tableau de fisher-snedecor :

Table de Fisher-Snedecor,  $\alpha = 5\%$  (95<sup>e</sup> centile)

$v_2$ (dén.)	$v_1$ (numérateur)																			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	30	40	50	60	80	100	200	500	1000
1	161.45	199.50	215.71	224.58	230.16	233.99	236.77	238.88	240.54	241.88	248.02	250.10	251.14	251.77	252.20	252.72	253.04	253.68	254.06	254.19
2	18.51	19.00	19.16	19.25	19.30	19.33	19.35	19.37	19.38	19.40	19.45	19.46	19.47	19.48	19.48	19.48	19.49	19.49	19.49	19.49
3	10.13	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.66	8.62	8.59	8.58	8.57	8.56	8.55	8.54	8.53	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.80	5.75	5.72	5.70	5.69	5.67	5.66	5.65	5.64	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.56	4.50	4.46	4.44	4.43	4.41	4.41	4.39	4.37	4.37
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	3.87	3.81	3.77	3.75	3.74	3.72	3.71	3.69	3.68	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.44	3.38	3.34	3.32	3.30	3.29	3.27	3.25	3.24	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.15	3.08	3.04	3.02	3.01	2.99	2.97	2.95	2.94	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	2.94	2.86	2.83	2.80	2.79	2.77	2.76	2.73	2.72	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.77	2.70	2.66	2.64	2.62	2.60	2.59	2.56	2.55	2.54
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.12	2.04	1.99	1.97	1.95	1.92	1.91	1.88	1.86	1.85
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	1.93	1.84	1.79	1.76	1.74	1.71	1.70	1.66	1.64	1.63
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	1.84	1.74	1.69	1.66	1.64	1.61	1.59	1.55	1.53	1.52
50	4.03	3.18	2.79	2.56	2.40	2.29	2.20	2.13	2.07	2.03	1.78	1.69	1.63	1.60	1.58	1.54	1.52	1.48	1.46	1.45
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.75	1.65	1.59	1.56	1.53	1.50	1.48	1.44	1.41	1.40
70	3.98	3.13	2.74	2.50	2.35	2.23	2.14	2.07	2.02	1.97	1.72	1.62	1.57	1.53	1.50	1.47	1.45	1.40	1.37	1.36
80	3.96	3.11	2.72	2.49	2.33	2.21	2.13	2.06	2.00	1.95	1.70	1.60	1.54	1.51	1.48	1.45	1.43	1.38	1.35	1.34
90	3.95	3.10	2.71	2.47	2.32	2.20	2.11	2.04	1.99	1.94	1.69	1.59	1.53	1.49	1.46	1.43	1.41	1.36	1.33	1.31
100	3.94	3.09	2.70	2.46	2.31	2.19	2.10	2.03	1.97	1.93	1.68	1.57	1.52	1.48	1.45	1.41	1.39	1.34	1.31	1.30
200	3.89	3.04	2.65	2.42	2.26	2.14	2.06	1.98	1.93	1.88	1.62	1.52	1.46	1.41	1.39	1.35	1.32	1.26	1.22	1.21
300	3.87	3.03	2.63	2.40	2.24	2.13	2.04	1.97	1.91	1.86	1.61	1.50	1.43	1.39	1.36	1.32	1.30	1.23	1.19	1.17
500	3.86	3.01	2.62	2.39	2.23	2.12	2.03	1.96	1.90	1.85	1.59	1.48	1.42	1.38	1.35	1.30	1.28	1.21	1.16	1.14
1000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.11	2.02	1.95	1.89	1.84	1.58	1.47	1.41	1.36	1.33	1.29	1.26	1.19	1.13	1.11
2000	3.85	3.00	2.61	2.38	2.22	2.10	2.01	1.94	1.88	1.84	1.58	1.46	1.40	1.36	1.32	1.28	1.25	1.18	1.12	1.09

## Résumé

Les procédés d'oxydation avancés sont des procédés utilisés dans le domaine de traitement des eaux et des effluents industriels, ils permettent la minéralisation totale des polluants organique dans le but d'éviter le risque de la toxicité de ces polluants sur la santé humaine et pour protéger l'environnement. Notre recherche c'était sur l'application de procédé électro-fenton sur la dégradation d'un antibiotique qui est le métronidazole et en optimisant les paramètres expérimentaux de sa dégradation en basant sur le plan d'expérience factoriel complet. Ce procédé met pour la plupart en combinaison deux ou trois réactifs (oxydants) afin de produire des radicaux hydroxyles qui sont très réactive et considérés comme des oxydants puissant qui sont capable de dégrader n'importe quel polluant organique par son minéralisation totale, c'est-à-dire transformation de la matière organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . La fixation des meilleurs paramètres chimique c'étaient à travers la comparaison des résultats des rendements obtenues et l'étude cinétique de dégradation en déterminant la constante apparente ( $I=0.4$  A meilleur intensité de courant, le sulfate de cuivre étant le meilleur catalyseur et le sulfate de sodium utilisé comme électrolyte). En passant au plan d'expérience son but était d'optimiser les paramètres.

## ملخص

عمليات الأكسدة المتقدمة هي عمليات تستخدم في مجال المياه الصناعية ومعالجة النفايات السائلة ، فهي تتيح التمعدين الكلي للملوثات العضوية من أجل تجنب خطر سمية هذه الملوثات على صحة الإنسان. ولحماية البيئة كان بحثنا حول تطبيق عملية فنتون الكهربائية على تحلل المضادات الحيوية وهو ميترونيدازول وعن طريق تحسين المعلمات التجريبية لتدهوره بناءً على التصميم المضروب الكامل. بالنسبة للجزء الأكبر ، تجمع هذه العملية بين اثنين أو ثلاثة من المواد المتفاعلة (المؤكسدات) من أجل إنتاج جذور الهيدروكسيل شديدة التفاعل وتعتبر مؤكسدات قوية قادرة على تحلل أي ملوث عضوي من خلال تمعدنه الكلي. أي تحويل المادة العضوية إلى  $\text{CO}_2$  و  $\text{H}_2\text{O}$

تم تحديد أفضل المعلمات التجريبية الكيميائية من خلال مقارنة نتائج المردودية التي تم الحصول عليها والدراسة الحركية للتدهور من خلال تحديد الثابت الواضح ( $I = 0.4$ ) أفضل شدة للتيار ، كبريتات النحاس هي أفضل محفز و كبريتات الصوديوم تستخدم كمنحل كهربائي). ثم بالاعتماد على خطة التجربة و التي كان هدفنا من ورائها هو تحسين المعلمات التجريبية

## Abstract

The advanced oxidation processes are processes used in the field of industrial water and effluent treatment, they allow the total mineralization of organic pollutants in order to avoid the risk of the toxicity of these pollutants on human health and for protect the environment.

Our research was on the application of the electro-fenton process on the degradation of an antibiotic which is metronidazole and by optimizing the experimental parameters of its degradation based on the complete factorial design. This process mostly combines two or three reactants (oxidants) in order to produce hydroxyl radicals which are very reactive and considered as powerful oxidants which are capable of degrading any organic pollutant by its total mineralization. ie transformation of organic matter into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$ . The fixing of the best chemical parameters was through the comparison of the results of the yields obtained and the kinetic study of degradation by determining the apparent constant ( $I = 0.4$  At best current intensity, copper sulphate being the best catalyst and the sodium sulfate used as an electrolyte).going into the experiment plan his goal was to optimize the parameters.