

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A. MIRA-Béjaïa
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de fin de cycle

Présenté par

M^{elle} BOUDJERDA Nacera

M^{elle} LAHRASSI Yamina

Pour l'obtention du diplôme de

Master en Génie des Procédés

Option : Génie de l'Environnement

Thème

*Étude cinétique de la dégradation de la tétracycline-
hydrochloride par le procédé électro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate
et faisabilité du couplage de ce procédé au traitement
biologique*

Soutenu publiquement le 09 /06 / 2014

Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	
Mme AISSANI F.	Professeur à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Présidente
Mme CHERCHOUR N.	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Examinatrice
Mr YAHIAOUI Idris	Maître de Conférences à l'Université A.MIRA, Béjaïa	Rapporteur

Promotion Juin 2014

Remerciements

Nous remercions Dieu, le tout puissant, de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce travail.

Nos vifs remerciements sont adressés à M^f YAHIAOUI pour son encadrement, son aide très précieuse, ses encouragements et conseils.

Nos vifs remerciements vont à M^{me} AISSANI, M^{me} CHERCHOUR qui ont bien voulu nous faire l'honneur et le privilège d'accepter d'examiner ce travail.

Un grand merci à nos familles, qui nous ont toujours soutenu et accompagné dans nos études et qui nous ont tout fait pour que nous réussissions.

Nous remercions nos ami(e)s et compagnons de Laboratoire de Génie de l'Environnement (LGE), pour les bons moments qu'on a passés ensemble, nous remercions aussi l'ensemble de nos camarades de la promotion Master Génie de l'Environnement, ainsi que tous les enseignants ayant contribué à notre formation.

Un grand merci à tous ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à l'achèvement de ce travail.

Dédicaces

*Je dédie ce modeste travail à la mémoire de mon père
Papa j'espère que là ou tu es tu es fière de ta fille*

À :

*Ma très chère maman qui ma toujours soutenue
dans mes études*

Mon frère Karim

Ma sœur Sonia

Mon fiancé Farid

Kahina

Mes meilleures amies Katia, Zahra, Tounes,

A tout mes ami(e)s : Ilham, Souhila, Radia,

Moussa...

A toute la promotion Génie de l'environnement

2013/2014

B.NACERA

Dédicaces

Je dédie, ce modeste travail à :

Mes très chers parents

Mes sœurs

Mes frères

Toute ma famille

Fairouz Adel et à toutes sa famille

Nacera

Mes meilleures amies Samia, Siham, nassima et

Kahina

A toute la promotion Génie de l'environnement

2014

Kahina

Sommaire

Liste des figures	
Listes des tableaux	
Liste des abréviations	

<i>Introduction générale</i>	01
------------------------------------	----

Chapitre I

Pollution par les substances médicamenteuses

I.1 Introduction.....	04
I.2 Problématique des polluants bio-récalcitrants.....	05
I.3 Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants.....	06
I.3.1 Origines relatives aux pesticides.....	06
I.3.2 Origines relatives aux produits pharmaceutiques.....	06
I.4 Tétracycline.....	08
I.5 Classification de la tétracycline.....	08
I.6 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement.....	09

*Chapitre II**Techniques de traitement*

II.1 Introduction.....	11
II.2 Description et caractéristiques de $\cdot\text{OH}$	12
II.3 Les procédés d'oxydation électrochimique.....	12
II.3.1 Oxydation directe.....	13
II.3.1.1 Mécanisme d'électro-oxydation sur anodes de type oxyde(MO_x).....	14
II.3.2 Oxydation indirecte.....	16
II.4 Procédé Electrochimie/ Fe^{2+} , Fe^{3+} /Peroxydisulfate.....	19
II.4.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electrochimie/ Fe^{2+} ou Fe^{3+} /Peroxydisulfate.	19
II.4.1.1. Effet du pH initial de la solution.....	19
II.4.1.2. Effet de la concentration initiale en catalyseur (Fe^{2+} et Fe^{3+}).....	21
II.4.1.3. Effet de la concentration en peroxydisulfate ($\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$).....	22
II.4.1.4. Effet de la densité du courant	24
II.5 Limite des systèmes d'épuration biologique.....	25

II.6. Le couplage de procédés pour le traitement des composés organiques bio-réfractaires.....	26
II.6.1. Synthèse Bibliographique sur la dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés électrochimiques couplés au traitement biologique.....	26

Chapitre III

Protocoles expérimentaux, matériels et méthodes d'analyses

III.1 Introduction.....	28
III.2 Produits et réactifs.....	28
III.2.1 Structures et caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline.....	29
III.3 Matériels relatifs au procédé EC/Fe ³⁺ /PDS.....	29
III.3.1 L'électrolyse.....	29
III.3.2 Préparation des plaques de plomb/dioxyde de plomb.....	30
III.3.2.1 Techniques électrochimiques utilisée.....	30
III.3.2.2 Procédure expérimentale.....	31
III.4 Matériels relatifs au traitement biologique.....	31
III.4.1 Préparation des Boues activées.....	31
III.4.2 Les Conditions de Culture.....	31
III.4.3 Solutions de Nutriments et Oligoéléments.....	32
III.4.4 Dispositif expérimental.....	32
III.5 Méthodes analytiques.....	32
III.5.1 Analyse par l'UV-visible.....	32
III.5.2 Mesure de la DCO.....	33
III.5.3 Mesure de la DBO ₅	33
III.5.4 Mesure de la biodégradabilité.....	34

Chapitre IV

Résultats et discussion

IV.1 Introduction.....	36
IV.2 Dégradation de la tétracycline avec différent procédé.....	36
IV.3 Influence des paramètres opératoires sur la dégradation de la tétracycline.....	37
IV.3.1 Effet de la densité du courant.....	37
IV.3.2 Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate (PDS).....	39

IV.3.3 Effet de la concentration initiale en ions Fe ³⁺	40
IV.3.4 Effet de la concentration initiale en tétracycline.....	41
IV.4 Faisabilité de couplage du procédé EC/Fe ³⁺ /PDS au traitement biologique (boues activées)..	42
IV.4.1 Effet de la durée de l'électrolyse sur la biodégradabilité.....	42
IV.4.2 Traitement biologique.....	43
<i>Conclusion</i>	45
<i>Annexe</i>	

Liste des figures

Chapitre II
Techniques de traitement

Figure II.1: Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x).....	14
Figure II.2: Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyyles par le procédé électro-fenton.....	18
Figure II.3: Effet du pH de la solution sur la dégradation de bisphénol A.....	20
Figure II.4: Effet du pH de la solution sur la dégradation du colorant orange 7.....	20
Figure II.5: Influence de la concentration initiale en catalyseur Fe^{3+} sur la dégradation de bisphénol A.....	21
Figure II.6: Influence de la concentration initiale en catalyseur Fe^{3+} sur la dégradation de bisphénol A.....	22
Figure II.7: Influence de la concentration initiale en peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) sur la dégradation de bisphénol A.....	23
Figure II.8: Influence de la concentration initiale en peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) sur la dégradation du colorant orange 7.....	23
Figure II.9: Influence de la densité du courant sur la dégradation de bisphénol A.....	24
Figure II.10: Influence de la densité du courant sur la dégradation du colorant orange 7.....	25

Chapitre III
Protocoles expérimentaux,
matériels et méthodes d'analyses

Figure III.1: Structure chimique de la tétracycline.....	29
Figure III.2: Dispositif électrochimique.....	30
Figure III.3 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de la tétracycline.....	33
Figure III.4: Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO_5 par mesure manométrique.....	34

Chapitre IV
Résultats et discussion

Figure IV.1: Dégradation de la tétracycline avec différents procédés.....	37
Figure IV.2: Influence de la densité du courant sur le taux de dégradation de TC.....	38
Figure IV.3: Effet de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de la tétracycline.....	40
Figure IV.4: Effet de la concentration en Fe^{3+} sur le taux de dégradation de la tétracycline.....	41
Figure IV.5: Influence de la concentration initiale en TC sur sa dégradation.....	42
Figure IV.6: Evolution de la biodégradabilité des composés organiques produits lors du prétraitement par le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS et ce en fonction de la durée de l'électrolyse.....	43
Figure IV.7: Evolution de $[DCO]_t/[DCO]_0$ en fonction du temps des solutions électrolysées durant (•) 4h et (○) 5h lors du traitement biologique par boues activées.....	44

Liste des tableaux

Chapitre I

Pollution par les substances médicamenteuses

Tableau I-1 : Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens.....	7
Tableau I-2 : Famille des tétracyclines (TCs).....	9
Tableau I-3 : Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes.....	10

Chapitre II

Techniques de traitement

Tableau II-1 : Dégradation des molécules récalcitrantes par le procédé oxydation électrochimique anodique.....	18
Tableau II-2 : Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé Electro-fenton.....	18
Tableau II-3: Couplage de procédés électrochimique à un traitement biologique.....	27

Chapitre III

*Protocoles expérimentaux,
matériels et méthodes d'analyses*

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques du composé cible.....	29
Tableau. III-2: Solutions de Nutriments et Oligoéléments.....	32

Chapitre IV

Résultats et discussion

Tableau IV-1: Influence de la nature du procédé sur le taux d'abattement en DCO.....	37
Tableau IV-2: Constantes de vitesse apparentes de la dégradation de TC à différentes densité de courant.....	39
Tableau IV-3: Constantes de vitesse apparentes de la dégradation de TC à différentes concentrations initiale en ions Fe ³⁺	41

Liste des abréviations

Abs : absorbance

ADN : Acide Désoxyribonucléique

AO7: Acide orange 7

[AO7]₀ : concentration initiale en acide orange 7

BPA : bisphénol A

[BPA]₀: concentration initiale en BPA

C₀: concentration initiale

C_t: concentration à l'instant t

CTC : chlorotétracycline

DBO₅: demande biologique en oxygène pendant cinq jours

DC : doxycycline

DCO : demande chimique en oxygène

[DCO]₀ : demande chimique en oxygène initiale

[DCO]_t: demande chimique en oxygène à l'instant t

EC : électrochimie

mg: milli gramme

MO_x : oxyde métallique

ng: nano gramme

NS : non spécifié

OTC : oxytétracycline

PDS : peroxydisulfate

POA : procédés d'oxydation avancée

TC : tétracycline

[TC]₀ : concentration initiale en tétracycline

[TC]_t: concentration en tétracycline à l'instant t

Introduction générale

Le développement de l'industrie agrochimique et pharmaceutique ainsi que les méthodes agricoles intensives, contribuent à la dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines. En effet, la qualité des eaux peut avoir des conséquences néfastes sur la santé publique et l'environnement. Lorsque l'eau est polluée par des substances toxiques et persistantes, un traitement adéquat est nécessaire pour la protection de l'environnement. Il existe des techniques classiques d'élimination des antibiotiques tels que les méthodes physiques de transfert de masse (décantation, précipitation, adsorption des polluants sur le charbon actif), l'incinération ou la voie biologique. L'expérience a montré que tous ces procédés sont soit inefficaces devant l'ampleur de cette pollution, soit d'un coût rédhibitoire, soit source de pollution secondaire (formation de boue). En effet, les traitements physicochimiques requièrent des quantités considérables d'agents oxydants (coûteux) et conduisent parfois à la formation de produits intermédiaires indésirables et même toxiques. De plus certains produits résistent à ce type de traitement. Bien que les traitements biologiques soient massivement employés, ils restent impuissants devant certains composés toxiques et persistants tels que les antibiotiques d'où la nécessité de rechercher de meilleures alternatives.

D'autres alternatives pour dégrader les polluants organiques récalcitrants font aujourd'hui l'objet d'études, notamment les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) dont la particularité est de générer in situ des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) qui sont des puissants oxydants et capables de décomposer la plupart des composés organiques les plus récalcitrants en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que le CO_2 et H_2O . Le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe [1-3], lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels. Cependant, dans le domaine de la potabilisation des eaux, le système le plus utilisé et le plus approuvé est le couplage $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ couramment employé pour l'élimination des composés phytosanitaires (pesticides) [1-3].

Les procédés d'oxydation électrochimiques, photocatalytiques et sonochimiques sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactif et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres POA [1-3]. Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. De nombreuses études réalisées à l'échelle du laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés.

Une nouvelle solution et stratégie est proposée dans ce mémoire, cette nouvelle stratégie consiste en premier lieu à utiliser le procédé électrochimique /Fe³⁺/peroxydisulfate (PDS) comme un prétraitement et par la suite le couplage de ce dernier à un procédé biologique aérobie sur boues activées provenant d'une station de traitement d'eaux usées urbaines (Sidi Ali Labhar, Béjaia). Ce couplage a pour objectif d'accéder à une minéralisation complète des composés organiques récalcitrants, en réduisant le temps de traitement par le procédé EC/Fe³⁺/PDS et par conséquent, les coûts de fonctionnement.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres:

- Les deux premiers chapitres traitent une synthèse bibliographique. Le premier chapitre résumera la problématique de la contamination des ressources en eau par des polluants organiques récalcitrants (antibiotiques) et leur impact sur l'environnement et l'homme. Quant au deuxième chapitre, il consiste en une bibliographie détaillée sur les procédés d'oxydation avancée dont et les procédés électrochimiques qui seront beaucoup plus détaillés.
- La description du dispositif et du protocole expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées dans ce travail seront présentées dans le troisième chapitre.

- Le quatrième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés à l'étude cinétique afin de sélectionner les paramètres (densité du courant, $[PDS]_0$, $[Fe^{3+}]_0$ et $[TC]_0$, opératoires ayant une influence sur la cinétique de dégradation de la tétracycline et la second partie traite la faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS à un traitement biologique.

Enfin, une conclusion générale suivie de quelques perspectives sont présentées en fin de manuscrit.

Chapitre I

Pollution par les substances médicamenteuses

I.1 Introduction

Les sources d'émission possibles de produits pharmaceutiques dans l'environnement s'étendent de la production de médicaments jusqu'à leur utilisation. Les industries chimiques, pharmaceutiques, mais aussi les différents élevages intensifs d'animaux et pisciculture jusqu'aux établissements hospitaliers sont tous susceptibles de rejeter des substances pharmaceutiques dans le milieu naturel. Les déjections animales, de manière directe, dans les champs, le fumier, les purins, l'épandage des boues de stations d'épuration, les déversements accidentels sont autant de sources de contamination des sols. Les produits pharmaceutiques récemment reconnus comme étant une nouvelle classe de polluants font, depuis les années 1990, l'objet d'un intérêt croissant de plusieurs scientifiques [1-3].

Un grand nombre d'études ont été consacrées aux effets et risques de ces espèces xénobiotiques [4-6]. Ces études ont permis de mieux comprendre, qu'après consommation et excrétion, les produits pharmaceutiques peuvent atteindre les stations d'épuration d'eaux usées. En raison de la faible biodégradabilité de certains de ces produits, les procédés de traitement couramment employés sont peu ou pas efficaces, et le rejet des effluents traités dans le milieu récepteur peuvent conduire à la contamination par ces micropolluants. En conséquence, des eaux de surface contiennent des traces de substances médicamenteuses. Ces concentrations, aussi bien dans les effluents de stations d'épuration que dans les eaux de surface, se sont révélées suffisamment élevées pour provoquer des effets toxiques.

I.2 Problématique des polluants bio-récalcitrants

Les antibiotiques sont des molécules obtenues à partir de cultures de micro-organismes ou à travers une synthèse chimique. Ils ont une action ciblée sur les micro-organismes: ils présentent un pouvoir soit bactéricide soit bactériostatique. L'action bactéricide est attribuée à une substance qui provoque la mort bactérienne, tandis que l'action bactériostatique correspond à un empêchement de la croissance des bactéries. Certains antibiotiques agissent sur la paroi bactérienne en bloquant sa synthèse. D'autres antibiotiques se fixent sur les hélices de l'ADN et empêchent sa réplication. Certains antibiotiques inhibent la production des protéines et d'autres voies du métabolisme cellulaire. Malgré les effets souhaités des applications thérapeutiques des antibiotiques, ces mêmes effets sont aussi néfastes pour les micro-organismes non ciblés présents dans le milieu. Des tests ont montré des effets toxiques (altérations de la croissance et de la reproduction) sur des bactéries soumises à des expositions de longue durée à certains antibiotiques [7].

Ceci constitue un risque environnemental important, au vu des quantités consommées. Etant donné que les métabolites des antibiotiques sont souvent plus facilement solubles dans l'eau que les composés parents [8], les métabolites sont assez persistants. Des études ont montré que, pratiquement, tous les compartiments aquatiques sont pollués par ces molécules [1-3]. Les antibiotiques affectent directement la vie cellulaire. Des effets secondaires non négligeables peuvent, également, être occasionnés sur l'équilibre naturel des écosystèmes [9]. Ces dernières années, il a été mis en évidence que la présence des antibiotiques dans les matrices environnementales contribue à l'augmentation du potentiel de résistance bactérienne, et plus préoccupant encore, la résistance qui peut être développée par des bactéries pathogènes [9]. La résistance s'acquiert par sélection naturelle, suite à une mutation génétique ou par transfert de gènes entre deux espèces. Trois voies de résistance aux antibiotiques ont été identifiées :

- synthèse des enzymes pouvant séquestrer ou dégrader l'antibiotique, soit à l'intérieur soit à l'extérieur de la cellule;
- modification du site de fixation de l'antibiotique;

- blocage de l'accès de l'antibiotique à la bactérie par réduction de la perméabilité de la membrane (modification du nombre de protéines membranaires).

I.3 Origine de la pollution par les composés organiques récalcitrants

I.3.1 Origines relatives aux pesticides

Le terme de pesticides recouvre "trois types de substances : les herbicides ou désherbants (contre les mauvaises herbes), fongicides (contre les champignons et les moisissures) et les insecticides", indique l'Agence française de sécurité sanitaire de l'environnement et du travail (Afsset). Sous chacune de ces appellations, on retrouve des familles chimiques différentes. Les pesticides sont majoritairement employés dans les exploitations agricoles, mais aussi dans les espaces verts, les forêts, les maisons... [1-3, 10, 11].

Un pesticide est composé de deux types de substances :

- Une ou plusieurs matières actives: ce sont ces matières qui confèrent au produit l'effet toxique désiré. Exemple : le glyphosate, le métaldéhyde (anti-limace), l'isoproturon...
- Un ou plusieurs additifs (adjuvants): ces additifs renforcent l'efficacité et la sécurité du produit. Exemple : répulsif, vomitif, épaississant, anti-moussant, solvant...

I.3.2 Origines relatives aux produits pharmaceutiques

Plus récemment, les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels et particulièrement les perturbateurs endocriniens sont considérés en tant que contaminants naissant. Actuellement, l'impact que peuvent avoir ces substances sur la santé humaine ou sur son environnement est encore méconnu pour la plupart. Parmi les nombreuses substances toxiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, les rejets d'antibiotiques sont particulièrement préoccupants [1-3]. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng L^{-1} au mg L^{-1} [11]. Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés

physico-chimiques. L'utilisation croissante de ces derniers engendre des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans le milieu naturel. Les données quantitatives par produit sont indispensables pour faire une évaluation globale des risques, mais malheureusement seulement quelques statistiques sont disponibles. Le Tableau I-4 donne le tonnage et la proportion de quelques classes d'antibiotiques à usage vétérinaire [1].

Tableau I-1 : Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens [1].

Groupe d'antibiotiques	Danemark	Finlande	France	Hollande	Suède	Royaume Uni
Aminoglycosides	11.6 (10%)	0.3 (2%)	77 (6%)	9 (2%)	0.6 (4%)	22 (5%)
Amphénicols, Phénicols	0.3 (0,3%)	NS	5.2 (0.4%)	NS	NS	NS
β -lactames et Cephalosporines	34.5 (30%)	8.7 (62%)	112 (9%)	45(10%)	9.6 (60%)	63 (13%)
Fluoroquinolones et Quinolones	0.4 (0.3%)	0.1 (0.6%)	20 (1.6%)	7 (1.5%)	0.2 (1%)	1.1 (0.2%)
Macrolides et Lincosamides	16 (14%)	0.5 (3.7%)	96 (8%)	24 (5%)	1.1 (7%)	59 (12%)
Sulfonamides et Triméthoprim	12.7 (11%)	2.3 (16%)	240 (19%)	93 (21%)	2.9 (18%)	77 (16%)
Tétracyclines	30 (26%)	1.3 (8.9%)	638 (50%)	269 (59%)	1.3 (8%)	243 (51%)
Autres antibiotiques	8.4 (7%)	1 (7%)	82 (6.5%)	6 (1.3%)	0.4 (2%)	11 (2.3%)
TOTAL	114	14.2	1270	453	16.1	476

NS : non spécifié

Les antibiotiques sont des molécules biologiquement actives et persistantes. Les sources ponctuelles majeures de rejets d'antibiotiques sont les hôpitaux et les élevages où les flux et les concentrations d'antibiotiques qu'ils rejettent sont considérables. Divers produits pharmaceutiques sont utilisés dans les élevages car les éleveurs sont amenés à utiliser des désinfectants (composés iodés,..), des antifongiques (natamycine, nystatine..) pour le nettoyage et des antibiotiques. Malgré leur interdiction comme facteur de croissance, les antibiotiques sont utilisés en grandes quantités en élevage surtout en action préventive et curative. Quatre familles d'antibiotiques (tétracycline, sulfamides, bêta-lactamines et

macrolides) sont majoritairement retrouvées. Elles représentent environ 80% du tonnage vendu [1-3] La tétracycline représente une grande partie des ventes.

I.4 Tétracycline

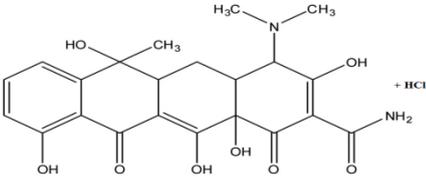
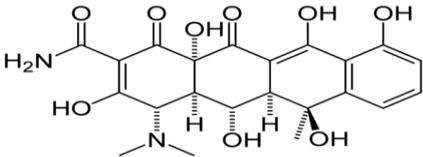
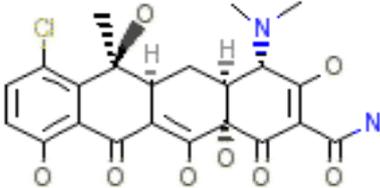
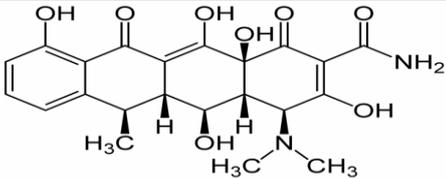
Les principaux antibiotiques de la famille des tétracyclines sont la tétracycline, l'oxytétracycline et la chlorotétracycline [1, 11]. Les tétracyclines sont utilisées en médecine humaine pour le traitement des ulcères stomacaux et des infections bactériennes pulmonaires, cutanées, génitales et urinaires [11]. L'action antibactérienne des tétracyclines engendre l'inhibition de la synthèse des protéines chez les bactéries et subséquemment une diminution de leur croissance et de leur multiplication.

En médecine vétérinaire, des dérivés d'oxytétracycline et de la chlorotétracycline sont administrés aux élevages agricoles pour stimuler la croissance et pour traiter le stress, les allergies, les maladies osseuses, respiratoire et intestinales ainsi que les infections bactériennes entériques et rénales des bétails. L'oxytétracycline est aussi utilisée comme pesticide pour le contrôle des parasites et des maladies bactériennes fongiques affectant les végétaux et les cultures céréalières. En aquaculture, cet antibiotique est principalement utilisé pour favoriser la croissance des élevages et pour traiter des maladies infectieuses affectant les poissons.

I.5 Classification de la tétracycline

La famille des tétracyclines (TCs) contient 4 molécules antibiotiques principales : l'oxytétracycline (OTC), la tétracycline (TC), la chlortétracycline (CTC) et la doxycycline (DC) qui sont représentés dans le tableau I-2.

Tableau I-2 : Famille des tétracyclines (TCs) [1, 11]

Type de tétracycline	Structure
Tétracycline hydrochloride (TC) $C_{22}H_{24}N_2O_8HCl$	
Oxytétracycline (OTC) $C_{22}H_{24}N_2O_9$	
Chlorotétracycline (CTC) $C_{22}H_{23}N_2O_8Cl$	
Doxycycline (DC) $C_{22}H_{24}N_2O_8$	

I.6 Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement

Dans les sols et les sédiments, les antibiotiques tétracyclines sont considérés comme très mobiles du fait qu'ils sont très solubles (230 à 630 mg/L). Les tétracyclines sont reconnues comme persistantes dans les sols et les sédiments et les temps de résidence de ces substances varient en fonction des conditions physico-chimique locale des milieux. De manière générale, les demi-vie estimées ou mesurées des tétracyclines dans les sols sont inférieures à 360 jours et varient entre 9 et 1620 jours dans les sédiments [1, 11]. Les effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes sont donnés dans le tableau I-3.

Tableau I-3 : Effets toxiques de la tétracycline chez divers organismes

Molécules	Organismes testés	Toxicités	Durée des tests	Effets observés	Références
Tétracycline	Daphnia magna	CSEO= 340 mg/L	96 h	inhibition de la mobilité	Carlsson et al.[12]
	Salvelinus namaycush	CL ₅₀ = 220 mg/L	96 h	Mortalité	Webb [13]
	Morone saxatilis	CL ₅₀ > 182 mg/L	96 h	Mortalité	
	Vibrio fisheri (bactérie)	CE ₅₀ = 25µg/L	24h	inhibition de la biosynthèse des protéines	Backhaus et Grimme[14]
	Selenastrum capricornutum	CE ₅₀ = 2.2 mg/L	7 jours	inhibition de la croissance	Halling-Sorensen et al. [15]
	Lemma minor	CMEO= 1µg/L	5 jours	Stimulation de croissance	Pamonti et al. [16]
		CE ₅₀ = 1.06 mg/L	7 jours	inhibition de la croissance	
	Synechocystis sp.	CMEO= 10µg/L	5 jours	inhibition de la croissance	
	Bactéries sol	CMEO= 1-10µg/L	Non Spécifiée	inhibition de la croissance	Thiele-Bruhn [17]
Boues municipales	CE ₅₀ = 0.08 mg/L	21 jours	inhibition de la reproduction	Wollenberger et al.[18]	

Chapitre II

Techniques de traitement

II.1 Introduction

Parmi les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau, les Procédés d'Oxydation Avancée (POA) apportent une solution efficace. Ils permettent la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement par la formation de radicaux extrêmement réactifs et non sélectifs tels que les radicaux hydroxyles. les procédés d'oxydation sonochimique et les procédés d'oxydation électrochimique. Le couplage H_2O_2/Fe^{2+} représente le système d'oxydation avancée le plus connu et le moins complexe, lequel est souvent employé dans le traitement des effluents industriels. Cependant, dans le domaine de la potabilisation des eaux, le système le plus utilisé et le plus éprouvé est le couplage H_2O_2/O_3 couramment employé pour l'élimination des composés phytosanitaires (pesticides). Les procédés d'oxydation électrochimiques, photocatalytiques et sonochimiques sont des technologies qui nécessitent en général moins de réactifs et sont faciles d'automatisation par comparaison aux autres POA. Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. De nombreuses études réalisées à l'échelle laboratoire ont clairement prouvé l'efficacité des POA pour le traitement de divers effluents. Cependant, le développement de ces procédés dans les filières de traitement des eaux reste encore limité en raison des coûts d'investissement et des coûts opératoires associés.

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique détaillée sur les procédés d'oxydation électrochimique (directe et indirecte, le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS et les couplages des procédés d'oxydation avancée au traitement biologique.

II.2 Description et caractéristiques de $\cdot\text{OH}$

Le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ 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). Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et, par voie de conséquence, il est 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} sec [1,3].

II.3 Les procédés d'oxydation électrochimique

La technique électrochimique peut jouer un rôle important. En effet, l'électrochimie offre une approche prometteuse au niveau de la prévention de problèmes de pollution dans les processus industriels de par son avantage de compatibilité environnementale liée à la nature même du réactant « l'électron » mis en jeu. En effet, contrairement aux réactions faisant intervenir des réactifs chimiques, le transfert d'électrons n'induit, dans la grande majorité des cas, aucune production de sous-produits, alors que les réactifs chimiques habituels mis en jeu entraînent bien souvent des traitements ultérieurs. Cependant, il est à noter que le recours à cette technique implique le transfert d'électrons au niveau d'une surface « l'électrode », ce qui nécessite, si l'on ne veut pas rencontrer trop rapidement de limitation cinétique, le recours au développement technologique du design des électrodes et de la cellule d'électrolyse. Malgré que l'électrochimie induise, de par son réactif principal l'électron (et donc le courant), un coût énergétique ainsi qu'un investissement qui peut être important, cette technique offre par ailleurs de nombreux avantages [1-2] :

- l'électrochimie peut être utilisée afin de réduire ou oxyder, directement ou indirectement, de nombreux polluants d'effluents liquides, gazeux et

solides et ce dans une large gamme de capacité de traitement. Elle peut en outre concentrer ou diluer ces polluants;

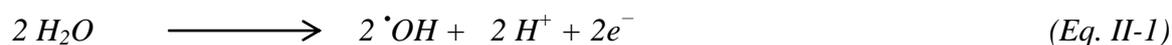
- les processus électrochimiques requièrent généralement des températures de travail inférieures à celles des procédés chimiques classiques. En outre, un choix judicieux du design de la cellule d'électrolyse et des électrodes ainsi que des conditions opératoires permet de minimiser l'inhomogénéité de distribution de courant, les surtensions et les réactions parasites, avec pour conséquence directe une diminution de la consommation énergétique;
- l'électrochimie peut également intervenir comme étape de purification de différents effluents industriels afin d'en diminuer les concentrations en composés toxiques.

Les procédés électrochimiques permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu. Les principaux procédés étudiés pour le traitement des composés organiques récalcitrants sont :

- les oxydations indirectes;
- les oxydations directes.

II.3.1 Oxydation directe

Dans le cas d'une oxydation directe, les composés organiques réagissent directement à la surface de l'électrode. C'est le procédé électrochimique classique pour la dégradation des polluants organiques. Cette technique est basée sur la génération des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ par oxydation de l'eau (Eq. II-1).



Les électrodes les plus utilisées sont les électrodes stables en dimension [50] et composées d'un métal recouvert d'une couche d'oxyde métallique (MO_x). Elles peuvent être classées comme électrodes actives ou électrodes non-actives, suivant leur nature chimique. Les électrodes actives permettent l'oxydation sélective des composés organiques via la formation d'un oxyde métallique dont le degré

d'oxydation du métal est plus élevé (MO_{x+1}). A titre d'exemple, on peut citer l'oxyde métallique RuO_2 ou IrO_2 . Par contre, pour les électrodes non actives, la formation d'oxyde métallique dont le degré d'oxydation est le plus élevé pour le métal n'est pas possible (cas des électrodes de types SnO_2 et PbO_2). Les composés organiques sont directement oxydés par des radicaux hydroxyles dont le résultat est généralement la minéralisation des composés [1,2].

II.3.1.1 Mécanismes d'électro-oxydation directe sur anodes de type oxyde (MO_x)

Le schéma réactionnel général pour l'oxydation des molécules organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) [1,2] est représenté sur la figure II.1. Avec ces électrodes, l'oxydation des composés organiques en solution aqueuse ne résulte pas, généralement, d'un transfert direct des électrons à la surface de l'anode. Elle se produit en réalité via le transfert, à la surface de l'électrode, d'un ou de plusieurs atomes d'oxygène suivant un mécanisme comportant plusieurs étapes.

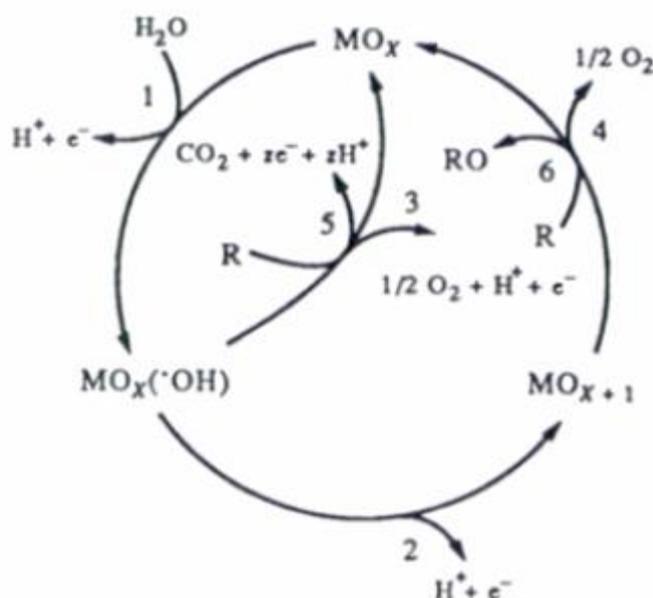
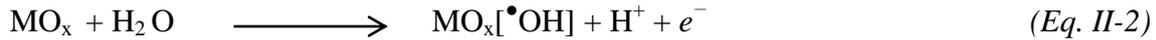
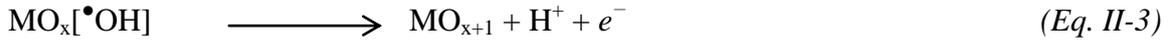


Figure II.1 : Mécanisme réactionnel général pour l'oxydation de composés organiques sur des anodes de type oxyde (MO_x) [1,2]

Dans la première étape (1), H_2O (ou OH) en solution acide (ou basique) réagit avec l'anode pour produire des radicaux hydroxyles adsorbés. Dans le cas de la solution acide, l'équation suivante est obtenue :

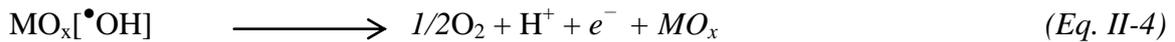


Lors de la seconde étape (2), l'hydroxyle adsorbé peut réagir avec l'oxygène déjà présent dans l'oxyde en transférant l'oxygène du radical hydroxyle adsorbé pour former l'oxyde supérieur MO_{x+1} :



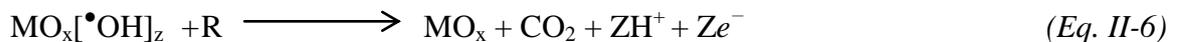
Selon ce schéma, l'oxygène actif se présente sous deux formes différentes: soit l'oxygène actif physisorbé sous forme du radical hydroxyle adsorbé ($\text{MO}_x[\bullet\text{OH}]$), soit l'oxygène actif chimisorbé sous forme d'oxygène inclus dans le réseau de l'oxyde supérieur (MO_{x+1}).

En absence de composés organiques oxydables, ces oxygènes actifs produisent de l'oxygène gazeux (étapes 3 ou 4) :

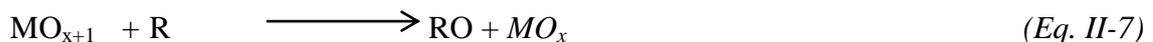


En présence de composés organiques par contre, deux mécanismes de dégradation sont possibles :

- Une attaque électrophile du radical hydroxyle (oxygène actif physisorbé) sur le composé organique qui conduit généralement à la combustion complète des composés organiques à la surface de l'anode (étape 5) :



- L'oxydation du composé organique par l'oxyde supérieur (oxygène actif chimisorbé) qui conduit généralement à la formation sélective d'espèces oxydées (conversion) (étape 6) :



Selon ces mécanismes :

- La conversion de composés organiques (oxydation sélective) se produit sur les oxydes supérieurs (MO_{x+1}). Les oxydes comme IrO_2 ou RuO_2 , qui

présentent une grande concentration de vacances en oxygène dans leur réseau, forment aisément ces oxydes supérieurs. Avec ce type d'oxyde, il a été montré qu'une partie de l'oxygène dégagé à l'anode provenait en fait de l'oxygène présent dans le réseau de l'oxyde (MO_{x+1}).

- Pour qu'il y ait combustion des composés organiques, la concentration en radicaux hydroxyles adsorbés sur l'anode doit être élevée. Les oxydes présentant peu de vacances en oxygène dans leur réseau, comme SnO_2 et PbO_2 , se sont révélés les plus actifs vu leur faculté plus élevée à adsorber, sur un grand nombre de sites actifs, les radicaux hydroxyles favorisant ainsi la réaction de combustion. Ces oxydes présentent un degré d'oxydation du cation très élevé et/ou contiennent un excès d'oxygène dans le réseau, à la suite du dopage de l'oxyde avec un autre métal possédant un degré d'oxydation plus élevé.

II.3.2 Oxydation indirecte

Récemment, des procédés électrochimiques (souvent appelés électro-Fenton) ont été développés afin de générer in situ le fer (II) et/ou le peroxyde d'hydrogène dans le milieu, selon les demi-réactions redox [19-21]:



En choisissant judicieusement le potentiel imposé à la cathode, il est possible de réduire uniquement le fer(III), le peroxyde d'hydrogène étant alors ajouté au milieu. Pour des Potentiels imposés plus réducteurs, à la fois le fer(III) et l'oxygène sont réduits simultanément à la cathode. Une fois dans le milieu, les réactifs assurent la formation des radicaux hydroxyles selon la réaction de fenton :



Ce procédé présente donc l'avantage de minimiser en théorie les réactions de compétition qui consomment des radicaux hydroxyles, en produisant dans le milieu en continu les réactifs nécessaires [19-21].

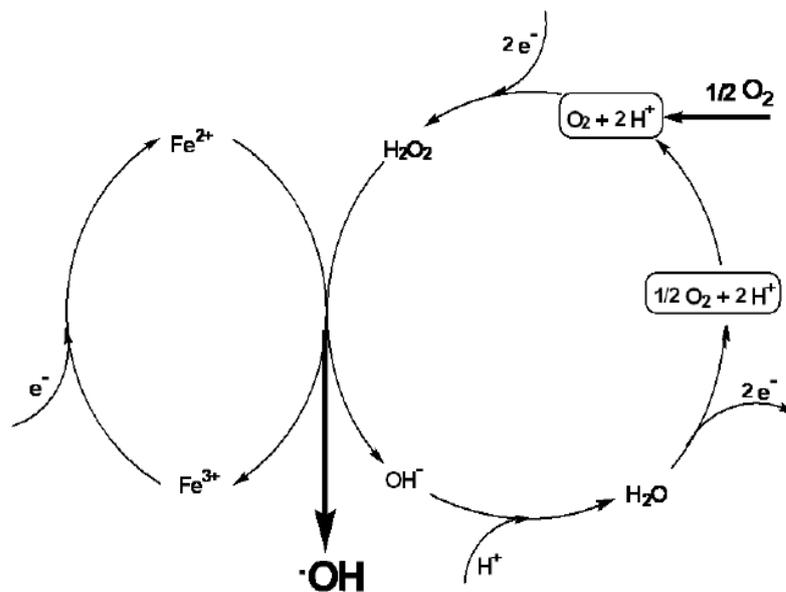


Figure II.2: Représentation schématique de la production électrochimique de radicaux hydroxyles par le procédé électro-fenton [19-21].

Tableau II-1 : Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé d'oxydation anodique.

Auteurs	Molécule cible	Concentration mg/L, mM	Type de procédé	Efficacité de traitement
Yahiaoui et al.[22]	Tétracycline	100	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Taux de minéralisation= 86 % pour 3h
Yahiaoui et al.[23]	Bleu de méthylène	134	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Taux de dégradation= 95.6 % pour 3h
Yahiaoui et al.[24]	Colorant BY28	134	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Taux de dégradation= 96 % pour 3h
Yahiaoui et al.[25]	Phénole	200	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Taux de dégradation= 71 % pour 5h Taux de minéralisation = 45 % pour 5h

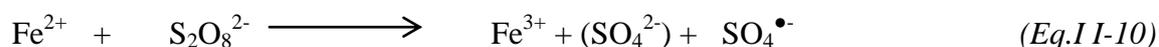
Tableau II-2 : Dégradations des molécules récalcitrantes par le procédé Electro-fenton

Auteurs	Molécules cible	Concentration mg/L, mM	Type de procédé	Efficacité de traitement
Ferrag-Siagh et al. [26]	Tétracycline	100	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 68 % pour 2h Taux de minéralisation = 86 % pour 4h
Ferrag-Siagh et al. [27]	Tylosine	100	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 57 % pour 2h Taux de minéralisation = 67 % pour 4h
Mansour et al.[28]	Sulfamethazine	0.71	Electro-fenton	Taux de dégradation = 75.80 % pour 1h
Özcan et al.[29]	Colorant Acide orange 7	0.1	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 92%
Özcan et al.[30]	Colorant Basique Bleu 3(bb3)	0.1	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 98 %
Özcan et al.[31]	Picloram (Herbicide)	0.125	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 95 %
Özcan et al . [32]	Propham (Herbicide)	0.25 mM	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 94%
Özcan et al . [33]	Clopyralid (Herbicide)	1.5 et 3	Electro-fenton	Taux de minéralisation = 100 %

II.4 Procédé Electro/Fe²⁺, Fe³⁺/Peroxydisulfate

Ces dernières années un nouveau procédé dans lequel le procédé électrochimique (EC) à été couplé avec les ions ferreux (Fe²⁺) et le peroxydisulfate (S₂O₈²⁻) à été proposé pour la dégradation des molécules organiques récalcitrantes. Ce procédé peut être une technique très prometteuse pour le traitement des polluants organiques réfractaires. Comme pour les radicaux hydroxyles (•OH), les radicaux sulfate (SO₄•) ont un potentiel redox élevé (E⁰ = 2,6 V), qui peut oxyder les molécules organiques; de plus les radicaux sulfate ont une demi-vie plus longue que les radicaux hydroxyles. La source de production des radicaux sulfate est le peroxydisulfate (S₂O₈²⁻); ce dernier présente a une grande solubilité dans l'eau et une stabilité élevée à température ambiante. En général, le peroxydisulfate peut être activé par la chaleur [34-36], UV [34,37, 39] ou des métaux de transition tel que Co²⁺, Ag⁺, et Fe²⁺ [40]. Le Fe²⁺ a l'avantage d'être de bon marché, non toxique et efficace, a été largement utilisé dans les procédés catalytique d'oxydation [41]. Le réactif Fe²⁺/S₂O₈²⁻ est similaire au réactif de fenton (Fe²⁺/H₂O₂).

- Le peroxydisulfate peut être activé par le Fe²⁺ (Eq II-10):



II.4.1 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Electro/Fe²⁺ ou Fe³⁺/Peroxydisulfate

Le procédé d'oxydation électrochimique couplé au peroxydisulfate et Fe²⁺ ou Fe³⁺ fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux pour améliorer le taux de dégradation d'une charge polluante. Parmi ces paramètres; le pH de la solution, la concentration initiale en ions Fe²⁺ ou Fe³⁺, la concentration initiale en PDS, la densité de courant appliqué et la concentration initiale en polluant [42,43].

II.4.1.1 Effet du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution a une importance cruciale dans le procédé électro/Fe²⁺ou Fe³⁺/Peroxydisulfate. Heng et al. [42] et Wu et al. [43] rapportent que la plus grande efficacité du procédé EC/ Fe²⁺ ou Fe³⁺ /PDS est atteinte à pH

= 3 (Figure II.1 et figure II.2) avec des taux de dégradation de l'ordre de 76.5 % et de 77.1% pour le bisphénol A (BPA) et l'acide orange 7, respectivement. La diminution du taux de dégradation à des pH supérieures à 3 est due à la précipitation des ions ferreux et ferriques.

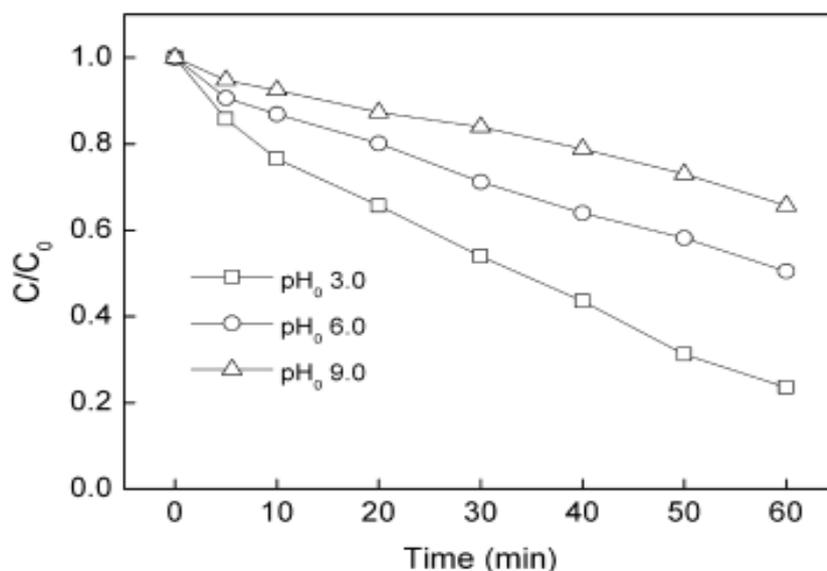


Figure II.3: Effet du pH de la solution sur la dégradation de bisphénol A
Conditions [42]: $[BPA]_0 = 0.22 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 2 \text{ mM}$,
 $[PDS]_0 = 10 \text{ mM}$, $i = 16.8 \text{ mA cm}^{-2}$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

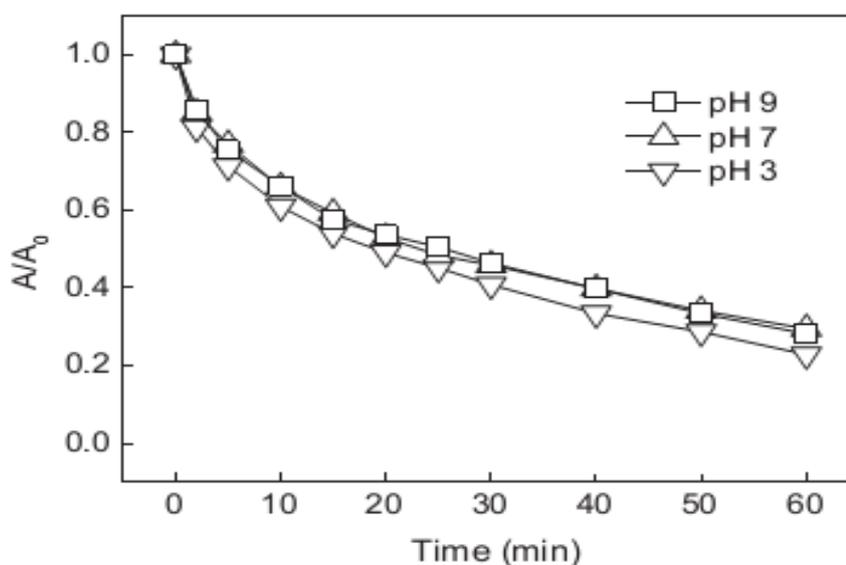


Figure II.4: Effet du pH de la solution sur la dégradation du colorant orange 7
Conditions [43]: $[AO7]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 0.1 \text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$; $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $i = 16.8 \text{ mA cm}^{-2}$.

II.4.1.2 Effet de la concentration initiale en catalyseur (Fe^{2+} et Fe^{3+})

Il a été montré dans de nombreuses études [42, 43], qu'une forte concentration de catalyseur (Fe^{2+} ou Fe^{3+}) dans la solution est en faveur d'un meilleur taux de dégradation ou de minéralisation. L'effet de la concentration en Fe^{3+} sur le taux de dégradation du BPA a été étudié par Heng et al. [42] dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA de 0.22mM, une concentration en PDS de 10mM, une concentration en Na_2SO_4 de 50mM, une densité de courant de 16.8 mA.cm⁻² et pour un pH de 3. Quant à la concentration en Fe^{3+} , elle a été fixée à 1, 2 et 4 mM, le taux de dégradation du BPA est de 48.6 %, 76.5 %, 99.4 % respectivement. L'augmentation de la concentration de Fe^{3+} conduit à une plus grande régénération des ions Fe^{2+} de ce fait, plus de radicaux sulfate libres pour dégrader le BPA sont disponibles.

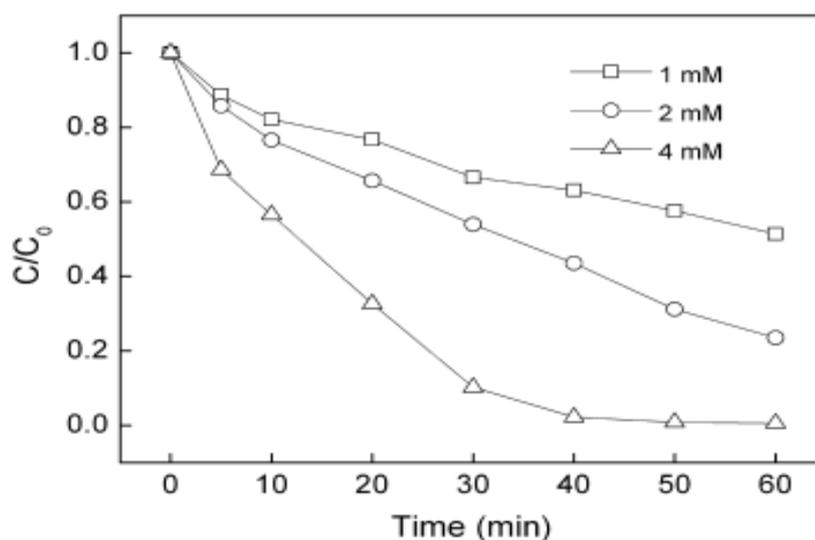


Figure II.5: Influence de la concentration initiale en catalyseur Fe^{3+} sur la dégradation de bisphénol A. Conditions [42]: $[\text{BPA}]_0=0.22\text{mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4]=50\text{Mm}$, $[\text{PDS}]=10\text{mM}$, $i=16.8\text{mA cm}^{-2}$ et $T=20\text{ }^\circ\text{C}$.

Wu et al. [43] ont montré également que l'augmentation de la concentration initiale en ions Fe^{2+} entraîne une augmentation du taux de dégradation de l'acide orange.

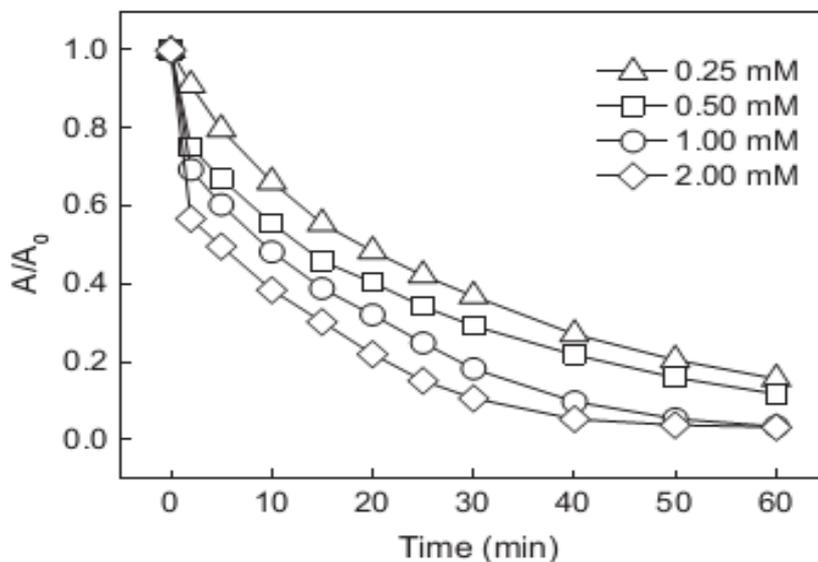


Figure II.6 Influence de la concentration initiale en catalyseur Fe^{3+} sur la dégradation de bisphénol A . Conditions [43]: $[AO7]_0=0.1mM$, $[Na_2SO_4]=0.1M$, $pH=3$, $T=20^{\circ}C$, $i=16.8mA\ cm^{-2}$

II.4.1.3 Effet de la concentration en peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$)

Le peroxydisulfate (PDS) présente une source des radicaux sulfates dans le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS. Pour évaluer l'effet de la concentration du PDS, Heng et al. [42] ont réalisé quatre expériences en faisant varier la concentration du PDS de 1, 5, 10 et 20 mM dans les conditions suivantes : une concentration initiale en BPA fixée à 0.22mM, la concentration en Fe^{3+} est de 2mM, une concentration en Na_2SO_4 de 50mM, un pH de 3 et une densité de courant de 16.8 mA.cm⁻². Les résultats de ces manipulations présentés sur la figure II.5, ont montré que l'augmentation de la concentration de PDS de 1 à 10mM, fait augmenter le taux de dégradation de BPA de 57.5% à 99.2%. Une augmentation de la concentration jusqu'à 20mM, ne donne pas un taux de dégradation très différent de celui obtenu avec une concentration de 10mM, ce qui est probablement dû à un excès en PDS. Les résultats des travaux menés par Wu et al. [43] sur l'influence de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ sur la dégradation de l'acide orange 7 par le procédé EC/ Fe^{2+} /PDS montrent bien l'effet favorable de l'augmentation de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de l'acide orange. D'après la figure II.6 l'augmentation de la concentration initiale en $S_2O_8^{2-}$ de

2 mM à 12mM conduit à l'augmentation de l'efficacité de décoloration de 70.7 % à 96.5 %.

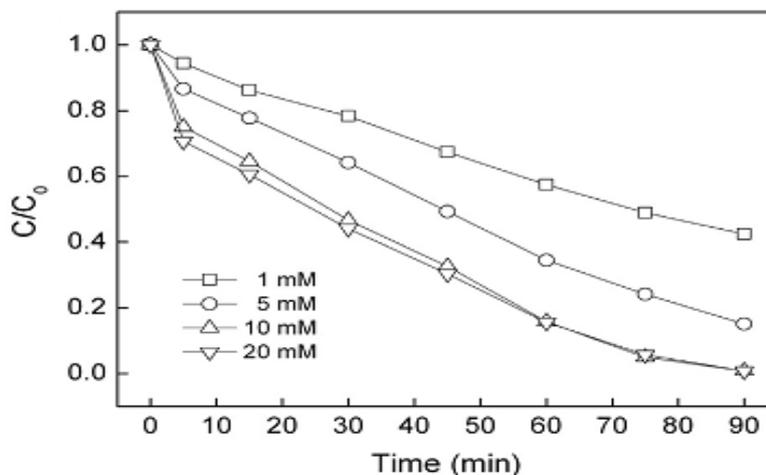


Figure II.7 Influence de la concentration initiale en peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) sur la dégradation de bisphénol A. Conditions [42]: $[BPA]_0 = 0.22 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 1 \text{ mM}$, $pH = 3$, $i = 16.8 \text{ mA cm}^{-2}$ et $T = 20^\circ \text{ C}$.

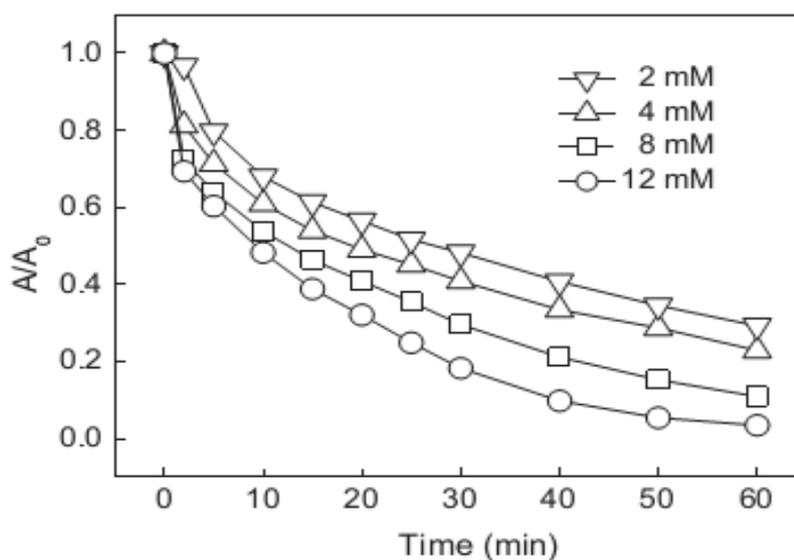


Figure II.8: Influence de la concentration initiale en peroxydisulfate ($S_2O_8^{2-}$) sur la dégradation du colorant orange 7. Conditions [43]: $[AO7]_0 = 0.1 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 0.1 \text{ M}$, $[Fe^{2+}] = 1 \text{ M}$, $pH = 3$, $T = 20^\circ \text{ C}$, $i = 16.8 \text{ mA cm}^{-2}$

II.4.1.4 Effet de la densité du courant

L'effet de la densité de courant sur le taux de dégradation du BPA a été examiné par Heng et al [42], en la faisant varier de $8.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ à $33.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ en passant par $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Le traitement est effectué avec une solution à 0.22 mM de BPA, à pH de 3, en présence de 2 mM de Fe^{3+} , une concentration en PDS de 10 mM et une concentration en Na_2SO_4 de 50 mM .

Les résultats montrent que (Figure II.9) le taux de dégradation augmente avec une augmentation de la densité de courant, en effet pour des densités de courant de $8.4 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $16.8 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$, $33.6 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ les taux de dégradation obtenus sont respectivement 63.2% , 84.2% , 98.4% . D'autre part, l'augmentation de la densité de courant conduit à une production rapide des ions ferreux, donc une décomposition du PDS pour générer des radicaux sulfates. D'un autre côté, l'augmentation de la densité de courant génère des radicaux sulfates par une réaction de transfert d'électron. Par conséquent, la concentration restante en PDS diminue avec l'augmentation de la densité de courant. Les mêmes conclusions ont été tirées par Wu et al. [43] qui ont étudié la dégradation de l'acide orange 7 par voie EC/ Fe^{2+} /PDS (Figure II.10).

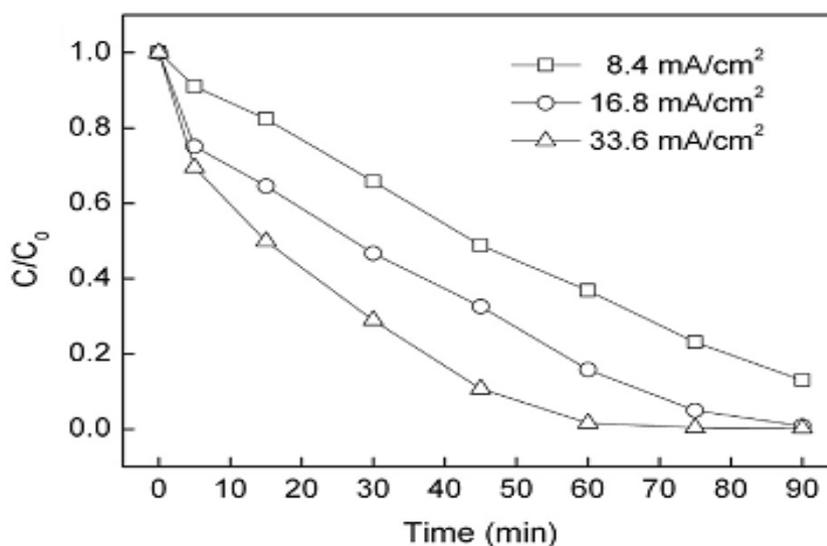


Figure II.9: Influence de la densité du courant sur la dégradation de bisphénol A. Conditions [42]: $[\text{BPA}]_0 = 0.22 \text{ mM}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 50 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{3+}] = 2 \text{ mM}$, $[\text{PDS}] = 10 \text{ mM}$; pH=3 et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$.

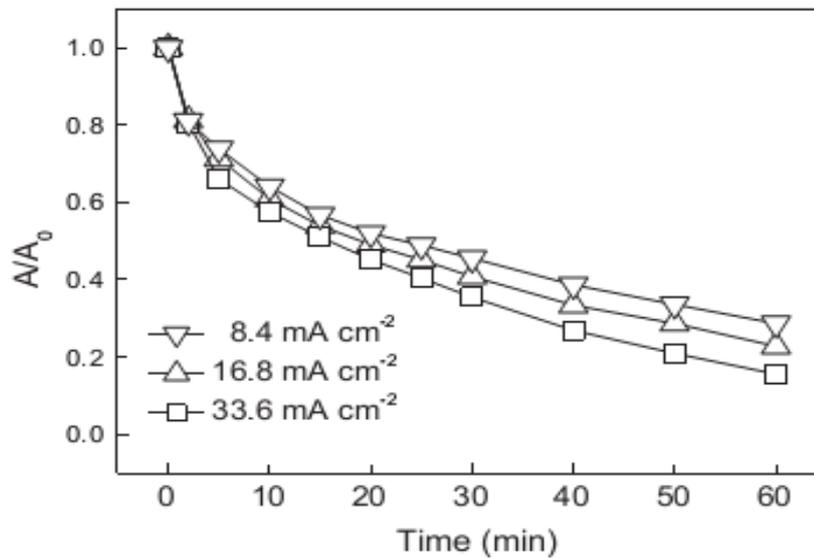


Figure II.10 : Influence de la densité du courant sur la dégradation du colorant orange 7. Conditions [43]: $[AO7]_0 = 0.1M$, $[Na_2SO_4] = 0.1M$, $[Fe^{2+}] = 1mM$ $pH=3$, $[PDS] = 4 mM$ et $T=20^{\circ}C$.

II.5 Limite des systèmes d'épuration biologique

Les procédés d'épuration des eaux usées les plus appropriés sur le plan environnemental, les plus maîtrisés sur le plan technologique et les moins coûteux financièrement, sont sans conteste ceux qui reposent sur une dégradation biologique. Parmi ces techniques, on peut citer:

- les boues activées;
- biofiltration;
- lits bactériens

Leurs faible coût ainsi que leur efficacité vis-à-vis de la dégradation de tous les polluants biodégradables leur ont donné une place prépondérante dans la gestion des eaux usées. Cependant, leurs limites apparaissent lorsque les eaux à traiter contiennent des polluants difficilement biodégradable, récalcitrants et/ou toxiques. Les deux premiers types d'effluents traversent le système subir de traitement et se trouvent dans l'environnement dans leur état initial; par contre

les derniers ont un effet néfaste sur le fonctionnement des stations d'épuration biologique, car ils peuvent inhiber l'activité microbienne ou carrément détruire les microorganismes du système d'épuration.

Les effluents biorécalcitrants nécessitent alors d'autres techniques d'épuration. Parmi les choix basés sur l'oxydation des polluants, plusieurs possibilités s'offrent pour ce type de polluants, telles que l'incinération et les procédés d'oxydation avancées.

II.6 Le couplage de procédés pour le traitement des composés organiques bio-réfractaires

Les traitements physico-chimiques ont un coût élevé comparativement aux traitements biologiques, qui sont actuellement les plus économiques et les plus respectueux de l'environnement. Les coûts de traitement sont d'ailleurs d'autant plus élevés que les temps requis pour une minéralisation complète sont longs. Dans le cas de composés inhibiteurs, le recours à une étape de traitement biologique peut s'avérer être coûteux en raison de la vitesse réduite d'utilisation du substrat et de la forte probabilité de bouleversement du procédé [1]. Dans le cadre du couplage d'un procédé physico-chimique et d'un traitement biologique, le procédé physico-chimique est en général choisi comme prétraitement pour améliorer la biodégradabilité de la solution contenant des composés biorécalcitrants ou bio-inhibiteurs et pour diminuer la toxicité de ces derniers. Le traitement biologique peut faire intervenir des souches pures de microorganismes ou des boues activées.

II.6.1 Synthèse Bibliographique sur la dégradation des molécules récalcitrantes par les procédés électrochimiques couplés au traitement biologique

Durant ces dernières années, divers travaux ont été réalisés sur le traitement des effluents industriels (pharmaceutiques, agricoles, textiles) par couplage du procédé électrochimique au traitement biologique. Une synthèse non exhaustive de l'ensemble des travaux a été présentée dans le tableau II-3.

La majorité des études présentés dans ce tableau (II-3) mettent en évidence un effet positif du couplage des procédés électrochimiques au traitement biologique.

Tableau II-3: Couplage de procédés électrochimique à un traitement biologique

Auteurs	Molécules cible	Concentration	POA	Traitement biologique	Ordre de traitement	efficacité
Yahiaoui et al. [22]	Tétracycline	100 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>70 %
Yahiaoui et al. [24]	Colorant BY28	134 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>90 %
Yahiaoui et al. [23]	Bleu de méthylène	134 mg/L	Oxydation électrochimique (Pb/PbO ₂)	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>90 %
Bascha et al., [44]	Effluents industriels chargés en composés nonbiodégradables	DCO =2000 mg/L	Oxydation Ti/RuO _x -IrO _x -TiO _x	<i>Pseudomonas aeruginosa</i> , <i>Proteus Vulgaris</i>	E-B	Taux Abattement COD>90 %
Grafias <i>et al.</i> , [45]	Effluents d'industrie d'huile d'olive	DCO = 800 mg/L	Oxydation électrochimique DDB	<i>p-s australis</i>	E-B B-E	Taux de dégradation= 77 % Taux de minéralisation = 86 %
Kim <i>et al.</i> , [46]	Effluents d'industrie textile		Oxydation électrochimique (après électrocoagulation)	Biofilm fluidisé (microbes isolés utilisés : <i>Aeromonas salmonicida</i> et <i>Pseudomonas vesicularis</i>)	C-B	Taux de dégradation= 95 % Taux de minéralisation = 95.4 %
Szpyrkovicz <i>et al.</i> , [47]	Effluents de tannerie		Oxydation électrochimique	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>70 %
Ferrag-Siagh et al. [26]	Tétracycline	100 mg/L	électro-Fenton	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>70 %
Ferrag-Siagh et al.[27]	Tylosine	100 mg/L	électro-Fenton	Boues Activées	E-B	Taux Abattement COD>70 %

Chapitre III

Protocoles expérimentaux, Matériels et méthodes d'analyses

III.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'aborder les différents aspects pratiques de notre étude. Dans un premier temps, nous présenterons et décrirons l'installation utilisée, puis nous décrirons la procédure permettant de former le dioxyde de plomb sur les plaques en plomb et les protocoles expérimentaux permettant la dégradation de la tétracycline par le procédé EC/Fe³⁺/PDS suivis du traitement biologique. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la description des méthodes d'analyses utilisées dans cette étude.

III.2 Produits et réactifs

Tous les produits chimiques utilisés dans ce travail expérimental sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau distillée. Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont:

- Tétracycline hydrochloride (C₂₂H₂₄N₂O₈.HCl), Sigma-Aldrich ;
- Acide sulfurique (H₂SO₄) pour ajuster le pH, pureté 98%, Biochem Chemopharma ;
- Peroxydisulfate (Na₂S₂O₈), pureté 99%, Sigma- Aldrich ;
- Sulfate de sodium (Na₂SO₄), pureté 98%, Biochem Chemopharma ;
- Fer (III) sulfate (Fe₂(SO₄)₃, pureté 100%, Biochem Chemopharma;
- Na₂HPO₄. 2 H₂O, pureté 99%, Prolabo ;
- K₂HPO₄, pureté 99,5%, Biochem Chemopharma ;
- Chlorure de calcium CaCl₂, pureté 96 %, Biochem Chemopharma
- Magnesium sulfate heptahydrate (MgSO₄, 7H₂O), pureté 99%, Biochem Chemopharma;
- FeCl₂, 2H₂O, pureté 99%, Biochem Chemopharma ;
- Chlorure d'ammonium (NH₄Cl), pureté 99,8%, Biochem Chemopharma ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH), pureté 98%, Biochem Chemopharma ;
- N-Allylthiourea (C₄H₈N₂S), pureté 98%, Sigma-Aldrich.

III.2.1 Structures et caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline

La structure chimique du composé étudié au cours de cette étude est présentée dans la figure III.1 suivante :

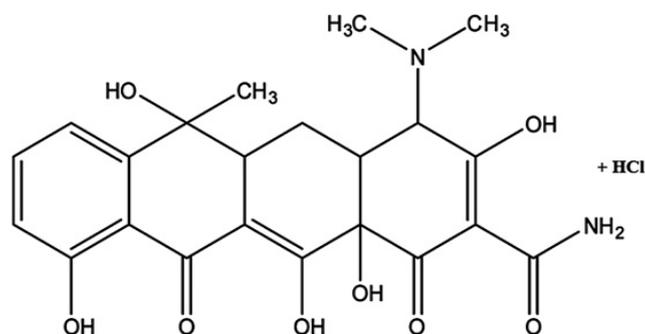


Figure III.1 : Structure chimique de la tétracycline hydrochloride

Les caractéristiques physico-chimiques de la tétracycline hydrochloride sont portées dans le tableau III-1.

Tableau III-1 : Propriétés physico-chimiques du composé cible

Substance active	Pureté (%)	Masse molaire (g mol ⁻¹)	Formule chimique	Solubilité dans l'eau (g L ⁻¹)
Tétracycline hydrochloride	96	480.9	C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₈ .HCl	100

III.3 Matériels relatifs au procédé EC/Fe³⁺/PDS

III.3.1 L'électrolyse

L'électrolyse est réalisée dans une cellule électrochimique thermostatée à un seul compartiment de capacité maximale 600 mL et à deux électrodes. Le dispositif électrochimique, représenté par le schéma de la figure III.2, est constitué :

- d'une électrode de Pb/PbO₂ comme anode (Figure III.2) dont les dimensions sont 50 mm x 40 mm x 1 mm;
- d'une électrode en acier 304 comme cathode dont les dimensions sont 50 mm x 40 mm x 1mm;

- Ces électrodes sont reliées à un générateur de courant (Laboratory DC supply).

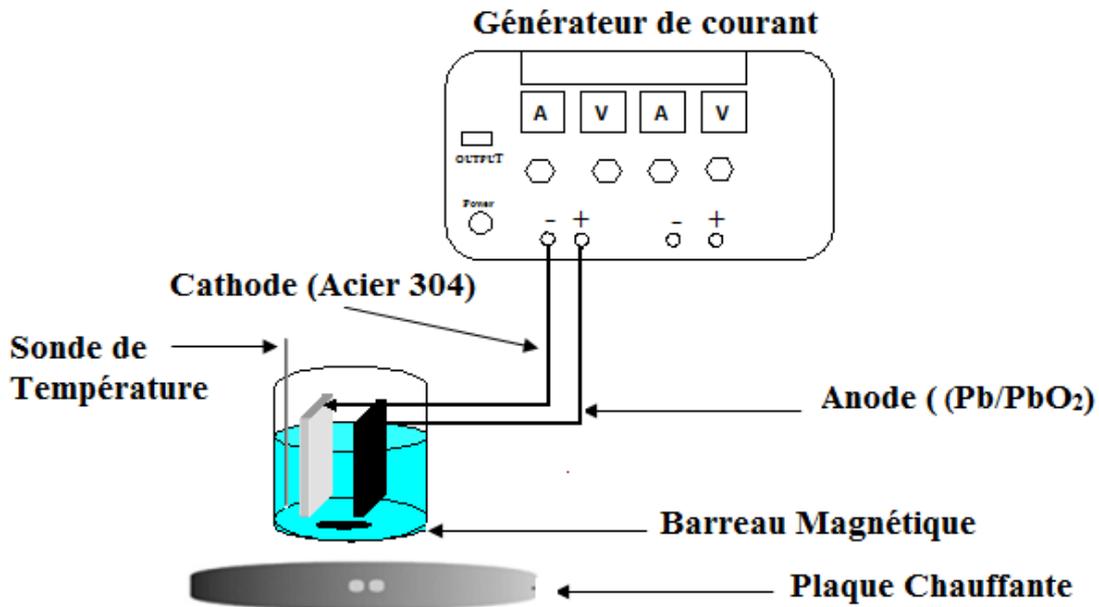


Figure III.2 : Dispositif électrochimique

III.3.2 Préparation des plaques de plomb/dioxyde de plomb

III.3.2.1 Techniques électrochimiques utilisées

L'électrodéposition du dioxyde de plomb (PbO₂) est réalisée par chronopotentiométrie. Cette technique consiste à réaliser une électrolyse à courant constant et à suivre la variation de potentiel de l'électrode de travail en fonction du temps. Le dispositif nécessite trois électrodes, une électrode de référence (ECS), une électrode auxiliaire en platine (grille), une électrode de travail (Pb) et enfin un potentiostat de type PGZ301.

III.3.2.2 Procédure expérimentale

Avant l'anodisation, la surface de l'électrode en plomb a subi successivement un traitement mécanique qui consiste à décaper la surface de la plaque à l'aide d'un papier abrasif et un traitement chimique qui consiste à plonger la plaque pendant 30 min dans un bain d'acide sulfurique 1 M maintenu à une température de 65 °C. L'électrodéposition du dioxyde de plomb (PbO₂) est réalisée à courant imposé (I= 1 A) en plongeant pendant 150 min l'électrode de travail en plomb prétraitée dans une cellule électrochimique de 600 mL contenant une solution d'acide sulfurique 1 M et deux électrodes [1]. La solution électrolytique utilisée est de l'acide sulfurique 1 M. Le dépôt de PbO₂ apparaît dès le début de l'électrolyse et un dégagement de gaz est observé sur les électrodes de travail, auxiliaire. Le dépôt obtenu est noir, régulier, uniforme et poreux.

III.4 Matériels relatifs au traitement biologique

III.4.1 Préparation des Boues activées

Des boues activées provenant d'une station d'épuration locale (Sidi Ali Labhar-Béjaia) des eaux usées sont utilisées dans le cadre du traitement biologique. Avant utilisation, les boues sont lavées à l'eau cinq à six fois puis centrifugées après chaque lavage afin d'éliminer toute source de matière organique et de nutriments autres que celles fournies par la suite durant le traitement biologique. Après le lavage des boues, elles sont prêtes à l'expérimentation et sont alors, remises en suspension dans de l'eau distillée.

III.4.2 Les Conditions de Culture

Les expérimentations sont réalisées en flacons agités de 250 mL contenant 200 mL de la solution à traiter en présence de boues activées à la concentration de 0.5 g.L⁻¹. Des solutions des nutriments et d'oligo-éléments et une source d'azote sont ajoutées au début des expérimentations dans chaque flacon. Les solutions sont laissées à 25 °C durant le temps de l'expérience.

III.4.3 Solutions de Nutriments et Oligoéléments

Dans chaque flacon de boues agitées en présence de la solution à analyser, sont ajoutés 0.50 ml de la solution minérale A et 0.150 ml des solutions B et C décrits sur le tableau III-2.

Tableau. III-2: Solutions de Nutriments

Solutions	Concentration (mg L ⁻¹)	
A	NH ₄ Cl	75
	K ₂ HPO ₄	1.04
	FeCl ₂ , 2H ₂ O	0.013
	Na ₂ HPO ₄ . 2 H ₂ O	1.67
B	CaCl ₂	1.38
C	MgSO ₄ , 7H ₂ O	1.13

III.4.4 Dispositif expérimental

Les cultures, en mode discontinu, sont menées en dupliquant en flacons agités de 250 mL contenant 200 mL de milieu. Les solutions sont sous agitation constante (250 tours.min⁻¹) à une température de 25°C. Durant tout le temps de l'expérience, soit quatre semaines; des prélèvements sont effectués chaque deux jours durant les dix premiers jours de traitement puis seront espacés de 4 jours jusqu'à quatrième semaines.

III.5 Méthodes analytiques

III.5.1 Analyse par l'UV-visible

Les échantillons prélevés au cours de l'électrolyse ont été analysés par spectroscopie UV-visible (type SAFAS 2000 Monaco) à une longueur d'onde 360 nm correspondante au maximum d'absorbance de la tétracycline. L'évolution de la concentration de la solution au cours du traitement est déterminée à l'aide des courbes de calibration construites à partir des étalons, par application de la loi de Beer-Lambert (figures III.3).

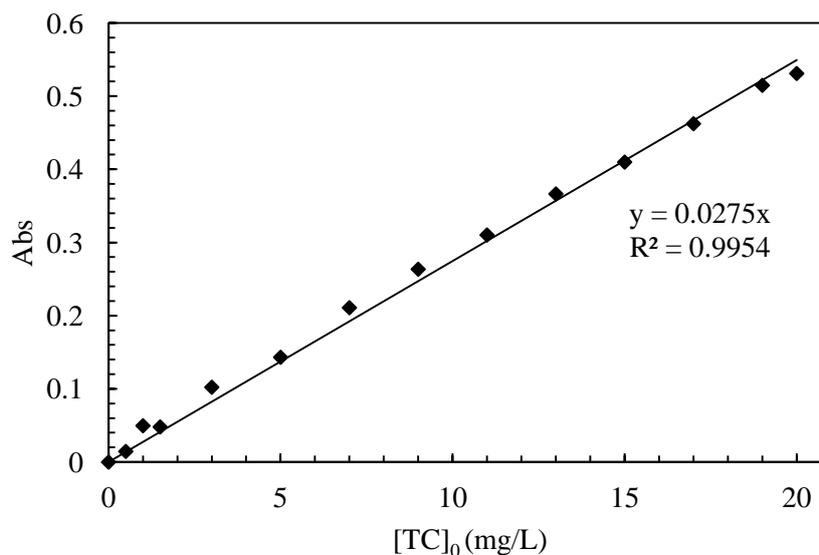


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage pour le dosage de la tétracycline

III.5.2 Mesure de la DCO

La DCO correspond à la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder chimiquement les substances réductrices contenues dans une solution. L'oxydant utilisé est du bichromate de potassium. La demande chimique en oxygène a été suivie par la méthode photométrique grâce à un photomètre NANOCOLOR. La détermination de la DCO se fait essentiellement par oxydation avec le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) dans une solution d'acide sulfurique durant 2h à 148 °C ou bien 30 min à 160°C. Ceci en présence d'ions Ag^+ comme catalyseur d'oxydation et d'ions Hg^{2+} permettant de complexer les ions Chlorures. Dans ces conditions, 95 à 97 % des composés organiques sont oxydés.

III.5.3 Mesure de la DBO₅

La DBO₅ demande biologique en oxygène, peut être mesurée pour suivre l'influence du prétraitement sur la biodégradabilité de l'effluent traité. La mesure de DBO₅ est effectuée par la méthode manométrique OxiTop. La DBO₅ correspond à la quantité d'oxygène consommée à 20°C et dans l'obscurité, dans un flacon fermé contenant un volume déterminé d'air, permettant d'assurer l'oxydation, par voie biologique, des matières organiques présentes dans l'effluent. Généralement, sa mesure dure cinq jours. Cette DBO₅ n'est

normalement représentative que de la pollution organique carbonée biodégradable. La mesure de la DBO_5 par méthode manométrique OxiTop (figure III.4) repose sur la mesure d'une différence de pression dans une bouteille OxiTop. Les micro-organismes consomment de l'oxygène et rejettent du dioxyde de carbone. Comme ce dernier est piégé dans une pastille de soude, il y a création d'une dépression qui est alors mesurée. L'effluent dont la DBO_5 est à analyser est mis dans une bouteille OxiTop. Si nécessaire, des nutriments minéraux sont ajoutés. Ensuite, l'échantillon est inoculé à l'aide d'une boue activée qui a été préalablement lavée. Pour éviter toutes interférences, la nitrification est inhibée par ajout de quelques gouttes (fonction du niveau de DCO) de NTH 600 (N-Allylthiourea $C_4H_8N_2S$). L'analyse est effectuée alors sous agitation contrôlée, dans l'obscurité et à $20^\circ C$, le pH de la solution ayant été préalablement ramené à 7.

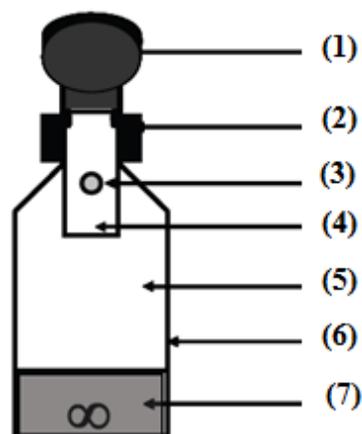


Figure III.4: Bouteille OxiTop pour la détermination de la DBO_5 par mesure manométrique (1: Tête de mesure, 2: Bouchon hermétique, 3: Trou d'échange de gaz, 4: Pastille de NaOH (piège à CO_2), 5: Source de O_2 , 6: Bouteille en verre, 7: Echantillon)

III.5.4 Mesure de la biodégradabilité

Afin de déterminer si les solutions initiales des composés organiques étudiés ainsi que les sous produits formés après le prétraitement EC/ Fe^{3+} /PDS sont biodégradables, le rapport DBO_5/DCO a été déterminé. Ce dernier nous renseigne

sur la possibilité et le rendement de dégradation que l'on peut espérer par un traitement d'oxydation biologique. Si le rapport DBO_5/DCO est supérieur ou égale à 0.4, on peut dire que l'effluent est facilement biodégradable. Un traitement biologique doit être capable d'éliminer l'essentiel de la pollution.

Chapitre IV

Résultats et discussion

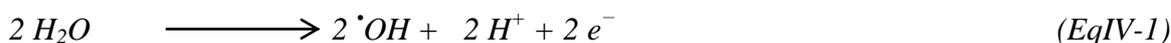
IV.1 Introduction

Le quatrième chapitre de ce mémoire est composé de deux parties dont la première est consacrée à la présentation des résultats liés à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de la dégradation de la tétracycline par le procédé EC/Fe³⁺/PDS; la seconde partie traite de la faisabilité du couplage du procédé EC/Fe³⁺/PDS à un traitement biologique (boues activées).

IV.2 Dégradation de la tétracycline par différents procédés

La dégradation de la tétracycline par différents procédés (PDS, EC et EC/Fe³⁺/PDS) a été réalisée. La figure IV.1 présente les rapports $[TC]_t/[TC]_0$ en fonction du temps pour les différents procédés.

- Pour le cas du PDS seul; ces expériences montrent que la variation du rapport $[TC]_t/[TC]_0$ est négligeable et le taux d'abattement en DCO est nul; ceci est attribué d'une part, au faible pouvoir oxydatif ($E_0 = 2.01$ V) du $S_2O_8^{2-}$ par rapport au $SO_4^{\bullet-}$ [42, 43] et d'autre part, à la non décomposition du $S_2O_8^{2-}$ [42, 43].
- Dans le cas du procédé d'oxydation anodique (EC) seul; l'expérience montre un taux de dégradation de la tétracycline de l'ordre de 43 % (figure IV.1) et un taux d'abattement en DCO de 27 % (tableau IV-1) après une 60 minutes de traitement; cette dégradation est attribuée aux radicaux hydroxyles ($\cdot OH$) générés par l'oxydation de l'eau (Eq. IV-1) [42, 43].



- Les résultats du couplage du procédé électrochimique (EC) au Fe³⁺/ $S_2O_8^{2-}$ pour la dégradation de la tétracycline sont présentés sur la figure IV.1. Il apparaît d'après ces résultats expérimentaux obtenus que le procédé EC/Fe³⁺/ $S_2O_8^{2-}$ conduit à un taux de dégradation de 70 % et à un taux

d'abattement en DCO de 37.40 % après 60 minutes de traitement. Ces résultats confirment l'existence de l'effet synergique entre ces procédés.

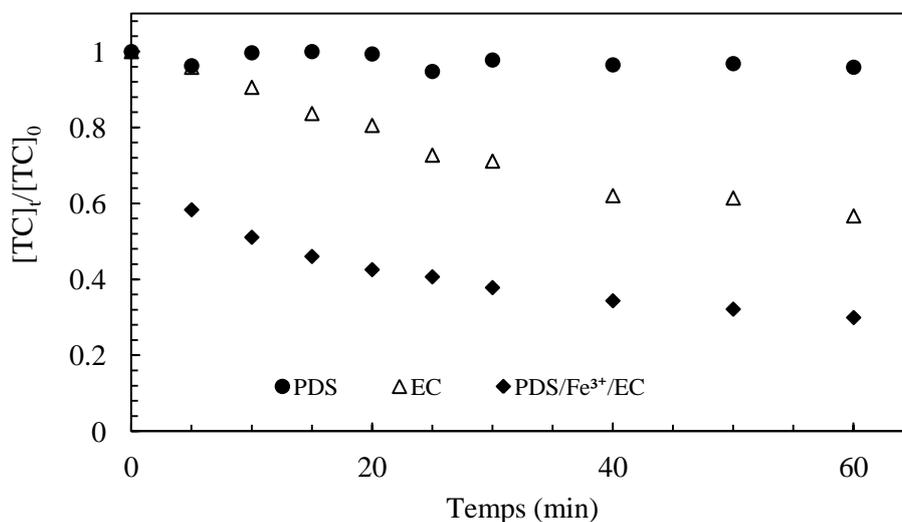


Figure IV.1: Dégradation de la tétracycline avec différents procédés
 Conditions: (●): $[PDS]_0 = 10 \text{ mM}$, $[TC]_0 = 0.21 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$
 (Δ): $[TC]_0 = 0.21 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$
 (◆): $[PDS]_0 = 10 \text{ mM}$, $[TC]_0 = 0.21 \text{ mM}$, $[Fe^{3+}] = 2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4] = 50 \text{ mM}$,
 $pH = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $i = 20 \text{ mA.cm}^{-2}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$

Tableau IV-1: Influence de la nature du procédé sur le taux d'abattement en DCO

Temps (min)	DCO ($\text{mg O}_2 \text{ L}^{-1}$)		Taux d'abattement en DCO (%)
	0	60	
PDS	123	123	00.00
EC	123	89	27.00
EC/Fe ³⁺ /PDS	123	77	37.40

IV.3 Influence des paramètres opératoires sur la dégradation de la tétracycline

IV.3.1 Effet de la densité de courant

Pour mieux cerner l'effet de la densité de courant les manipulations ont été effectuées dans les conditions suivantes : une concentration de 0.21mM en tétracycline, Une concentration de 2mM en ions Fe³⁺, 10mM en PDS, une

concentration initiale de 50mM en Na_2SO_4 , pH égale 3, la température est de 30°C et la vitesse d'agitation est de 360 tr min^{-1} . Les résultats expérimentaux trouvés révèlent que l'augmentation de la densité de courant améliore le taux de dégradation de la tétracycline, comme c'est illustré sur la figure IV.2. En effet, en variant la densité de courant de 1 mA cm^{-2} à 40 mA cm^{-2} le taux de dégradation de la tétracycline passe de 8.50% à 56.57% respectivement au bout de 5 min d'électrolyse. Cela est attribué d'une part au fait qu'une densité de courant appliquée plus élevée, conduit à une production des ions ferreux, selon l'équation (Eq. IV-2), améliorant ainsi la décomposition du PDS pour générer des radicaux sulfate (Eq. IV-3). D'autre part, un courant plus élevé améliore la production de radicaux sulfate via une réaction de transfert des électrons (Eq. IV-4). Le changement de pente ($K_{\text{app}2} < K_{\text{app}1}$) observé à $t = 5 \text{ min}$, pour les courbe obtenue avec des densités de courant de 20 et 40 mA cm^{-2} est probablement dû à la diminution de la concentration en PDS dans la solution [42].

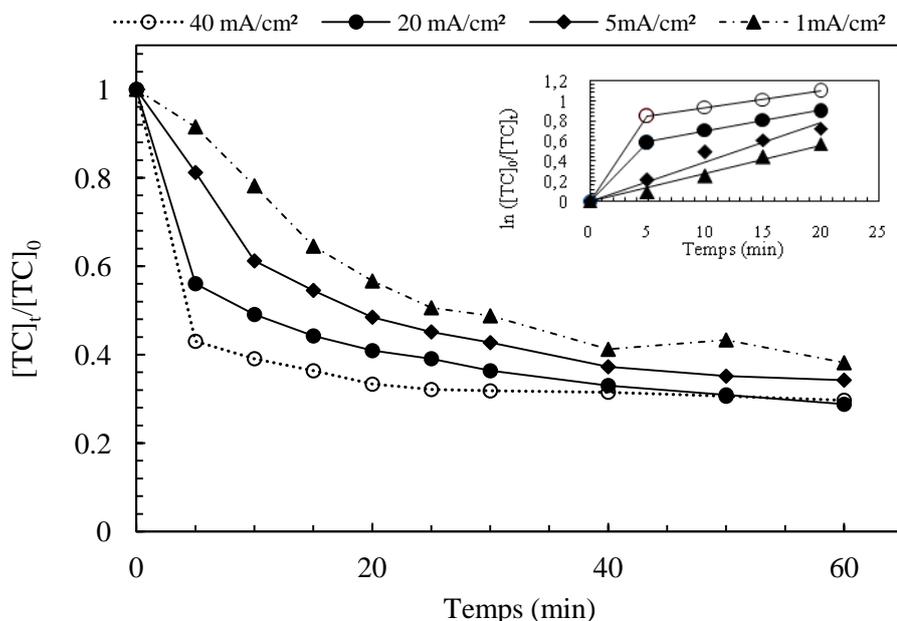
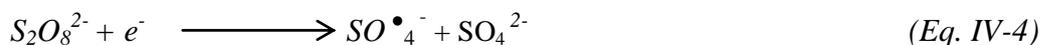
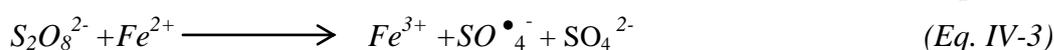


Figure IV.2: Influence de la densité du courant sur le taux de dégradation de TC
 Conditions: $[\text{TC}]_0 = 0.21 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{3+} = 2 \text{ mM}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ mM}$, $\text{PDS} = 10 \text{ mM}$,
 $\text{pH} = 3$, $T = 30^\circ\text{C}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$.

Tableau IV-2: Constantes de vitesse apparentes de la dégradation de TC à différentes densité de courant

	$K_{app1} (\text{min}^{-1})$	$K_{app2} (\text{min}^{-1})$	R^2
$i = 1 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0278	/	0.98
$i = 5 \text{ mA cm}^{-2}$	0.0394	/	0.96
$i = 20 \text{ mA cm}^{-2}$	0.116	0.0210	$R^2_1 = 1$ et $R^2_2 = 0.98$
$i = 40 \text{ mA cm}^{-2}$	0.169	0.0168	$R^2_1 = 1$ et $R^2_2 = 0.99$

IV.3.2 Effet de la concentration initiale en peroxydisulfate (PDS)

La concentration initiale en peroxydisulfate (PDS) joue un rôle principal dans le processus EC/Fe³⁺/PDS, puisque le PDS est la source des radicaux sulfates. La cinétique de dégradation de TC en fonction de la concentration initiale en PDS est présentée dans la figure IV.3. Pour évaluer l'effet de la concentration en PDS, quatre expériences ont été effectuées à 1, 5, 10 et 20 mM, respectivement. Les résultats obtenus montrent d'une part, que la vitesse de dégradation de TC est proportionnelle à la concentration initiale en PDS, lorsque ce dernier passe de 1mM à 10 mM le taux de dégradation de TC passe de 44.55 % à 70.31 % respectivement, durant les 60 minutes de traitement. D'autre part, l'augmentation de la concentration en PDS à 20 mM n'améliore pas l'efficacité de la dégradation de TC; cet effet est probablement dû à la présence de PDS en excès dans la solution qui entraînerait la réaction parasite entre $S_2O_8^{2-}$ et $SO_4^{\bullet-}$ (Eq. IV-5) qui consommerait du PDS [42, 43, 48, 49].



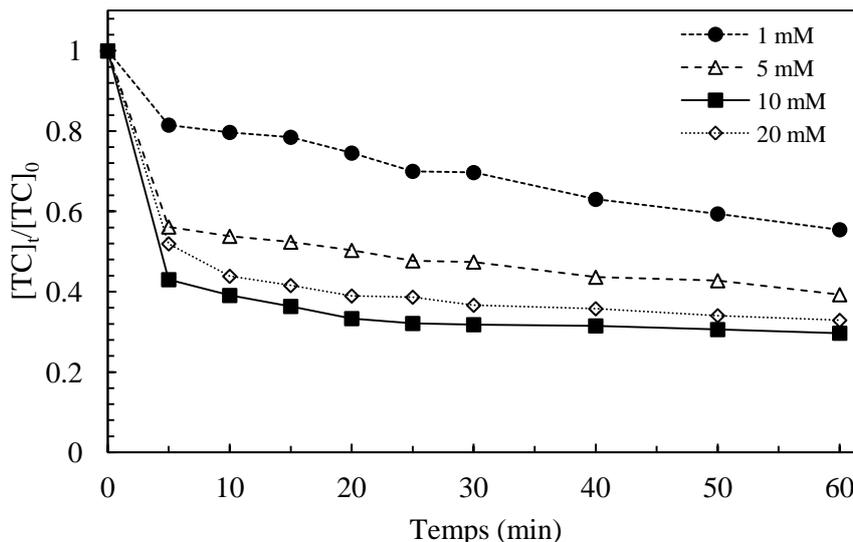


Figure IV.3: Effet de la concentration initiale en PDS sur le taux de dégradation de la tétracycline. Conditions : $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$, $[TC]_0 = 0.21 \text{ mM}$, $Fe^{3+} = 2 \text{ mM}$, $[Na_2SO_4]_0 = 50 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$.

IV.3.3 Effet de la concentration initiale en ions Fe^{3+}

La figure IV.4 compare la dégradation de la tétracycline à différentes concentrations initiales en ions Fe^{3+} . Il apparaît d'après les résultats expérimentaux obtenus sur la figure IV.4 que le taux de dégradation de TC augmente lorsque cette dernière passe de 1 mM à 2 mM les constantes de vitesse apparentes passent de 0.0829 min^{-1} à 0.169 min^{-1} ; respectivement. Cette accélération de la vitesse de dégradation est attribuée à l'augmentation de la quantité en ions Fe^{2+} générés à la surface de la cathode et qui passent dans la solution électrolytique (Eq.IV-2). La diminution de la constante de vitesse apparente lorsque la concentration en ions Fe^{3+} passe à 4 mM confirme qu'une faible quantité en ions Fe^{2+} suffit pour catalyser efficacement la réaction de décomposition du PDS permettant de générer des radicaux sulfates [42, 43] (Eq. IV-3).

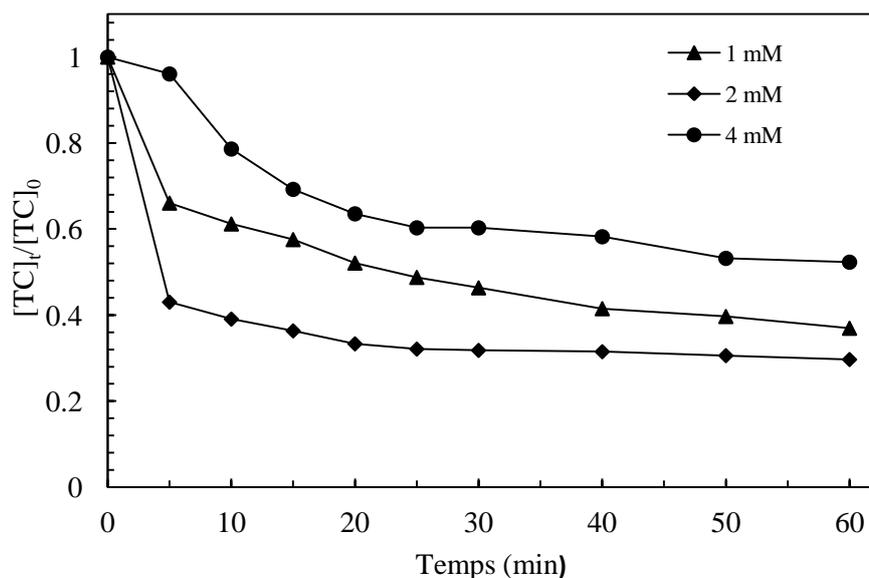


Figure IV.4: Effet de la concentration en Fe^{3+} sur le taux de dégradation de la tétracycline, conditions : $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$, $TC = 0.21 \text{ mM}$, $Na_2SO_4 = 50 \text{ mM}$, $PDS = 10 \text{ mM}$, $pH = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$.

Tableau IV-3: Constantes de vitesse apparentes de la dégradation de TC à différentes concentrations initiales en ions Fe^{3+}

	$K_{app1} (\text{min}^{-1})$	R^2
$Fe^{3+} = 1 \text{ mM}$	0.0829	0.99
$Fe^{3+} = 2 \text{ mM}$	0.1687	0.99
$Fe^{3+} = 4 \text{ mM}$	0.0232	0.94

IV.3.4 Effet de la concentration initiale en tétracycline

Nous avons étudié la cinétique de dégradation de la tétracycline à différentes concentrations initiales dans les conditions optimales signalées dans les paragraphes précédents (densité de courant, concentration initiale en PDS et la concentration initiale en ions Fe^{3+}). Les résultats obtenus sont présentés dans la figure IV.5. Cette dernière, nous permet de constater que l'efficacité de dégradation diminue lorsque la concentration initiale en TC augmente dans la solution traitée. L'augmentation de la concentration de 0.06 mM à 0.21 mM diminue le taux de dégradation de 100 % à 68.50 %. Ce phénomène est attribué à la forte concurrence entre la molécule cible (TC) et les intermédiaires formés lors du traitement par (EC/ Fe^{3+} /PDS) pour la consommation des radicaux sulfates.

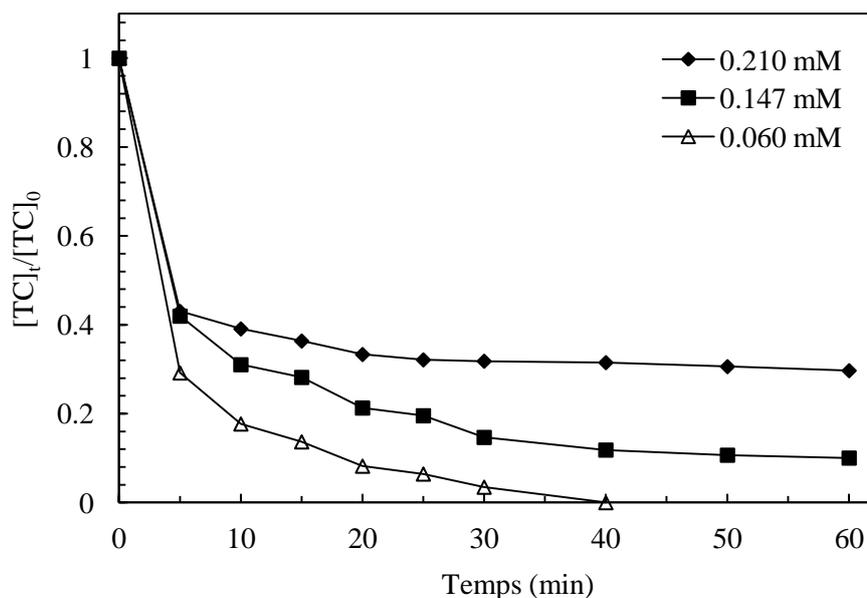


Figure IV.5: Influence de la concentration initiale en TC sur sa dégradation
 Conditions: $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ mM}$, $\text{PDS} = 10 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{3+} = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$,
 $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$.

IV.4 Faisabilité de couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS au traitement biologique (boues activées)

La deuxième partie de ce chapitre traite la faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS à un traitement biologique (boues activées). Avant d'analyser plus en détail la faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe^{3+} /PDS à un traitement biologique, il nous a paru important d'analyser la biodégradabilité d'une solution de la tétracycline traitée par le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS sous les conditions optimales déterminées dans la première partie de cette étude. Ceci permettra en effet de déterminer si le traitement par le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS conduit ou non à la formation de sous-produits biodégradables. Dans le premier cas, le prétraitement par EC/ Fe^{3+} /PDS pourrait se placer en amont d'une station d'épuration dans le second cas, il devrait nécessairement se situer en aval du traitement biologique.

IV.4.1 Effet de la durée de l'électrolyse sur la biodégradabilité

L'influence de la durée d'électrolyse sur la biodégradabilité des sous produits formés durant le prétraitement par le procédé EC/ Fe^{3+} /PDS a été étudié. Les évolutions de la concentration résiduelle en TC, et les valeurs de la DCO de la solution prétraitée sous les conditions

optimales à différents temps d'électrolyse, sont montrées sur la figure VI.6. Nous y avons repris, également, les rapports DBO_5/DCO qui expriment la biodégradabilité de l'effluent prétraité par $\text{EC}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$; car selon certains auteurs [1-3, 22-28] le suivi de ce rapport permet de renseigner sur la biodégradabilité de la solution; il est en effet admis que pour une valeur du rapport supérieur à 0.4 la solution est biodégradable.

D'après les résultats expérimentaux, le taux d'abattement en DCO et le taux de dégradation de la tétracycline augmentent avec l'augmentation de la durée de l'électrolyse; après 6h d'électrolyse le taux de dégradation de la tétracycline et le taux d'abattement en DCO atteignent respectivement 100 % et 83.63 %. Le rapport DBO_5/DCO passe de 0.00 initialement à 0.40, 0.46 et 0.83 après 4h, 5h et 6h d'électrolyse, respectivement. Ce résultat confirme la biodégradabilité des sous produits formés.

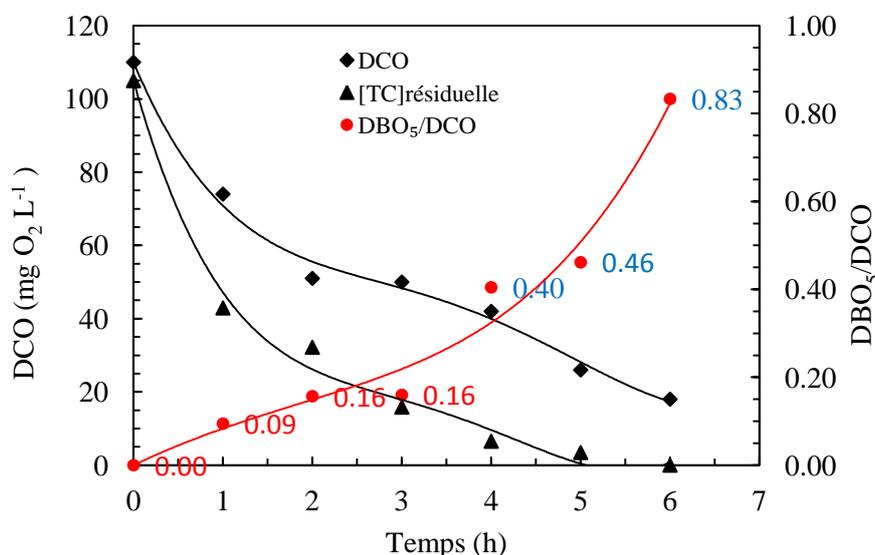


Figure IV.6: Evolution de la biodégradabilité des composés organiques produits lors du prétraitement par le procédé $\text{EC}/\text{Fe}^{3+}/\text{PDS}$ en fonction de la durée de l'électrolyse. Condition: $[\text{TC}] = 0.21 \text{ mM}$, $i = 40 \text{ mA.cm}^{-2}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 = 50 \text{ mM}$, $\text{PDS} = 10 \text{ mM}$, $\text{Fe}^{3+} = 2 \text{ mM}$, $\text{pH} = 3$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ et $\omega = 360 \text{ tr min}^{-1}$

IV.4.2 Traitement biologique

Le traitement biologique est réalisé en mode discontinu, en utilisant des flacons agités contenant 200 mL de la solution à traiter (comme seule source de carbone). Chaque flacon estensemencé par des boues activées à 0.5 g L^{-1} . Un milieu de culture comprenant 0.150 mL des solutions ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ et CaCl_2) et 0.50 mL

des solutions (NH_4Cl , K_2HPO_4 , $\text{FeCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) est ajouté à chaque flacon.

La dégradation de substrat sera suivie par le dosage de la Demande Chimique en Oxygène (DCO).

Le couplage des procédés EC/ Fe^{3+} /PDS et biologique a été réalisé sur des solutions électrolysées durant 4h et 5h (Figure IV-7). Cette étude a permis de constater que :

- Pour la solution de TC prétraitée avec EC/ Fe^{3+} /PDS durant 4h, le prétraitement permet d'augmenter le rapport DBO_5/DCO de 0.00 à 0.40; la combinaison des deux procédés (4h de prétraitement par EC/ Fe^{3+} /PDS et 30 jours de traitement biologique) a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 94.51 %.
- Concernant la solution électrolysée pendant 5h, le prétraitement permet d'augmenter le rapport DBO_5/DCO de 0.00 à 0.46; le couplage des deux procédés (5h de prétraitement par EC/ Fe^{3+} /PDS et 20 jours de traitement biologique) a conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 100 %.

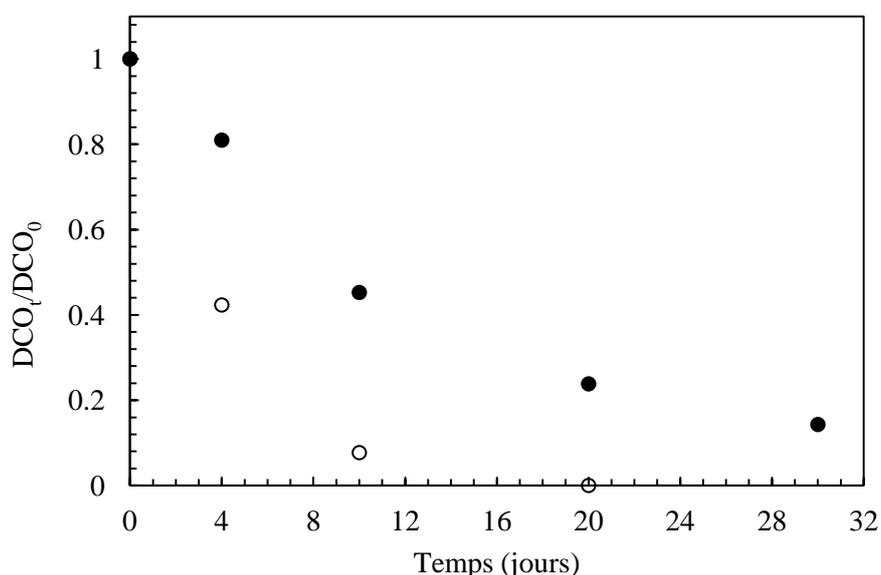


Figure IV.7: Evolution de $[\text{DCO}]_t/[\text{DCO}]_0$ en fonction du temps des solutions électrolysées durant (•) 4h et (○) 5h lors du traitement biologique par boues activées.

Conclusion

Le travail entrepris dans ce mémoire avait un double objectif puisqu'il concerne l'étude cinétique d'une part, et d'autre part, la faisabilité du couplage du procédé EC/ Fe³⁺/ PDS au traitement biologique (boues activées).

Les résultats présentés dans ce mémoire concernant l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique de dégradation de la tétracycline par le procédé EC/ Fe³⁺/ PDS nous ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- Les résultats expérimentaux trouvés révèlent que l'augmentation de la densité de courant d'une part, améliore le taux de dégradation de la tétracycline, et d'autre part, réduit la concentration en PDS dans la solution;
- Le meilleur rendement de dégradation de la tétracycline est obtenu avec une concentration initiale en PDS = 10 mM;
- Une faible quantité en ions Fe²⁺ (2 mM) suffit pour catalyser efficacement la réaction de décomposition du PDS pour générer des radicaux sulfates;
- l'augmentation de la concentration initiale en TC est inversement proportionnelle à sa vitesse de dégradation. Ce phénomène est attribué à la forte concurrence entre la molécule cible (TC) et les intermédiaires formés lors du traitement par (EC/Fe³⁺/PDS) pour la consommation des radicaux sulfates.

Les résultats de la deuxième partie de cette étude relatifs à la faisabilité du couplage de EC/ Fe³⁺/ PDS au traitement biologique (boues activées) ont révélé que:

- Le prétraitement de la tétracycline par le procédé EC/Fe³⁺/ PDS permet d'augmenter le rapport DBO₅/DCO de 0.00 à 0.83 après 6h d'électrolyse. Ce qui signifie que les sous produits formés après électrolyse sont biodégradables. Par conséquent, le couplage de ce procédé au traitement biologique (boues activées) est fortement recommandé pour la dégradation de la tétracycline. En effet, la combinaison des deux procédés révèle que:
 - 4h d'électrolyse suivi de 30 jours de traitement biologique conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 94.51 %;
 - 5h d'électrolyse suivi de 20 jours de traitement biologique conduit à un taux d'abattement en DCO de 100 %.

En guise de perspectives, il serait intéressant d'identifier les intermédiaires et de dégager les mécanismes de dégradation de la tétracycline.

Références bibliographiques

- [1] Yahiaoui, I. 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.
- [2] Belkheiri D. Couplage d'un procédé électrochimique – traitement biologique pour la dégradation de la pollution par les antibiotiques. Application à la tétracycline et à la tylosine, Thèse de Doctorat, Université Houari Boumediene-Alger, Algérie 2013.
- [3] Yahiat, S. Traitement des perturbateurs endocriniens par un procédé intégré : Photocatalyse-Biodégradation. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2010.
- [4] Heberer, T., 2002. Occurrence, Fate, and Removal of Pharmaceutical Residues in the Aquatic Environment: A Review of Recent Research Data. *Toxicol. Lett.*, 131, 5–17.
- [5] Halling-Sorensen, B., Lykkeberg, A., Ingerslev, F., Blackwell, P., Tjornelund, J., 2003. Characterization of the Abiotic Degradation Pathways of Oxytetracyclines in Soil Interstitial Water Using LC-MSMS. *Chemosphere*, 50, 1331–1342.
- [6] Kümmerer K., 2001. Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources - a review. *Chemosphere*, 45, 957-969.
- [7] Froehner, K., Backhaus, T., Grimm, L.H. 2000. Bioassays with *Vibrio fischeri* for the assessment of delayed toxicity. *Chemosphere*, 40, 821–828.
- [8] Kümmerer K., 2009 b. The presence of pharmaceuticals in the environment due to human use - present knowledge and future challenges. *J. Environmental Management* 90 (8), 2354-2366.
- [9] Kümmerer K., 2009a. Antibiotics in the aquatic environment -A review - Part I. *Chemosphere*, 75, 417–434.
- [10] Abdelkrim, I., Ait Saada. L. Étude cinétique et modélisation par les plans d'expériences du procédé d'oxydation électrochimique directe de la tylosine sur une électrode en feutre de carbone » Mémoire Master 2, Université de Béjaia , Algérie 2013.
- [11] Prado, N. Gestion globale du lisier frais par bioréacteur a membranes immergées - impact et devenir des antibiotiques vétérinaires au sein du réacteur. Thèse de Doctorat, Université de Rennes 1, 2008.
- [12] Carlsson, C., Johansson, A.K., Alvan, G., Bergman, K., Kuhler, T. 2006. Are pharmaceuticals potent environmental pollutants? Part I: Environmental risk

- assessments of selected active pharmaceutical ingredients . *Sci. Total Environ.*, 364, 67– 87.
- [13] Webb, S. 2001. A data bases perspective on the environmental risk assessment of human pharmaceuticals. *Aquatic risk characterization*. In: Kummerer, K. (Ed.), first edition, *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate, effects and risks*, Springer-Verlag, Berlin, p. 205-219.
- [14] Backhaus, T. , Grimme, L. H. 1999. The toxicity of antibiotic agents to the luminescent bacterium *Vibrio fischeri*. *Chemosphere*, vol. 38, no 14, p. 3291-3301.
- [15] Halling-Sorensen, B., Nors nielsen, S., Lanzky, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C. , Jorgensen, S. E. 1998. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment - A review. *Chemosphere*, 36, 357-393.
- [16] Pamonti, F., Netting, A.G. , Calamar, D. I., Neilan, B. A. 2004. Effects of erythromycin, tetracycline and ibuprofen on the growth of *Synechocystis* sp. and *Lemna minor*. *Aquatic Toxicology*, vol. 67, no 3, p. 387-396.
- [17] Thiele-Bruhn, S. 2003. Pharmaceutical antibiotic compounds in soils - a review. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, vol. 166, no 2, p. 145-167.
- [18] Wollenberger, L., Halling-Sorensen, B., Kusk, K. O. 2000. Acute and chronic toxicity of veterinary antibiotics to *Daphnia magna*. *Chemosphere*, vol. 40, no 7, p. 723- 730.
- [19] Oturan, A.M., Brillas, E. 2007. Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochimica Acta*, 25, 1-18.
- [20] Guivarch, E., Oturan, N., A.M. Oturan, A.M. 2003. Removal of organophosphorus pesticides from water by electrogenerated Fenton's reagent. *Environ. Chem. Lett.*, 1, 165-168.
- [21] Panizza, M., Cerisola, G. 2009. Electro-Fenton degradation of synthetic dyes. *water Res.*, 43, 339-344.
- [22] Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade,F., Amrane, A. Removal of tetracycline hydrochloride from water based on direct anodic oxidation (Pb/PbO₂ electrode) coupled to activated sludge culture. *Chem. Eng. J.* 221 (2013) 418–425.
- [23] Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Madi, K., Benmehdi, N., Fourcade,F., Amrane, A. Electrochemistry Pre-Treatment Combined with Biological Treatment for the Degradation of Methylene Blue dye: Pb/PbO₂ electrode and Modeling-optimization through Central Composite Design. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 52 (2013) 14743–14751.

- [24] Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., Amrane, A., 2014. Combination of an Electrochemical Pre-Treatment with a Biological oxidation for the Mineralization of Nonbiodegradable Organic Dyes: Basic Yellow 28 Dye. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 33, 1 160-169.
- [25] Yahiaoui, I., Aissani-Benissad, F., Fourcade, F., Amrane, A. 2012. Response surface methodology for the optimization of the electrochemical degradation of phenol on Pb/PbO₂ electrode, *Environmental Progress & Sustainable Energy*, 31, 4 (2012) 515-523.
- [26] Ferrag-Siagh, F., Fourcade, F., Soutrel, I., Aït-Amar, H., Djelala, H., Amrane, A. 2013. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton pretreatment and a biological process. *J. Chem Technol Biotechnol.* 88, 1380-86.
- [27] Ferrag-Siagh, F., Fourcade, F., Soutrel, I., Aït-Amar, H., Djelala, H., Amrane, A. 2014. Electro-Fenton pretreatment for the improvement of tylosin biodegradability. *Environ Sci Pollut Res.* DOI 10.1007/s11356-014-2771-5.
- [28] Mansour, D., Fourcade, F., Bellakhal, N., Dachraoui, M., Hauchard, D., Amrane, A. 2012. Biodegradability Improvement of Sulfamethazine Solutions by Means of an electro-Fenton Process, *Water Air Soil Pollut.* 223; 2023-34.
- [29] Özcan, A., Oturan, M. A., Oturan, N., Sahin, Y. 2009. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *J. Hazard. Mater.* 163, 1213-1220.
- [30] Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A. 2009. Electro-Fenton removal of the cationic dye Basic Blue 3 by using carbon felt cathode. *J. Environ.l Eng. Manag.* 19, 267-275.
- [31] Özcan, A., Sahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A. 2008. Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *J. Hazard. Mater.* 153, 718-727.
- [32] Özcan, A., Sahin, Y., Oturan, M. A. 2008. Removal of protham from water by using electro-Fenton technology: Kinetics and mechanism. *Chemosphere*, 73, 737-744.
- [33] Özcan, A., Oturan, N., Sahin, Y., Oturan, M. A. 2010. Electro-Fenton treatment of aqueous Clopyralid solutions . *Intern. J. Environ. Anal. Chem.*
- [34] Antonioua, M.G., de la Cruzb, A.A., Dionysiou, D.D. 2010. Degradation of microcystin-LR using sulfate radicals generated through photolysis, thermolysis and e-transfer mechanisms, *Appl. Catal. B: Environ.* 96, 290-298.

- [35] Mora, V.C., Rosso, J.A., Roux, G.C.L., Mártire, D.O., Gonzalez, M.C. 2009. Thermally activated peroxydisulfate in the presence of additives: a clean method for the degradation of pollutants, *Chemosphere*. 75 1405–1409.
- [36] Huang, K.C., Zhao, Z.Q., Hoag, G.E., Dahmani, A., Block, P.A. 2005. Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation, *Chemosphere*. 61, 551–560.
- [37] Shukla, P.R., Wang, S.B., Ang, H.M., Tadó, M.O. 2010. Photocatalytic oxidation of phenolic compounds using zinc oxide and sulphate radicals under artificial solar light, *Sep. Purif. Technol.* 70, 338–344.
- [38] Chan, T.W., Graham, N.J.D., Chu, W. 2011, Degradation of iopromide by combined UVirradiation and peroxydisulfate, *J. Hazard. Mater.* 181, 508–513.
- [39] Lin, Y.T., Liang, C.J., Chen, J.H., Feasibility study of ultraviolet activated persulfate oxidation of phenol, *Chemosphere*. 82, 1168–1172.
- [40] Anipsitakis G.P., Dionysiou, D.D. 2004. Transition metal/UV-based advanced oxidation technologies for water decontamination, *Appl. Catal. B: Environ.* 54, 155–163.
- [41] Zhao, J.Y., Zhang, Y.B., Quan, X., Chen, S. 2010. Enhanced oxidation of 4-chlorophenol using sulfate radicals generated from zero-valent iron and peroxydisulfate at ambient temperature, *Sep. Purif. Technol.* 71, 302–307.
- [42] Heng, L., Wu, J., Zhang, H. 2013. Degradation of bisphenol A in aqueous solution by a novel electro/Fe³⁺/peroxydisulfate process. *Sep. Purif. Technol.* 117, 18–23.
- [43] Wu, J., Zhang, H., Qiu, J. 2012. Degradation of Acid Orange 7 in aqueous solution by a novel electro/Fe²⁺/peroxydisulfate process. *J. Hazard. Mater.* 216, 138–145.
- [44] Basha, C.A., Chithra, E., Sripriyalakshmi, N.K. 2009. Electro-degradation and biological oxidation of non-biodegradable organic contaminants. *Chem. Eng. J.*, 149, 25-34.
- [45] Grafias, P., Xekoukoulotakis, N.P., Mantzavinos, D., Diamadopoulos, E. 2010. Pilot treatment of olive pomace leachate by vertical-flow constructed wetland and electrochemical oxidation: An efficient hybrid process. *Wat. Res.*, 44, 2773–2780.
- [46] Kim, T.H., Park, C., Lee, J., Shin, E.B., Kim, S. 2002. Pilot scale treatment of textile wastewater by combined process (fluidized biofilm process–chemical coagulation–electrochemical oxidation. *Water Res*, 36, 3979–3988.
- [47] L, Szpyrkovicz, L., Kaul, S.N., Neti, R.N., Satyanarayan, S. 2005. Influence of anode material on electrochemical oxidation for the treatment of tannery wastewater. *Water Res.*, 39, 1601–1613

- [48] Liang, C.J., Wang, Z.S., Bruell, C.J. 2007. Influence of pH on persulfate oxidation of TCE at ambient temperatures, *Chemosphere*, 66, 106–113.
- [49] Hou, L.W., Zhang, H., Xue, X.F. 2012. Ultrasound enhanced heterogeneous activation of peroxydisulfate by magnetite catalyst for the degradation of tetracycline in water, *Sep. Purif. Technol.*, 84, 147–152.

Fiche de données de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

1 Identification de la substance/du mélange et de la société/l'entreprise

· **Identificateur de produit**

· **Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate**

· **Code du produit: RTC-PHR-1041**

· **No CAS:**

64-75-5

· **Numéro CE:**

200-593-8

· **Utilisations identifiées pertinentes de la substance ou du mélange et utilisations déconseillées**

Pas d'autres informations importantes disponibles.

· **Emploi de la substance / de la préparation**

Analyse spécifique

Uniquement pour les spécialistes du domaine recherche et analyse

· **Producteur/fournisseur:**

LGC Standards SARL

6, Rue Alfred Kastler

B.P. 83076

67123 Molsheim Cedex

FRANCE

Tel : +33 (0) 3 88 04 82 82

Fax : +33 (0) 3 88 04 82 90

eMail : fr@lgcstandards.com

Web : www.lgcstandards.com

· **Service chargé des renseignements:**

Product safety department

eMail : sds-request@lgcstandards.com

· **Numéro d'appel d'urgence:** +33 (0) 3.88.04.82.82 (8.00 - 17.30)

2 Identification des dangers

· **Classification de la substance ou du mélange**

· **Classification selon le règlement (CE) n° 1272/2008**



GHS08 danger pour la santé

Repr. 1A H360-H362 Peut nuire à la fertilité ou au fœtus. Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.



GHS07

Skin Irrit. 2 H315

Provoque une irritation cutanée.

Eye Irrit. 2 H319

Provoque une sévère irritation des yeux.

STOT SE 3 H335

Peut irriter les voies respiratoires.

· **Classification selon la directive 67/548/CEE ou directive 1999/45/CE**



T; Toxique

R61: Risque pendant la grossesse d'effets néfastes pour l'enfant.



Xi; Irritant

R36/37/38: Irritant pour les yeux, les voies respiratoires et la peau.

R64: Risque possible pour les bébés nourris au lait maternel.

· **Indications particulières concernant les dangers pour l'homme et l'environnement:** Néant.

· **Éléments d'étiquetage**

· **Étiquetage selon le règlement (CE) n° 1272/2008**

La substance est classifiée et étiquetée selon le règlement CLP.

(suite page 2)

Fiche de données de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

(suite de la page 1)

· **Pictogrammes de danger**



GHS07 GHS08

· **Mention d'avertissement** Danger

· **Mentions de danger**

H315 Provoque une irritation cutanée.

H319 Provoque une sévère irritation des yeux.

H360-H362 Peut nuire à la fertilité ou au fœtus. Peut être nocif pour les bébés nourris au lait maternel.

H335 Peut irriter les voies respiratoires.

· **Conseils de prudence**

P263 Éviter tout contact avec la substance au cours de la grossesse/pendant l'allaitement.

P260 Ne pas respirer les poussières/fumées/gaz/brouillards/vapeurs/aérosols.

P305+P351+P338 **EN CAS DE CONTACT AVEC LES YEUX:** rincer avec précaution à l'eau pendant plusieurs minutes. Enlever les lentilles de contact si la victime en porte et si elles peuvent être facilement enlevées. Continuer à rincer.

P321 Traitement spécifique (voir sur cette étiquette).

P405 Garder sous clef.

P501 Éliminer le contenu/récipient conformément à la réglementation locale/régionale/nationale/internationale.

· **Indications complémentaires:**

Réservé aux utilisateurs professionnels.

· **Autres dangers**

· **Résultats des évaluations PBT et vPvB**

· **PBT:** Non applicable.

· **vPvB:** Non applicable.

3 Composition/informations sur les composants

· **Caractérisation chimique: Substances**

· **No CAS Désignation**

64-75-5 tétracycline, chlorhydrate

· **Code(s) d'identification** -

· **Numéro CE:** 200-593-8

· **RTECS:** Q19100000

4 Premiers secours

· **Description des premiers secours**

· **Après inhalation:** En cas d'inconscience, coucher et transporter la personne en position latérale stable.

· **Après contact avec la peau:**

Laver immédiatement à l'eau et au savon et bien rincer.

En cas d'irritation persistante de la peau, consulter un médecin.

· **Après contact avec les yeux:**

Rincer les yeux, pendant plusieurs minutes, sous l'eau courante en écartant bien les paupières. Si les troubles persistent, consulter un médecin.

· **Après ingestion:**

Rincer la bouche. Ne pas faire vomir.

Si les troubles persistent, consulter un médecin.

· **Indications destinées au médecin:**

· **Principaux symptômes et effets, aigus et différés** Pas d'autres informations importantes disponibles.

(suite page 3)

Fiche de données de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

(suite de la page 2)

- **Indication des éventuels soins médicaux immédiats et traitements particuliers nécessaires**
Pas d'autres informations importantes disponibles.

5 Mesures de lutte contre l'incendie

- **Moyens d'extinction**
- **Moyens d'extinction:**
CO₂, poudre d'extinction ou eau pulvérisée. Combattre les foyers importants avec de l'eau pulvérisée ou de la mousse résistant à l'alcool.
- **Dangers particuliers résultant de la substance ou du mélange**
Possibilité de formation de gaz toxiques en cas d'échauffement ou d'incendie.
- **Conseils aux pompiers**
- **Équipement spécial de sécurité:** Porter un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant.

6 Mesures à prendre en cas de dispersion accidentelle

- **Précautions individuelles, équipement de protection et procédures d'urgence**
Eviter la formation de poussière.
- **Précautions pour la protection de l'environnement:**
Ne pas rejeter dans les canalisations, dans les eaux de surface et dans les nappes d'eau souterraines.
- **Méthodes et matériel de confinement et de nettoyage:**
Evacuer les matériaux contaminés en tant que déchets conformément au point 13.
Assurer une aération suffisante.
- **Référence à d'autres sections**
Afin d'obtenir des informations pour une manipulation sûre, consulter le chapitre 7.
Afin d'obtenir des informations sur les équipements de protection personnels, consulter le chapitre 8.
Afin d'obtenir des informations sur l'élimination, consulter le chapitre 13.

7 Manipulation et stockage

- **Manipulation:**
- **Précautions à prendre pour une manipulation sans danger**
Conserver au frais et au sec dans des fûts très bien fermés.
- **Préventions des incendies et des explosions:** Le produit n'est pas inflammable.
- **Conditions d'un stockage sûr, y compris d'éventuelles incompatibilités**
- **Stockage:**
- **Exigences concernant les lieux et conteneurs de stockage:**
Stocker dans un endroit frais.
Veuillez vous reporter au certificat du producteur pour les conditions de stockage spécifiques et les températures d'expédition.
Ne conserver que dans le fût d'origine.
Conserver le récipient dans un endroit bien ventilé. Tenir à l'écart de toute source d'ignition et de chaleur.
- **Indications concernant le stockage commun:** Ne pas stocker avec les aliments.
- **Autres indications sur les conditions de stockage:** Tenir les emballages hermétiquement fermés.
- **Utilisation(s) finale(s) particulière(s)** Pas d'autres informations importantes disponibles.

8 Contrôles de l'exposition/protection individuelle

- **Indications complémentaires pour l'agencement des installations techniques:**
Sans autre indication, voir point 7.

(suite page 4)

Fiche de données de sécurité
selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

(suite de la page 3)

- **Paramètres de contrôle**
- **Composants présentant des valeurs-seuil à surveiller par poste de travail:** Néant
- **Remarques supplémentaires:**
Le présent document s'appuie sur les listes en vigueur au moment de son élaboration.
- **Contrôles de l'exposition**
- **Équipement de protection individuel:**
- **Mesures générales de protection et d'hygiène:**
Tenir à l'écart des produits alimentaires, des boissons et de la nourriture pour animaux.
Retirer immédiatement les vêtements souillés ou humectés.
Se laver les mains avant les pauses et en fin de travail.
Éviter tout contact avec les yeux et avec la peau.
- **Protection respiratoire:**
En cas d'exposition faible ou de courte durée, utiliser un filtre respiratoire; en cas d'exposition intense ou durable, utiliser un appareil de respiration indépendant de l'air ambiant.
- **Protection des mains:**



Gants de protection

Le matériau des gants doit être imperméable et résistant au produit / à la substance / à la préparation.
À cause du manque de tests, aucune recommandation pour un matériau de gants pour le produit / la préparation / le mélange de produits chimiques ne peut être donnée.

Choix du matériau des gants en fonction des temps de pénétration, du taux de perméabilité et de la dégradation.

- **Matériau des gants**
Le choix de gants appropriés ne dépend pas seulement du matériau, mais également d'autres critères de qualité qui peuvent varier d'un fabricant à l'autre.
- **Temps de pénétration du matériau des gants**
Le temps de pénétration exact est à déterminer par le fabricant des gants de protection et à respecter.
- **Protection des yeux:**



Lunettes de protection hermétiques

9 Propriétés physiques et chimiques

· **Informations sur les propriétés physiques et chimiques essentielles**

· **Indications générales**

· **Aspect:**

Forme: Solide

Couleur: Jaune

· **Odeur:** Inodore

· **Seuil olfactif:** Non déterminé.

· **valeur du pH:** Non applicable.

· **Changement d'état**

Point de fusion: 220-223 °C

Point d'ébullition: Non déterminé.

· **Point d'éclair** Non applicable.

(suite page 5)

Fiche de données de sécurité
selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

(suite de la page 4)

· Inflammabilité (solide, gazeux):	Non déterminé.
· Température d'inflammation:	
Température de décomposition:	Non déterminé.
· Auto-inflammation:	Non déterminé.
· Danger d'explosion:	Non déterminé.
· Limites d'explosion:	
Inférieure:	Non déterminé.
Supérieure:	Non déterminé.
· Pression de vapeur:	Non applicable.
· Densité:	Non déterminée.
· Densité relative	Non déterminé.
· Densité de vapeur.	Non applicable.
· Vitesse d'évaporation	Non applicable.
· Solubilité dans/miscibilité avec l'eau:	Non déterminé.
· Coefficient de partage (n-octanol/eau):	Non déterminé.
· Viscosité:	
Dynamique:	Non applicable.
Cinématique:	Non applicable.
· Autres informations	Pas d'autres informations importantes disponibles.

10 Stabilité et réactivité

- **Réactivité** Stable dans les conditions normales.
- **Stabilité chimique** Stable dans les conditions normales.
- **Décomposition thermique/conditions à éviter:**
Possibilité de formation de gaz toxiques en cas d'échauffement ou d'incendie.
- **Possibilité de réactions dangereuses** Aucune réaction dangereuse connue.
- **Conditions à éviter**
Lumières.
Humidité.
Chaleur.
- **Matières incompatibles:** Oxydants forts.
- **Produits de décomposition dangereux:**
Possibilité de formation de gaz toxiques en cas d'échauffement ou d'incendie.

11 Informations toxicologiques

- **Informations sur les effets toxicologiques**
 - **Toxicité aiguë:**
- | |
|--|
| · Valeurs LD/LC50 déterminantes pour la classification: |
| Oral LD50 6443 mg/kg (rat) |
- **Effet primaire d'irritation:**
 - **de la peau:** Irrite la peau et les muqueuses.
 - **des yeux:** Effet d'irritation.
 - **Sensibilisation:** Aucun effet de sensibilisation connu.

(suite page 6)

Fiche de données de sécurité
selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

· **Effets CMR (cancérogène, mutagène et toxique pour la reproduction)**
Repr. 1A

(suite de la page 5)

12 Informations écologiques

· **Toxicité**

· **Toxicité aquatique:**

LC50/96 h 220 mg/l (fish)

· **Persistence et dégradabilité** Pas d'autres informations importantes disponibles.

· **Comportement dans les compartiments de l'environnement:**

· **Potentiel de bioaccumulation** Pas d'autres informations importantes disponibles.

· **Mobilité dans le sol** Pas d'autres informations importantes disponibles.

· **Autres indications écologiques:**

· **Indications générales:**

Catégorie de pollution des eaux 1 (D) (Classification propre): peu polluant

Ne pas laisser le produit, non dilué ou en grande quantité, pénétrer la nappe phréatique, les eaux ou les canalisations.

· **Résultats des évaluations PBT et VPVB**

· **PBT:** Non applicable.

· **vPvB:** Non applicable.

· **Autres effets néfastes** Pas d'autres informations importantes disponibles.

13 Considérations relatives à l'élimination

· **Méthodes de traitement des déchets**

· **Recommandation:**

Ne doit pas être évacué avec les ordures ménagères. Ne pas laisser pénétrer dans les égouts.

· **Catalogue européen des déchets**

Le code de déchets selon le catalogue européen des déchets dépend de la source ou du processus de production.

· **Emballages non nettoyés:**

· **Recommandation:** Evacuation conformément aux prescriptions légales.

14 Informations relatives au transport

· **No ONU**

· **ADR, ADN, IMDG, IATA**

non applicable

· **ADR, ADN, IMDG, IATA**

non applicable

· **Classe(s) de danger pour le transport**

· **ADR, ADN, IMDG, IATA**

· **Classe**

non applicable

· **Groupe d'emballage**

· **ADR, IMDG, IATA**

non applicable

· **Dangers pour l'environnement:**

· **Marine Pollutant:**

Non

· **Précautions particulières à prendre par l'utilisateur** Non applicable.

(suite page 7)

Fiche de données de sécurité selon 1907/2006/CE, Article 31

Date d'impression : 13.08.2013

Numéro de version 2

Révision: 13.08.2013

Nom du produit: tétracycline, chlorhydrate

(suite de la page 6)

- **Transport en vrac conformément à l'annexe II de la convention Marpol 73/78 et au recueil IBC** Non applicable.
- **"Règlement type" de l'ONU:** -

15 Informations réglementaires

- **Évaluation de la sécurité chimique:** Une évaluation de la sécurité chimique n'a pas été réalisée.

16 Autres informations

Les indications contenues dans cette fiche de données de sécurité sont fondées sur l'état actuel de nos connaissances. L'utilisateur doit veiller à la conformité de ces informations en fonction de son utilisation propre, s'assurer de son adéquation par rapport à la réglementation en vigueur et doit tenir compte d'éventuels autres éléments de sécurité lors de la manipulation et/ou du stockage. Les informations contenues dans cette fiche de sécurité ne constituent pas une garantie quant aux propriétés du produit et devront être utilisées comme un guide.

LGC n'apporte aucune garantie sur l'exactitude des informations qui ne prétendent pas être exhaustives. LGC ne pourra être tenu responsable des dommages résultant de l'utilisation ou de tout contact avec le produit.

· **Acronymes et abréviations:**

RID: Règlement international concernant le transport des marchandises dangereuses par chemin de fer

ICAO: International Civil Aviation Organization

ADR: Accord européen sur le transport des marchandises dangereuses par Route

IMDG: International Maritime Code for Dangerous Goods

IATA: International Air Transport Association

GHS: Globally Harmonized System of Classification and Labelling of Chemicals

EINECS: European Inventory of Existing Commercial Chemical Substances

CAS: Chemical Abstracts Service (division of the American Chemical Society)

LC50: Lethal concentration, 50 percent

LD50: Lethal dose, 50 percent

· **Sources**

Tables 3.1 and 3.2 from Annex 6 of EC 1272/2008, EC 1907/2006, EH40/2005 as amended 2011, Registry of Toxic Effects of Chemical Substances (RTECS), The Dictionary of Substances and their Effects, 1st Edition, IUCLID.

- *** Données modifiées par rapport à la version précédente** Toutes les sections ont été réactualisées.

Résumé

La dégradation d'un antibiotique (Tétracycline) par le procédé électrochimie/ Fe^{3+} /PDS dans une cellule électrochimique à un seul compartiment et à deux électrodes; Pb/ PbO_2 comme anode et acier 304 comme cathode a fait l'objet de cette étude. Les principaux objectifs visés par ce travail sont: (i) le premier est l'étude de l'influence des paramètres opératoires (densité de courant, concentration initiale en PDS, concentration initiale en Fe^{3+} et concentration initiale en tétracycline (TC) sur la cinétique de dégradation de la tétracycline par EC/ Fe^{3+} /PDS. (ii) la faisabilité du couplage de EC/ Fe^{3+} /PDS à un traitement biologique (boues activées). Le taux de dégradation de TC augmente avec l'augmentation de la densité du courant et est inversement proportionnelle à concentration initiale en TC. Le meilleur rendement de dégradation de la tétracycline est obtenu avec une concentration initiale de 2 mM et 10 mM en Fe^{3+} et en PDS respectivement; pour des concentrations plus élevées en Fe^{3+} et PDS la variation du taux de dégradation est négligeable. Le rapport DBO_5/DCO passe de 0.00 initialement à 0.40, 0.46 et 0.83 après 4, 5, et 6h d'électrolyse respectivement. la combinaison des deux procédés révèle que: pour 4h d'électrolyse suivi de 30 jours de traitement biologique conduit à un taux d'abattement en DCO de l'ordre de 85.71 %; pour 5h d'électrolyse suivi de 20 jours de traitement biologique le taux d'abattement en DCO est de 100 %.

Mots Clés : Antibiotiques, Tétracycline, Oxydation électrochimique, radicaux sulfates, peroxydisulfate, ions Fe^{3+} traitement biologique.

Abstract

The removal of tetracycline (TC) by electro/ Fe^{3+} /peroxydisulfate process is reported in this study. The effects of current density, peroxydisulfate (PDS) concentration, Fe^{3+} concentration, and initial tetracycline concentration were investigated. The results indicated that the removal efficiency of TC increased with an increase of current density but declined with increasing the initial tetracycline concentrations. The TC degradation efficiency was improved significantly when the PDS concentration and Fe^{3+} concentration was increased from 1 to 10 mM and 1 to 4 mM respectively but further PDS and Fe^{3+} increases have little effect. The BOD_5/COD ratio increased substantially from 0.00 initially to 0.40, 0.46 and 0.83 after 4 h, 5 h and 6h of electrolysis, namely slightly above the limit of biodegradability (0.4). A biological treatment was therefore performed aerobically (30 days) in a mineral medium using activated sludge for the solutions electrolyzed during 4h and 5h. leading to an overall decrease of 85.71 % and 100 of COD for by means of the combined EC/ Fe^{3+} /PDS and a biological treatment.

Keywords: Antibiotics, tetracycline, Electrochemical oxidation, Sulfate radicals, Ferric iron, Peroxydisulfate and biological treatment.