

UNIVERSITÉ PARIS-EST

ÉCOLE DOCTORALE SIE

Thèse de doctorat

Spécialité : Sciences et Techniques de l'Environnement

Présenté et soutenue publiquement par

Ahmad DIRANY

Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement

Studies on oxidation/mineralization kinetics and mechanism of antibiotics sulfamethoxazole (SMX), amoxicillin (AMX) and sulfachloropyridazine (SPC) in aqueous media by electrochemical advanced oxidation processes. Measuring and monitoring the evolution of toxicity during treatment

Thèse dirigée par Pr. Mehmet A. OTURAN

Soutenue le 14/12/2010

Jury :

Rapporteurs: Maurice MEDEBIELLE Université Claude Bernard Lyon1
Snezhana EFREMOVA-AARON Faculté de Médecine Skopje (Macédoine)

Examineurs: Didier BUISSON Muséum National d'Histoire Naturelle
Hussein KHALAF Université de Blida (Algérie)
Ignacio SIRÈS Université de Barcelone (Espagne)
Nihal OTURAN Université Paris-Est Marne-La-Vallée
Thierry MARTENS ICMPE-Université Paris-Est Créteil

Remerciements

*Les travaux de recherche qui font l'objet de cette thèse ont été réalisés au laboratoire de Géomatériaux et Environnement (LGE) à l'Université Paris Est sous la direction du Professeur **Mehmet A OTURAN**.*

Je saisis cette occasion pour le remercier vivement pour m'avoir acceptée dans son équipe, son aide inestimable, sa compétence, son grande expérience et les conseils qu'il m'a prodigués et m'a permis de continuer ce travail jusqu'à son terme.

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à Monsieur **Maurice MEDEBIELLE**, Directeur de recherche CNRS à l'université Claude Bernard Lyon I, ainsi que Madame **Snezhana EFREMOVA-AARON**, Professeur au Faculty of Medicine of Skopje, pour avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse.*

*Monsieur **Thiery MARTENS**, Professeur à l'Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, Monsieur **Didier BUISSON**, Chargé de recherche au CNRS au Muséum National d'Histoire Naturelle, Monsieur **Hussein KHALAF**, Professeur à l'Université de Blida, vous m'avez fait l'honneur d'avoir examiné ce mémoire, je vous remercie pour l'intérêt que vous avez porté à ce travail.*

*Toute ma reconnaissance va à Madame **Nihal OTURAN**, Docteur Ingénieur au laboratoire des Géomatériaux et Environnement (LGE) à l'université Paris Est Marne La Vallée, pour m'avoir guidé et conseillé au cours de ce travail, et pour m'avoir fait partager son enthousiasme pour la recherche.*

*Que Monsieur **Ignacio SIRÈS**, Professeur associé à l'Université de Barcelone, trouve ici l'expression de ma reconnaissance pour avoir suivi et guidé ce travail avec intérêt. Je lui dois également une profonde gratitude pour ses conseils, son aide pendant la réalisation des essais et des analyses au laboratoire et surtout pour son amitié. Je le remercie infiniment.*

Je remercie également toutes les personnes du laboratoire qui m'ont apporté leur aide et ont contribué à la réalisation de ce travail. Mes remerciements s'adressent aussi à mes collègues du bureau.

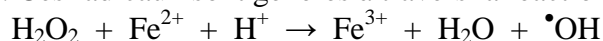
Enfin, mes vifs remerciements s'adressent à ma famille au Liban, source de mon bonheur, et qui m'a particulièrement aidé dans les situations difficiles.

Ahmad DIRANY

Résumé

Suite à leur utilisation, les médicaments sont souvent partiellement métabolisés; ainsi ces substances pharmaceutiques et/ou leurs métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées. Leur présence et accumulation dans les eaux naturelles constituent une pollution émergente conduisant à la perturbation des écosystèmes et l'accroissement de mal fonctionnement de la reproduction des espèces aquatiques telles que les poissons. Parmi les polluants pharmaceutiques, les antibiotiques méritent une attention particulière parce qu'ils sont utilisés en grande quantité d'une part et constituent des molécules biologiquement actives pouvant interagir avec des cibles biologiques spécifiques conduisant à l'apparition du phénomène de résistance des micro-organismes potentiellement pathogènes tels que les bactéries (vis-à-vis de ces médicaments employés pour les combattre). Une action préventive est donc indispensable pour réduire leur présence dans les milieux aquatiques naturels.

Dans ce travail nous avons appliqué le procédé électro-Fenton (EF), une méthode indirecte d'oxydation électrochimique très performante, à la dégradation des polluants pharmaceutiques sélectionnés, trois antibiotiques couramment utilisés : le sulfaméthoxazole (SMX), l'amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SCP). Le traitement des solutions aqueuses de ces antibiotiques été réalisé en milieux aqueux acide à l'aide des radicaux hydroxyles générés électrochimiquement. Les radicaux hydroxyles sont produits *in situ* à courant constant dans une cellule électrochimique non divisée, munie d'une cathode tridimensionnelle de grande surface spécifique (feutre de carbone) et d'une anode de Pt ou de BDD afin de suivre la cinétique d'oxydation avec les radicaux hydroxyles et la minéralisation de leurs solutions aqueuses. Ces radicaux sont générés à travers la réaction de Fenton :



dans laquelle les réactifs générés (H_2O_2) ou régénéré (Fe^{2+} en tant que catalyseur) électrocatalytiquement. L'influence des différents paramètres sur la cinétique de dégradation des antibiotiques et sur la cinétique de minéralisation des solutions d'antibiotiques a été étudiée. L'effet co-catalytique des ions Cu^{2+} a été aussi examiné. Les radicaux hydroxyles formés sont des oxydantes très puissants et réagissent sur les antibiotiques en question conduisant à leur minéralisation. L'étude cinétique montre que la dégradation oxydative des trois antibiotiques suit une cinétique de réaction du pseudo-premier ordre, avec des temps de dégradation assez courts. Par exemple, avec une anode de Pt, l'oxydation complète des molécules SMX, AMX et SCP a été achevée en moins de 15 min à 300 mA.

Afin d'établir les voies de dégradation avec les radicaux hydroxyles, les intermédiaires aromatiques, les acides carboxyliques formés ainsi que les ions inorganiques libérés dans la solution lors du traitement ont été identifiés et leur évolution dans le temps a été suivie. Les valeurs des constantes de vitesse des réactions entre les $\bullet\text{OH}$ et les antibiotiques et leurs intermédiaires ont été déterminés par la technique de cinétique de compétition à l'aide d'un composé de référence, l'acide *p*-hydroxybenzoïque. L'efficacité du procédé d'oxydation anodique (OA) avec une anode Pt et BDD à titre comparatif avec le procédé électro-Fenton a été aussi étudiée. L'efficacité de minéralisation des solutions aqueuses d'antibiotique à été évaluée par mesure du carbone organique total (COT). Le suivi de la toxicité lors du traitement des solutions d'antibiotiques par la méthode Microtox[®], (une méthode basée sur la mesure de la luminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri*) a montré la formation des intermédiaires plus toxiques que les molécules mères.

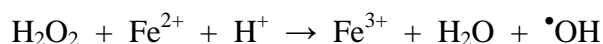
L'ensemble des résultats obtenus confirme l'efficacité du procédé électro-Fenton pour la dépollution des effluents aqueux chargés d'antibiotiques.

Mots Clés : Antibiotiques, Oxydation, électro-Fenton, Oxydation Anodique, Minéralisation et Toxicité.

Abstract

After their use, the drugs used in human or veterinary are partially metabolized during their use and then the non metabolized drugs and/or their metabolites are continuously released into the wastewater. Their presence and accumulation in natural waters of these substances constitutes an emerging pollution leading to the disruption of ecosystems and increased malfunction in the reproduction of aquatic species such as fish. Among the, pharmaceuticals pollutants, the antibiotics deserve special attention because they are used in very large quantities and are biologically active molecules that can interact with specific biological targets leading to emergence of the phenomenon of microorganism's resistance towards the potential pathogens such as bacteria. It is therefore important to develop efficient treatment methodologies for limiting the presence of pharmaceutical contaminants in aquatic environments.

In this work we applied the electro-Fenton process (EF), an indirect advanced electrochemical oxidation process, to the oxidative degradation of selected three antibiotics largely used: sulfamethoxazole (SMX), amoxicillin (AMX) and sulfachloropyridazine (SCP). The treatment of aqueous solutions of these antibiotics was achieved in aqueous medium thank to the electrochemically generated hydroxyl radicals. The hydroxyl radicals are produced in situ at constant current in an undivided electrochemical cell, equipped with a three-dimensional cathode (carbon felt) and a Pt or BDD anode. These radicals are generated through the Fenton reaction in homogeneous medium:



with the electrochemical generation of H_2O_2 (from 2-electrons reduction of dissolved O_2) and regeneration of Fe^{2+} ions (from one-electron reduction of Fe^{3+} ions formed by Fenton reaction).

The effect of some parameters on the oxidative degradation of antibiotics and on the mineralization of their aqueous solutions was investigated. The co-catalytic effect of Cu^{2+} was also studied. Hydroxyl radicals formed in aqueous medium are very powerful oxidizing agents and lead to mineralization of antibiotic under study. The kinetics study shows that oxidative degradation of the three antibiotics follows a pseudo-first order, with relatively short degradation time. For example, with a Pt anode, the complete oxidation of antibiotics SMX, AMX and SCP was achieved in less than 15 min at 300 mA. The absolute rate constant of hydroxylation reactions of antibiotics under study and their several aromatic intermediates was determined by competition kinetics method using the *p*-hydroxybenzoic acid as reference compound. The identification and monitoring of aromatic oxidation products, short-chain carboxylic acids and released inorganic ions during the treatment, allow use to propose a general mineralization reaction pathway for antibiotics degradation by hydroxyl radicals. The efficiency of anodic oxidation (AO) with a BDD anode and Pt was also studied comparatively. The efficiency of mineralization of aqueous solutions of antibiotics was evaluated by measuring total organic carbon (TOC). The evolution of toxicity during the treatment of antibiotic solutions by Microtox[®] method based on the inhibition measurements of the luminescence of marine bacteria *Vibrio fischeri* showed the formation of intermediates more toxic than of starting molecules. The overall results confirm the efficiency of electro-Fenton method for remediation of wastewater contaminated with antibiotics.

Key Words: Antibiotics, Oxidation, electro-Fenton, Anodic Oxidation, Mineralization and Toxicity.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

LISTE DES ABRÉVIATIONS

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....23

**CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE
BIBLIOGRAPHIQUE.....27**

I-1. INTRODUCTION.....28

I-2. HISTORIQUE.....29

I-3. CLASSIFICATION DES MÉDICAMENTS.....30

I-4. CONSOMMATION MONDIALE DES MÉDICAMENTS.....32

I-4-1. LES MÉDICAMENTS À USAGE HUMAIN.....32

I-4-2. LES MÉDICAMENTS À USAGE VÉTÉRINAIRE.....33

I-5. LE CONSTAT DE LA CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE...36

I-5-1. CONTAMINATION DE L'ATMOSPHÈRE.....36

I-5-2. CONTAMINATION DES SOLS..... 37

I-5-3. CONTAMINATION DES MILIEUX AQUATIQUES ET DES RESSOURCES EN
EAU DOUCE..... 38

I-6. LES RISQUES POUR L'ENVIRONNEMENT 39

I-6-1. IMPACT SUR LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES ET TERRESTRES 39

I-6-2. LES RISQUES POUR L'HOMME 41

I-6-2-1. Nocivité directe 41

I-6-2-2. Nocivité indirecte..... 42

I-7. LA GESTION DES RISQUES (LÉGISLATION) 43

I-8. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ANTIBIOTIQUES ÉTUDIÉS	44
I-9. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MÉDICAMENTEUX	46
I-9-1. LES PROCÉDÉS CLASSIQUES	46
I-9-1-1. Procédés biologiques	46
I-9-1-2. Procédés physiques et physico-chimiques	46
I-9-1-3. L'incinération.....	47
I-9-2. COMPARAISON DES PROCÉDÉS	47
I-9-3. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)	48
I-9-3-1. Réactivité des radicaux Hydroxyles.....	50
I-9-3-2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles.....	51
I-9-3-3. Constantes cinétiques de réactions entre $\bullet\text{OH}$ et composés organiques	52
I-9-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX $\bullet\text{OH}$: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE.....	56
I-9-4-1. Procédés d'ozonation	56
I-9-4-1-1. Ozonation.....	56
I-9-4-1-2. Peroxonation ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$)	58
I-9-4-2. Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$).....	58
I-9-4-2-1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	61
I-9-4-2-2. Les inconvénients du système Fenton	62
I-9-4-3. Procédés photochimiques.....	62
I-9-4-3-1. Photolyse de H_2O_2	63
I-9-4-3-2. Photolyse de O_3	64
I-9-4-3-3. Photo-peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$	64
I-9-4-3-4. Photo-Fenton (photocatalyse homogène)	65
I-9-4-3-5. Photocatalyse hétérogène (TiO_2/UV)	66
I-9-4-3-6. Irradiation par les ultrasons (Sonolyse)	68
I-9-4-4. Méthodes électrochimiques	69
I-9-4-4-1. Oxydation anodique.....	70
I-9-4-4-2. Electrochimie indirecte: électro-Fenton	70
I.10. CONCLUSION	75

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES ANALYTIQUES..... 77

II-1. PRODUITS CHIMIQUES.....	78
II-2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL	78
II-3. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES.....	79
II-3.1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE (CLHP).....	80
II-3-1-1. Analyse des antibiotiques	81
II-3-1-2. Analyse des produits intermédiaires.....	81
II-3-1-3. Détermination des constantes cinétiques	82
II-3-1-4. Analyse des acides carboxyliques	83
II-3.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE.....	83
II-3.3. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT).....	84
II-3.4. MESURE DE LA TOXICITÉ.....	85

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACLOROPYRIDAZINE (SCP)..... 86

III-1. INTRODUCTION.....	87
III-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS L' OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES ÉTUDIÉS.....	87
III-2-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR Fe(II) SUR LA CINÉTIQUE D' OXYDATION DE SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX).....	88
III-2-2. EFFET DU COURANT APPLIQUÉ.....	89
III-2-2-1. Cas de sulfaméthoxazole (SMX).....	90
III-2-2-2. Cas de l' amoxicilline (AMX).....	91
III-2-2-3. Cas de la Sulfachloropyridazine (SCP).....	91
III-2-2-4. Interprétation de l' effet du courant	92
III-2-3. EFFET DE LA NATURE DE L' ANODE SUR LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION. COMPARAISON ENTRE LES ANODES Pt ET BDD.....	93

III-2-4. EFFET DE LA CONCENTRATION D'ANTIBIOTIQUE TRAITÉ.....	97
III-2-4-1. Cas du SMX	97
III-2-4-2. Cas de l'AMX	98
III-2-4-3. Cas de la SCP	99
III-2-5. EFFET CATALYTIQUE ET / OU CO-CATALYTIQUE DU Cu(II).....	99
III-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTES ET ABSOLUES.....	102
III-4. IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES AU COURS DE LA DÉGRADATION OXYDATIVE.....	107
III-5. CONCLUSION.....	112

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACHLOROPYRIDAZINE (SCP)..... 113

IV-1. INTRODUCTION	114
IV-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS LA MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SMX, AMX ET SCP.....	114
IV-2-1. EFFET DU COURANT APPLIQUÉ.....	114
IV-2-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES AVEC LES ANODES Pt ET BDD	117
IV-2-3. EFFET DE LA CONCENTRATION.....	119
IV-2-4. MINÉRALISATION D'UNE MÉLANGE DE TROIS MÉDICAMENTS (SMX, AMX ET SCP)	121
IV-2-5. EFFET CATALYTIQUE ET/OU CO-CATALYTIQUE DE Cu(II) SUR LA MINÉRALISATION.....	123
IV-3. IDENTIFICATION ET ÉVOLUTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES FORMÉS LORS DE L'OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES	125
IV-4. IDENTIFICATION ET ÉVOLUTION DES IONS INORGANIQUES FORMÉS LORS DE L'OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES	130

IV-4-1. MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES AVEC UNE ANODE Pt	130
IV-4-2. EFFET DE LA NATURE DE L'ANODE (Pt OU BDD) SUR LA MINÉRALISATION.....	133
IV-5. MÉCANISMES DE MINÉRALISATION POUR LE SMX ET LA SCP	136
IV-6. CONCLUSION.....	140

CHAPITRE V : TRAITEMENT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE, AMOXICILLINE, ET SULFACLOROPYRIDAZINE PAR OXYDATION ANODIQUE : COMPARAISON DU POUVOIR OXYDANT DES ANODES Pt ET BDD	141
--	------------

V-1. PRINCIPE DE L'OXYDATION ANODIQUE.....	142
V-2. OXYDATION ANODIQUE DIRECTE AVEC ANODE Pt ET BDD	142
V-3. CINÉTIQUE DE DISPARITION DU SMX, AMX ET SCP PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC UNE ANODE Pt ET BDD.....	144
V-4. CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC UNE ANODE Pt ET BDD	146
V-5. CONCLUSION	148

CHAPITRE VI : ÉTUDE ET SUIVIE DE LA TOXICITÉ LORS DU TRAITEMENT DES ANTIBIOTIQUES PAR PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON	149
---	------------

VI-I. INTRODUCTION	150
VI-2. SUIVI DE L'ÉVOLUTION DE LA TOXICITÉ LORS DU TRAITEMENT DES ANTIBIOTIQUES SMX, AMX, ET SCP PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON.....	150

VI-3. SUIVI DE LA TOXICITÉ DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES DE SMX ET SCP AU COURS DU TRAITEMENT PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON.....	154
VI-4. CONCLUSION.....	158
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	159
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	162
ANNEXE : MÉTHODE DE MESURE DE LA BIOLUMINESCENCE.....	184

LISTE DES FIGURES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Figure. 1. Emergence de bactéries résistantes 25

CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Figure I-1. Histoire chronologique du médicament 30

Figure I-2. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles 49

Figure I-3. Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles. 69

Figure I-4. Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton 72

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Figure II-1. Schéma de la cellule utilisée pour effectuer les expériences "électro-Fenton".....79

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACHLOROPYRIDAZINE (SCP)

Figure III-1. Influence de la concentration de Fe(II) en tant que catalyseur lors de la minéralisation du SMX par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; I = 120 mA; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; [Fe²⁺] = 0.1-0.5 mmol L⁻¹. Anode: Pt..... 89

Figure III-2. Cinétique de l'oxydation du SMX lors de traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 30-450 mA. Anode: Pt.. 90

Figure III-3. Cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. [AMX] = 0.13 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 30-350 mA. Anode: Pt.	91
Figure III-4. Cinétique de dégradation de la SCP en fonction du courant appliquée lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. [SCP] = 0.21 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 30-350 mA. Anode: Pt.	92
Figure III-5. Cinétique de dégradation du SMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. [SMX] = 0.21 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 60 et 300 mA.	95
Figure III-6. Cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. [AMX] = 0.13 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 60 et 300 mA.	95
Figure III-7. Cinétique de dégradation de la SCP lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. [SCP] = 0.21 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 60 et 300 mA.	96
Figure III-8. Cinétique de dégradation du SMX en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0.08, 0.42, 0.62 et 1.33 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 300 mA. Anode: Pt.....	97
Figure III-9. Cinétique de dégradation de l'AMX en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. [AMX] = 0.05, 0.26, 0.39 et 0.52 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 300 mA. Anode: Pt.....	98
Figure III-10. Cinétique de dégradation de la SCP en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. [SCP] = 0.08 et 0.21 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; [Fe ²⁺] = 0.2 mmol L ⁻¹ ; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 300 mA. Anode: Pt.....	99
Figure III-11. Effet de la nature du catalyseur (Fe ²⁺ et/ou Cu ²⁺ à la concentration de 0.2 mmol L ⁻¹) sur la cinétique de dégradation du SMX lors du traitement par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0.21 mmol L ⁻¹ ; V = 0.25 L; pH = 3; [Na ₂ SO ₄] = 0.05 mol L ⁻¹ ; I = 300 mA. Anode: Pt.....	100
Figure III-12. Effet de la nature du catalyseur (Fe ²⁺ et/ou Cu ²⁺ à la concentration de 0.2 mmol L ⁻¹) sur la cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement par le procédé électro-	

Fenton. [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA.
Anode: Pt..... 101

Figure III-13. Effet de la nature du catalyseur (Fe²⁺ et/ou Cu²⁺ à la concentration de 0.2 mmol L⁻¹) sur la cinétique de dégradation de la SCP lors du traitement par le procédé électro-Fenton. [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA.
Anode: Pt..... 101

Figure III-14. Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction du SMX avec les radicaux hydroxyles. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 30-120 mA. Anode: Pt. 103

Figure III-15. Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du SMX avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton. [SMX] = [pHB] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt..... 106

Figure III-16. Evolution de la concentration du *p*-benzoquinone (BZQ) lors de l'oxydation du SMX avec une anode de Pt et BDD. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA. 110

Figure III-17. Evolution de la concentration du 3-amino-5-methylisoxazole (AMI) lors de l'oxydation du SMX avec une anode de Pt et BDD. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA..... 111

Figure III-18. Evolution de la concentration de *p*-benzoquinone (BZQ) lors de l'oxydation du SCP avec une anode de Pt et BDD. [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA. 111

Figure III-19. Evolution de la concentration du 3-amino-6-chloropyridazine (ACP) lors de l'oxydation du SCP avec une anode de Pt et BDD. [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA. 112

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACLOROPYRIDAZINE (SCP)

Figure IV-1. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de SMX. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V

= 0.25 L; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}450 \text{ mA}$. Anode: Pt.
 115

Figure IV-2. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de AMX. $[AMX] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.
 116

Figure IV-3. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de SCP. $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.
 116

Figure IV-4. Évolution du COT lors de traitement des antibiotiques par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt et BDD. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = [SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60 \text{ et } 300 \text{ mA}$.
 118

Figure IV-5. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton de SMX. $[SMX] = 0.08$ (10 mg L⁻¹ COT), 0.21, 0.42, 0.62 et 1.33 (150 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt. 119

Figure IV-6. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton d'AMX. $[AMX] = 0.05$ (10 mg L⁻¹ COT), 0.13, 0.26, 0.39 et 0.52 (100 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt. 120

Figure IV-7. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton de SCP. $[SCP] = 0.08$ (10 mg L⁻¹ COT) et 0.21 (25 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt..... 120

Figure IV-8. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement d'un mélange de 3 antibiotiques (SMX, AMX et SCP) par le procédé électro-Fenton. $[SMX] = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.26 \text{ mmol L}^{-1}$, $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; pH = 3; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.....122

Figure IV-9. Évolution du COT lors de traitement des antibiotiques par le procédé électro-Fenton avec Fe(II) ou Cu(II) comme catalyseur. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = [SCP]$

= 0.21 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.124

Figure IV-10. Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des antibiotiques par le procédé électro-Fenton. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = 0.42 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.52 mmol L⁻¹, [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt..... 127

Figure IV-11. Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des antibiotiques par le procédé électro-Fenton. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = 0.42 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.52 mmol L⁻¹, [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: BDD..... 128

Figure IV-12. Evolution des ions nitrate, ammonium, sulfate et chlorure lors du traitement électro-Fenton des solutions aqueuses de SMX, AMX et SCP. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = 0.42 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.26 mmol L⁻¹, [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt. 131

Figure IV-13. Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation du SMX, AMX et SCP par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt (○,□,△,◇) et BDD (●,■,▲,◆). Ion : NH₄⁺ (●,○); NO₃⁻ (□,■); SO₄²⁻ (△,▲); Cl⁻ (◇, ◆). [SMX] = 0.42 mM, [AMX] = 0.26 mM, [SCP] = 0.21 mM, [Fe²⁺] = 0.2 mM, V = 0.25 L, I = 300 mA, (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. 135

Figure IV-14. Mécanisme séquentiel de minéralisation du SMX par les •OH, suivant l'évolution des intermédiaires réactionnels identifiés lors du traitement par électro-Fenton.. 138

Figure IV-15. Mécanisme séquentiel de minéralisation de la SCP par les •OH à partir d'identification et évolution des intermédiaires réactionnels lors du traitement électro-Fenton.....139

CHAPITRE V TRAITEMENT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE, AMOXICILLINE, ET SULFACLOROPYRIDAZINE PAR OXYDATION ANODIQUE : COMPARAISON DU POUVOIR OXYDANT DES ANODES Pt ET BDD

Figure V-1. Cinétique de dégradation des trois antibiotiques lors de leur minéralisation par les procédés d'oxydation anodique (OA) et électro-Fenton (EF) avec anodes Pt et BDD. (a)

SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 200 mA. 145

Figure V-2. Cinétique d'abattement du COT en fonction du temps au cours du traitement par oxydation anodique des antibiotiques SMX, AMX et SCP avec anode Pt (a) et BDD (b). [SMX] = [SCP] = 0.21 mM, [AMX] = 0.13 mM; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 200 mA.147

CHAPITRE VI : ÉTUDE ET SUIVIE DE LA TOXICITÉ LORS DU TRAITEMENT DES ANTIBIOTIQUES PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Figure VI-1. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries lors de la minéralisation du SMX par électro-Fenton avec anode Pt et BDD après 15 min d'exposition. [SMX] = 0,21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. 151

Figure VI-2. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries après 5 et 15 min d'exposition lors de la minéralisation du SMX par électro-Fenton avec anode Pt. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. 152

Figure VI-3. Évolution de la toxicité (inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri*) après 15 min d'exposition lors de la minéralisation des trois antibiotiques. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt. 153

Figure VI-4. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* après 15 min d'exposition lors du traitement des intermédiaires aromatiques AMI (provenant de l'oxydation du SMX), ACP (provenant de l'oxydation de la SCP) et BZQ (détecté lors de l'oxydation du SMX et SCP) par le procédé électro-Fenton. [AMI] = 0.016 mmol L⁻¹, [BZQ] = 0.018 mmol L⁻¹, [ACP] = 0.018 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt. 156

Figure VI-5. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* après 15 min d'exposition lors du traitement des intermédiaires aromatiques AMI (provenant de l'oxydation du SMX), ACP (provenant de l'oxydation de la SCP) et BZQ (détecté lors de l'oxydation du SMX et SCP) par le procédé électro-Fenton. [AMI] = 0.016 mmol L⁻¹, [BZQ]

= [ACP] = 0.018 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt.....156

LISTE DES TABLEAUX

CHAPITRE I : MÉDICAMENT ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

Tableau I-1. Quelques classes thérapeutiques de médicaments.....	31
Tableau I-2. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde entre juin 2005 et juin 2006.....	32
Tableau I-3. Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2006 en millions de \$ selon les indications.....	33
Tableau I-4. Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004.....	34
Tableau I-5. Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens.....	35
Tableau I-6. Comparaison des réglementations en Europe et aux Etats Unis de l'évaluation du risque environnemental des médicaments.....	44
Tableau I-7. Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés.....	45
Tableau I-8. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.....	47
Tableau I-9. Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux.....	49
Tableau I-10. Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques.....	52
Tableau I-11. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\bullet\text{OH}$ avec des composés organiques.....	54
Tableau I-12. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\bullet\text{OH}$ avec des composés inorganiques	55
Tableau I-13. Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes.....	60

CHAPITRE II : PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES ET MÉTHODES ANALYTIQUES

Tableau. II-1. Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse.....	78
---	----

Tableau II-2. Paramètres d'analyse chromatographique.....	81
--	----

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACHLOROPYRIDAZINE (SCP)

Tableau III-1. La surtension de dégagement d'oxygène pour quelques matériaux d'électrode.....	94
--	----

Tableau III-2. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du SMX	104
--	-----

Tableau III-3. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de l'AMX.....	104
---	-----

Tableau III-4. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de la SCP	105
---	-----

Tableau III-5. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative des antibiotiques SMX, AMX et SCP par les radicaux hydroxyles en utilisant la méthode de cinétique de compétition avec l'acide <i>p</i> -hydroxybenzoïque ($k_{pHB} = 2.19 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$), $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $V = 0.25 \text{ L}$, $I = 60 \text{ mA}$, anode Pt.....	107
---	-----

Tableau III-6. Structures moléculaires des intermédiaires aromatiques générés lors de l'électrolyse du SMX.....	108
--	-----

Tableau III-7. Structures moléculaires des intermédiaires aromatiques générés lors de l'électrolyse de la SCP.....	109
---	-----

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACHLOROPYRIDAZINE (SCP)

Tableau IV-1. Pourcentage d'abattement du COT après 6 et 10 h du traitement par le procédé électro-Fenton avec une anode de Pt en fonction des concentrations initiales d'antibiotique (dans les conditions expérimentales décrites dans les Figures IV-5, IV-6 et IV-7).....	121
--	-----

Tableau IV-2. Acides carboxyliques détectés lors de la dégradation de antibiotiques SMX, AMX et SCP.....	126
---	-----

Tableau IV-3. Temps de rétention des ions minéraux suivis par chromatographie ionique.....130

CHAPITRE V TRAITEMENT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE, AMOXICILLINE, ET SULFACLOROPYRIDAZINE PAR OXYDATION ANODIQUE : COMPARAISON DU POUVOIR OXYDANT DES ANODES Pt ET BDD

Tableau V-1. Comparaison des temps d'électrolyse nécessaires pour la disparition totale de chaque antibiotique et les constantes apparentes correspondant au procédé électro-Fenton (EF/Pt et EF/BDD) et oxydation anodique (OA/Pt et OA/BDD). Les conditions expérimentales sont montrées dans la FigureV-1.....146

LISTE DES ABRÉVIATIONS

ACP	3-Amino-6-Chloropyridazine
AMI	3-Amino-5-Methylisoxazole
AMM	Autorisation de Mise sur le Marché
AMX	Amoxicilline
BDD	Boron Doped Diamond
BPC	Biphényles Polychlorés
BZQ	<i>p</i> -Benzoquinone
CDER	Center for Drug Evaluation and Research
CLHP	Chromatographie Liquide à Haute Performance
COT	Carbone Organique Total
DBO	Demande Biochimique en Oxygène
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DDT	Dichlorophényltrichloroéthane
EC ₅₀	Concentration Efficace pour 50% des individus de l'espèce testée
EEC	Effective Environmental Concentration
EF	Electro-Fenton
EIC	Expected Introduction Concentration
FBC	Facteur de BioConcentration
FDA	Food and Drug Administration
HBC	Hexachlorobenzène
k_{abs}	Constantes de vitesse Absolue
k_{app}	Constantes de vitesse Apparentes
K _D	Coefficient de Sorption
K _{ow}	Coefficients de partage Octanol-Eau
LC ₅₀	Concentration Létale pour 50% des individus de l'espèce testée
Md	Milliard
NOEC	No Observed Effect Concentration
OA	Oxydation Anodique
PEC	Predicted Environmental Concentration
PEC _{sw}	PEC Soil Pore Water

<i>p</i> HB	Acide parahydroxybenzoïque
PNEC	Predicted No Effect Concentration
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
Pt	Platine
SCP	Sulfachloropyridazine
SMX	Sulfaméthoxazole
STEP	Stations d'épurations

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement durable se définit selon la "World Commission On Environment Development" (1987) comme «un développement qui réponde aux besoins du présent, sans compromettre la capacité des générations futures de répondre à leurs propres besoins». Cette définition, largement employée et acceptée, est un véritable défi posé pour la gestion et le traitement de certains effluents issus des activités humaines dont les rejets liquides hospitaliers. Le retard sur le plan scientifique de technologies permettant une maîtrise efficace des polluants présents dans ces rejets ne fait qu'augmenter les inquiétudes.

Depuis la fin du siècle dernier, se pose au niveau mondial le problème de la rareté de l'eau douce. La consommation mondiale d'eau a considérablement augmenté. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries représentent 32% du volume total prélevé sur la ressource en eau (Blieffert et Perraud, 2001) et les traitements industriels sont encore à l'heure actuelle responsables de la moitié des rejets ponctuels de la pollution organique dans le milieu naturel.

Des recherches scientifiques réalisées dans le domaine de l'écotoxicologie ont principalement porté sur l'étude des polluants hautement toxiques et persistants tels que les biphényles polychlorés (BPC), les pesticides tels que le dichlorophényltrichloroéthane (DDT), et l'hexachlorobenzène (HBC) et les dioxines et furannes chlorés (Halling-Sørensen et al., 1998; Jørgensen et Halling-Sørensen, 2000; Weigel et al., 2002). Bien qu'ils soient encore présents dans les différents milieux aquatiques et terrestres, ces polluants sont maintenant réglementés, contrôlés ou proscrits dans la plupart des pays industrialisés (Jones et al., 2005). A partir du début des années 1990, les études se sont davantage intéressées aux polluants chimiques moins persistants mais pouvant causer des effets à l'environnement à des faibles concentrations (Jones et al., 2005).

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant pénétrer dans les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante (Halling-Sørensen et al., 1998; Daughton et Ternes., 1999; Jørgensen et Halling-Sorensen, 2000; Zuccato et al., 2000; Heberer, 2002; Jones et al., 2005). La problématique se place dans le contexte de la faible potentialité du

traitement par les stations d'épurations (STEP) où les résidus des médicaments quittent le plus souvent les STEP presque inchangés (Richardson et Bowron, 1985; Gartiser et al., 1996; Kümmerer et al., 1997; Halling-Sørensen.,1998; Sprehe et al., 1999). Ces produits ont joué un rôle important dans l'espérance de vie des populations au cours des derniers siècles. D'où leur consommation de plus en plus croissante en médecine humaine et vétérinaire.

Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng L⁻¹ au µg L⁻¹ (Kümmerer, 2001; Heberer 2002). Les temps de résidence des médicaments dans l'environnement varient en fonction de leurs propriétés physico-chimiques. L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et «persistance» dans les milieux écologiques.

Malheureusement, en raison de cet usage inadapté et inconsidéré de ces produits, couplé à la capacité d'adaptation des microorganismes et aux possibilités de transferts génétiques (Saye et al., 1990; Ashelford et al., 1997), l'espoir apporté par ces nouvelles substances a fait progressivement place à une constatation préoccupante. Cet emploi inconsidéré contribue au phénomène de l'émergence et de la dissémination de germes résistants, ainsi qu'à des échecs de l'antibiothérapie (Cohen, 1992) (Figure 1).

A titre d'exemple, les souches de *Staphylococcus aureus*, pratiquement toutes sensibles à la pénicilline, représentent à ce jour une réelle menace thérapeutique. Un autre exemple inquiétant concerne l'émergence et la propagation de souches multi-résistantes de *Mycobacterium tuberculosis*, rendant le traitement de la tuberculose difficile. Vue les effets écologiques posés par la présence de ces produits, une action préventive est indispensable pour réduire leur émission et leur présence dans l'environnement.

Parmi les options techniques considérées, le traitement des eaux usées pour d'éventuelles réutilisations semble un objectif. Depuis toujours, le traitement des eaux usées s'est fait de manière biologique. Cependant, les stations de traitement biologiques ne peuvent pas traiter les substances difficilement biodégradables ou toxiques. Pour cela, durant la dernière décennie, beaucoup de recherches ont porté sur une nouvelle classe de techniques d'oxydation: les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants organiques toxiques et biologiquement réfractaires.

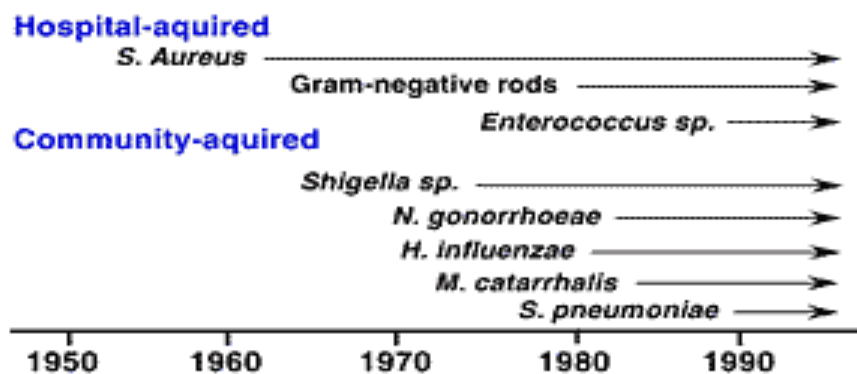


Figure. 1. Emergence de bactéries résistantes (Cohen, 1992)

Ces procédés reposent sur la formation *in situ* des radicaux hydroxyles, $\cdot\text{OH}$, qui possèdent un pouvoir oxydant nettement supérieur à celui des oxydants traditionnels tels que H_2O_2 , Cl_2 , ClO_2 ou O_3 . Ces radicaux sont capables de minéraliser partiellement ou en quasi-totalité la plupart des composés organiques et organométalliques. Les POA incluent: (i) des procédés d'oxydation chimiques en phase homogène, comme le $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$ (réactif de Fenton), O_3/OH^- (ozonation), $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ (peroxonation), etc.; (ii) des procédés photochimiques, comme l'irradiation UV, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ (photolyse de H_2O_2), O_3/UV ; $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(III)}/\text{UV}$ (photocatalyse homogène ou photo-Fenton), TiO_2/UV (photocatalyse hétérogène); (iii) des procédés électrochimiques directs et indirects (oxydation anodique, électro-Fenton, etc.); (iv) des procédés électriques (sonolyse, faisceau d'électron, etc.); et (v) des procédés de décharge électrique (décharge couronne, plasma d'air humide, etc.) (Brillas et al., 2004; Brillas et al., 2007; Bouafia-Chergui et al., 2010; Oturan et al., 2001; Oturan et al., 2008a; Von Gunten, 2003).

L'objectif de cette thèse est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (directs et indirects) sur la dégradation des antibiotiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de trois antibiotiques (sulfaméthoxazole, sulfachloropyridazine et amoxicilline) en solution aqueuse. Ces antibiotiques ont été choisis à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale et leur impact environnemental.

Ce travail est structuré en six chapitres suivant une introduction générale. Le premier chapitre de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur impact environnemental, suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et en particulier sur les procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$).

Dans le deuxième chapitre, on présente l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail. Cette partie sera suivie des résultats obtenus sur l'étude de la dégradation des trois antibiotiques (sulfaméthoxazole, amoxicilline et sulfachloropyridazine) par le procédé électro-Fenton (chapitre III).

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de la minéralisation des antibiotiques étudiés par le procédé électro-Fenton, ainsi que l'étude de l'influence de différents paramètres (nature et concentration du catalyseur, concentration initiale des antibiotiques, intensité du courant appliqué, etc.)

Dans le cinquième chapitre, on présentera les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation et la minéralisation des antibiotiques étudiés par un procédé électrochimique direct (oxydation anodique) et indirect (électro-Fenton) à titre comparatif. L'effet de l'anode (Pt ou BDD) sur la cinétique de dégradation et de minéralisation sera discuté.

Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous avons suivis la toxicité lors de la dégradation des trois antibiotiques étudiés par le procédé électro-Fenton, en utilisant des bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri*. L'ensemble des résultats sera discuté.

CHAPITRE I

MÉDICAMENTS ET ENVIRONNEMENT : SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

I-1. INTRODUCTION

Grâce au progrès de l'analyse physico-chimique, la présence de traces de substances médicamenteuses et de leurs dérivés ou métabolites a été largement établie à l'échelle mondiale, en particulier dans les eaux superficielles et souterraines, dans les eaux résiduaires et dans les sols. Ces résidus s'ajoutent aux nombreuses substances non médicamenteuses liées aux activités humaines, également présentes dans l'environnement.

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng L^{-1} à $\mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de $\mu\text{g L}^{-1}$ dans les effluents industriels et les eaux résiduaires.

Les sources d'émission sont classées en deux catégories:

- Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage;
- Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels des animaux, etc.

Pour procéder à l'évaluation qualitative et quantitative des risques des ces substances, il faut connaître des relations dose-effet et l'estimation des expositions, s'agissant aussi bien des populations que des écosystèmes.

On dispose actuellement des données sur l'impact significatif de ces substances sur la flore et la faune notamment en matière d'antibiorésistance, mais ces impacts écologiques sont encore insuffisamment évalués ainsi que les risques sanitaires sur l'homme et les animaux. Des études sur les risques pour l'homme et pour l'écosystème liés aux résidus médicamenteux présents dans l'environnement sont recommandés pour comprendre leurs comportements et leurs devenir dans l'environnement.

I-2. HISTORIQUE

De l'utilisation des plantes comme remèdes à certaines maladies, jusqu'à l'apparition récente des médicaments issus des biotechnologies, l'histoire du médicament est largement associée à la recherche scientifique, qui tente dès le XVI^e siècle de trouver un remède spécifique pour chaque maladie.

Au Moyen-Age et jusqu'au début du XIX^e siècle, la guérison des maladies garde un caractère «magico religieux»: on cherche, par exemple, à «extirper le mal» par le biais des saignées (phlébotomie). Cependant, dès le XVI^e siècle, Paracelse (alchimiste et médecin suisse né en 1494) a l'intuition de la nécessité d'un médicament spécifique pour chaque maladie.

Le XIX^e siècle marque une étape nouvelle grâce aux progrès de la chimie et de la physiologie: les chercheurs réussissent à isoler des principes actifs de substances connues. Ainsi, en 1803, la morphine est isolée à partir de végétaux par Friedrich Adam Satureur (Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr).

C'est grâce à cette capacité à isoler les principes actifs que les molécules médicamenteuses pourront être par la suite synthétisées: après avoir isolé l'acide acétylsalicylique de l'écorce de saule, Charles Frédéric Gerhardt puis Félix Hoffmann vont synthétiser cette molécule en 1853: c'est la naissance de l'aspirine, commercialisée pour la première fois en 1893 (Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr)

L'ère moderne du médicament débute en 1937 (Laboratoire GlaxoSmithKline, www.gsk.fr), avec la découverte de l'action antibactérienne des sulfamides. En 1929, Fleming découvre la pénicilline (Genopole[®], www.genopole.fr). Vient ensuite une phase d'accélération des découvertes. Dans les années 60, les chercheurs mettent au point une nouvelle méthode d'évaluation des médicaments existants, qui va permettre d'élaborer de nouveaux médicaments à partir de ces modèles de médicaments existants (Figure I-1).

Aujourd'hui, et pour les années à venir, c'est vers les biotechnologies que s'orientent les recherches autour des médicaments. En effet, grâce à de nouveaux outils puissants (génie génétique, biologie moléculaire, cellules souches, clonage, etc.), les chercheurs possèdent maintenant une approche génétique des pathologies humaines. En effet, les biomédicaments

que les entreprises développent aujourd'hui permettent d'imaginer des solutions dans des pathologies pour lesquelles il n'existe pas encore de traitement satisfaisant: cancers, maladies auto-immunes, maladies rares, etc. (Genopole®, Biotechnologie et médicaments du futur, www.genopole.fr).

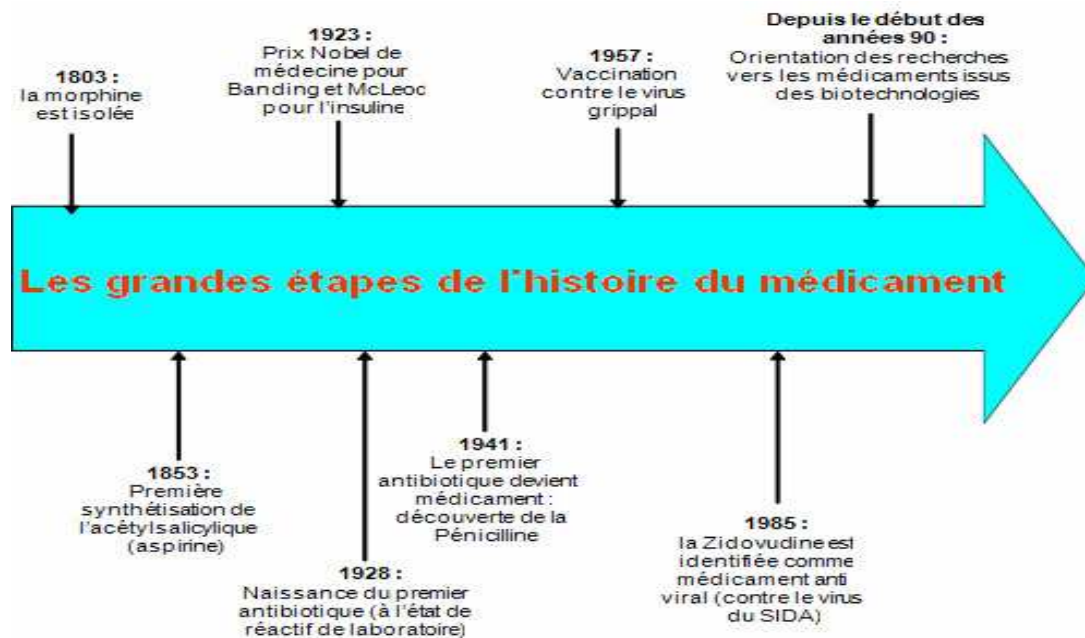


Figure I-1. Histoire chronologique du médicament (Genopole®).

I-3. CLASSIFICATION DES MÉDICAMENTS

Afin de faciliter leur application thérapeutique, les médicaments ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes. Les critères de classification sont (Vicens, 2002): (i) le mode d'action, (ii) l'origine, (iii) la nature chimique, (iv) la modalité d'action et (v) le spectre d'action. Dans le Tableau I-1, on trouve quelques classes de médicaments avec quelques exemples de chaque classe (Yala, D et al., 2001; Berogne Bérézin et Dellamonica, 1995).

Tableau I-1. Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

CLASSE	Exemple	CLASSE	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	-Aspirine -Paracetamol -Phenazone -Tramadol	Anticancéreux	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
		Anticoagulants	-Warfarine
		Anticonvulsivants	-Carbamazépine
Antiarythmiques	-Amiodarone	Anti-diabétiques	-Metformine
Anti-asthmatiques	-Salbutamol	Antifongiques	-Amphotéricine B
Antibiotiques	AMINOGLYCOSIDES -Apramycine -Kanamycine	Antigoutteux	-Allopurinol
	β-LACTAMINES, PENICILLINES -Amoxicilline -Ampicilline	Antihistaminiques	-Cimetidine
	CEPHALOSPORINES -Cefaclor -Cefalexine	Anti-hypertenseurs	-Propranolol
	SULFONAMIDES -Sulfaméthoxazole -Sulfachloropyridazine	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	-Aspirine -Acide salicylique -Ibuprofène
	FLUOROQUINOLONES -Ciprofloxacine -Erythromycine	Antiseptiques	-Triclosan
	MACROLIDES -Erythromycine -Tylosine	β-bloquants	-Atenolol -Bisoprolol -Carazolol
	LINCOSANIDES -Clindamycine -Lincomycine	Bronchodilatateurs	-Fenoterol
	PHENICOLES -Chloramphénicol	Régulateurs lipidiques	-Fénofibrate et acide fénofibrique
	TETRACYCLINES -Chlorotétracycline -Tétracycline	-Stéroïdes et hormones	-Progestérone -Testostérone
	TRIMETHOPRIM POLYPEPTIDES -Bacitracine -Néomycine	Stimulants cardiaques	-Digoxine
		-Stimulants système nerveux centrale	-Caféine

I-4. CONSOMMATION MONDIALE DES MÉDICAMENTS

I-4-1. LES MÉDICAMENTS À USAGE HUMAIN

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs de produits pharmaceutiques puisque l'Europe, l'Amérique du Nord et le Japon représentent environ 80% du marché mondiale pour moins de 15% de la population comme le montre le Tableau I-2.

Tableau I-2. Évolution de la répartition des achats de médicaments par les pharmacies de détail dans le monde entre juin 2005 et juin 2006 (IMS Health, 2006).

	Année 2006 en milliards US \$	Année 2005 en milliards US \$	% de croissance en US \$	% de croissance à taux constant d'échange
<i>MONDE</i>	375.288	364.417	3	5
<i>AMERIQUE NORD</i>	202.042	191.973	5	5
USA	189.130	179.925	5	5
Canada	12.912	11.333	15	7
<i>EUROPE</i>	91.757	91.973	0	4
Allemagne	26.874	26.618	1	6
France	24.446	24.395	0	5
Royaume Uni	14.863	15.742	6	1
Italie	14.637	14.564	0	5
Espagne	10.397	10.847	1	6
<i>JAPON</i>	57.701	60.047	4	3
<i>AMERIQUE LATINE</i>	18.121	16.277	15	11
Brésil	8.149	5.904	38	14
Mexique	7.824	6.904	13	9
Argentine	2.148	1.889	14	16
<i>AUSTRALIE et NOUVELLE ZELANDE</i>	5.667	5.534	2	3

Les médicaments les plus vendus, en chiffre d'affaire, sont ceux concernant l'appareil cardio-vasculaire et le système nerveux central, puis l'appareil digestif, les maladies respiratoires et enfin les anti-infectieux (Tableau I-3). La somme totale dépasse les 375 milliards US \$.

Tableau I-3. Répartition des achats de médicaments par les pharmacies dans le monde en 2006 en milliards de \$ selon les indications (IMS Health, 2006).

ACHAT DE MEDICAMENTS PAR LES PHARMACIES DE DETAIL DANS LE MONDE			
(en 10⁹ US \$)			
Cardio-vasculaire	74.236	Agents sanguins	10.360
Système nerveux central	69.801	Dermatologie	14.700
Système Digestif / Métabolisme	53.355	Organes sensoriels	7.780
Système Respiratoire	33.037	Agents de diagnostic	7.073
Anti-infectieux	29.010	Hormones	5.966
Musculo-squelettiques	21.847	Divers	4.794
Cytostatique	20.801	Solutions hospitalières	1.948
Génito-urinaire	19.985	Parasitologie	0.595

I-4-2. LES MÉDICAMENTS À USAGE VÉTÉRINAIRE

L'utilisation de médicaments à usage vétérinaire ne fait pas l'objet de publications quantitatives. Seules des publications de revues scientifiques présentent des évaluations, en particulier l'article de Kools et al. (2008) qui fournit les tonnages d'antibiotiques, d'antiparasitaires et d'hormones utilisées en Europe (Tableau I-4). La seconde partie de ce tableau contient des données extrapolées à partir des productions de viande.

En complément de ces données, seulement deux pays, la Suède et le Royaume Uni, rapportent des données pour d'autres classes de substances actives: 221 tonnes pour celles destinées au traitement des troubles du métabolisme et du tractus digestif, 120 tonnes pour le traitement des maladies du système nerveux central, 60 tonnes pour le traitement des maladies hématopoïétiques et 52 tonnes pour le traitement des troubles musculo-squelettiques (Kools et al., 2008).

Tableau I-4. Utilisation en tonnes de médicaments vétérinaires en Europe en 2004 (Kools et al., 2008).

PAYS	Production de viande (×1000 t)	Antibiotiques (tonnes)	Antiparasitaires (tonnes)	Hormones (tonnes)
Danemark	2149	111	0.24	0.03
Finlande	377	13.3	1.8	0.0
France	5869	1179	28.5	0.7
Allemagne	6612	668.8	46.3	0.67
Suède	536	16.1	3.86	0.28
Royaume Uni	2321	453	11.3	0.3
Hollande	3329	414	10.84	0.48
Sous total	21193	2855.2	61.24	1.46
<i>Données extrapolées</i>				
Autriche	837	113	4.1	0.10
Belgique	1320	178	6.4	0.15
Chypre	66	9	0.32	0.008
République Tchèque	755	102	3.7	0.09
Estonie	54	7	0.26	0.006
Grèce	485	65	2.4	0.06
Hongrie	909	123	4.4	0.11
Irlande	981	132	4.8	0.11
Italie	3556	479	17.2	0.41
Lettonie	73	10	0.35	0.008
Lituanie	195	26	0.94	0.02
Luxembourg	22	3	0.11	0.003
Malte	16	2	0.08	0.002
Pologne	3152	425	15.3	0.36
Portugal	693	93	3.36	0.08
Slovaquie	291	39	1.41	0.03
Slovénie	127	17	0.62	0.015
Espagne	5308	715	26	0.61
TOTAL Europe	40034	5393	194	4.63

Les données quantitatives par produit sont indispensables pour faire une évaluation globale des risques, mais malheureusement seulement quelques statistiques sont disponibles. Le Tableau I-5 donne le tonnage et la proportion de quelques classes d'antibiotiques à usage vétérinaire (Kools et al., 2008).

Tableau I-5. Tonnage et proportion des classes d'antibiotiques à usage vétérinaire dans plusieurs pays européens (Kools et al., 2008).

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 Triméthopriime	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

Après l'absorption par l'organisme, les médicaments peuvent être excrétés inchangés ou partiellement métabolisés. Les métabolites hydrophiles éliminés dans les urines peuvent être très nombreux et il est très difficile de les rechercher dans les divers compartiments de l'environnement. Les poissons traités aux antibiotiques éliminent directement les médicaments non métabolisés et les métabolites dans le milieu aquatique tandis que les animaux d'élevage (porcs, bœufs, chevaux, etc.) éliminent ces composés soit directement sur les sols, soit dans lisiers dans lesquels se poursuivent des réactions de transformation. Ces lisiers sont destinés à amender les cultures et les métabolites peuvent alors entrer dans la chaîne alimentaire. Les données sur la transformation de ces molécules dans l'environnement sont rares. Pour les antibiotiques par exemple, la dégradation dépend de plusieurs facteurs: la structure chimique, le pH du milieu, la formation des ligands, la présence de bactéries et aussi de la photodégradation.

Grâce à des tests des germinations, Liu. et al. (2009) ont étudié les effets de six antibiotiques (chlorotétracycline, tétracycline, tylosine, sulfaméthoxazole, sulfaméthazine et triméthopriime) sur la croissance des plantes et l'activité bactérienne et enzymatique dans le sol. Les deux sulfonamides (sulfaméthoxazole et sulfaméthazine) et le triméthopriime sont avérés les plus toxiques à la croissance des plantes, l'avoine et le riz étant les plus sensibles aux antibiotiques que le concombre. Tous les antibiotiques examinés ont empêché l'activité de

phosphatase du sol. Le sulfaméthoxazole, sulfaméthazine et triméthoprime ont exercé des effets temporels sur la respiration du sol, tandis que la tétracycline, la chlorotétracycline et la tylosine ont exercé peu d'effet. Ces différences entre les effets toxiques des antibiotiques sont dues à leur comportement différent dans le sol tel que la sorption, la dégradation et la complexation avec les métaux comme dans le cas de tétracycline. Cette complexation a été identifiée par une étude de Verma et al. (2007). Ils ont trouvé que l'addition d'EDTA conduit au relargage d'une partie de la tétracycline, ce qui permet de supposer qu'elle est liée à des ions métalliques. L'influence des rayons UV sur la demi-vie a aussi été mise en évidence dans cette étude. Binh et al. (2007) ont montré aussi le transfert de gènes résistantes dans le sol par l'amoxicilline. En effet, pour comprendre le comportement des médicaments dans le sol, il faut prendre en considération l'ensemble des phénomènes d'effets de matrice des composés organiques et de la lumière sur la dégradation des médicaments, mais les effets de la lumière sont fortement atténués dans les eaux profondes ou les zones peu ensoleillées.

I-5. LE CONSTAT DE LA CONTAMINATION ENVIRONNEMENTALE

La première mise en évidence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 (Hignite et Azarnoff, 1976) avec des concentrations de $28.79 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide salicylique et $7.09 \mu\text{g L}^{-1}$ d'acide clofibrique dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue River» à Kansas City dans le Missouri, ce qui représentait respectivement 8.64 kg et 2.13 kg de ces médicaments déversés chaque jour dans la rivière.

I-5-1. CONTAMINATION DE L'ATMOSPHÈRE

Les rejets de médicaments dans l'atmosphère concernent un nombre limité de molécules, et essentiellement des anesthésiques volatils de type fluothane qui sont utilisés en milieu hospitalier mais aussi des médicaments, tel que l'eucalyptol, qui sont éliminés par voie pulmonaire. Les hydrofluoroalcanes sont connus pour s'oxyder dans l'atmosphère pour donner l'acide trifluoroacétique qui est un produit fortement persistant, toxique et susceptible d'intervenir dans les mécanismes de l'effet de serre, même si cette source représente une contribution relativement faible (Jordan et Frank, 1999). Dans le cas des antibiotiques, les tensions de vapeur et les constantes de Henry sont faibles, ce qui indique qu'ils sont très peu volatiles et peu propices à se diffuser vers l'air à partir des milieux terrestres et aquatiques. La

constante de Henry des sulfonamides varie de 1.3×10^{-12} à 1.8×10^{-6} Pa L mol⁻¹ et de 2.5×10^{-19} à 1.2×10^{-12} Pa L mol⁻¹ pour les β -lactames (Thiele-Bruhn, 2003).

I-5-2. CONTAMINATION DES SOLS

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers produits dans les étables. Comme les urines et les fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, des fortes concentrations locales peuvent y être observées. Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux des surfaces. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les microflore ou le microbiote. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques.

Dans le cas des molécules lipophiles, elles peuvent être soumises à des phénomènes de bioconcentration. Les animaux qui se nourrissent du fumier comme les oiseaux, les vers et les mouches peuvent subir une exposition immédiate aux substances médicamenteuses ou à leurs métabolites et subir a priori des effets indésirables ou encore accumuler les produits qui peuvent ensuite se concentrer dans la chaîne alimentaire. La mobilité dans les sols est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs incluant la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, leur capacité d'échange de cations, la nature calcaire ou sableuse des sols et la température. Pour la sulfachlopyridazine (SCP), le transport sur des sols calcaire peut atteindre une concentration allant jusqu'à $590 \mu\text{g L}^{-1}$ dans les eaux de drainage alors que, dans les sols sableux, la migration ne se produit pas (Boxall et al., 2002). Le coefficient de sorption (K_D) de la SCP est faible et varie entre 0.9 à 1.8 L kg^{-1} dans le sol, ce qui indique sa grande mobilité (Blackwell et al., 2005).

La photodégradation ne semble pas jouer un rôle très important dans les sols puisque l'influence de la lumière est réduite quand les antibiotiques sont protégés dans les purins et lisiers. La dégradation dans les sols est plus en rapport avec l'activité microbienne et surtout avec les activités enzymatiques qui transforment ces composés par hydroxylation et décarboxylation oxydative (Al-Ahmad et al., 1999).

I-5-3. CONTAMINATION DES MILIEUX AQUATIQUES ET DES RESSOURCES EN EAU DOUCE

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance (Fenet et al., 2006). Leur présence dans les milieux aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie, qui est, par exemple, de plusieurs jours pour le sulfaméthoxazole (Andreozzi et al., 2003).

En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les STEP, comme par exemple le sulfaméthoxazole (Carballa et al., 2004). Pour le sulfaméthoxazole, le taux d'élimination dépend du procédé de traitement: il était de 5 à 21% dans une station à boues activées conventionnelle et montait à 80 % dans un bioréacteur à membrane MBR (Göbel et al., 2007). Watkinson et al. (2007) ont évalué la dégradation de 28 antibiotiques dans des STEP conventionnelles au charbon active ainsi que des stations utilisant la microfiltration et l'osmose inverse. Si globalement les teneurs en antibiotiques sont réduites de 92%, ils trouvent systématiquement dans les premières la ciprofloxacine, le sulfaméthoxazole, la lyncomycine et le triméthoprime à des teneurs de 0.05 à 0.6 $\mu\text{g L}^{-1}$, alors que dans les secondes, les teneurs varient entre 0.01 et 0.001 ng L^{-1} , ce qui n'empêche pas qu'ils soient retrouvés.

Dans les eaux de surface, plusieurs antibiotiques ont été aussi détectés comme les sulfonamides (Hirsh et al., 1999; Boxall et al., 2005). Kolpin et al. (2002) ont détecté des traces d'antibiotiques dans 50% des eaux des 139 sites étudiés sur le territoire nord-américain.

Dans les eaux souterraines, marines, mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs antibiotiques et autres médicaments ont été détectés. Récemment, en France, une étude a montré dans les eaux de boisson la présence des plusieurs antibiotiques de quelques à plusieurs ng L^{-1} (Rabiet et al., 2006; Togola et Budzinski, 2008), ce que devient un problème très préoccupant.

I-6. LES RISQUES POUR L'ENVIRONNEMENT

Il faut théoriquement prendre en considération l'ensemble des systèmes écologiques, ce qui rend l'évaluation très difficile. Généralement l'évaluation porte sur un des maillons de ces systèmes et ne concerne qu'une substance isolée, tout en sachant que les effets peuvent être additifs, antagonistes ou synergiques lorsque les substances sont associées en mélange. Les risques peuvent s'évaluer selon les classes thérapeutiques. Dans ce travail, on va évaluer juste les effets des antibiotiques.

I-6-1. IMPACT SUR LES ÉCOSYSTÈMES AQUATIQUES ET TERRESTRES

La très large utilisation des antibiotiques en médecine humaine et vétérinaire est à l'origine de leur introduction dans l'environnement. Plusieurs antibiotiques sont excrétés de l'organisme sous forme inchangée et peuvent donc rester actifs et présenter des risques pour l'environnement. Ces antibiotiques peuvent aussi se concentrer dans la chaîne alimentaire. La plupart des antibiotiques ont un Facteur de Bio-Concentration (FBC) autour de «3» comme dans le cas de l'amoxicilline, d'autres ont une capacité de bio-concentration plus élevée comme le gliclazide (8.55) (Jones et al., 2002).

D'après Levi (2006), l'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement (Levi, 2006).

Un autre problème qui doit faire l'objet d'une évaluation est la relation avec la présence de bactéries antibiorésistantes. L'antibiorésistance s'explique par l'existence, chez les bactéries, de gènes leur permettant d'échapper à l'action des antibiotiques. Parmi les sources de transfert

à l'homme de ces bactéries résistantes, l'eau n'est qu'un des vecteurs. Dans des eaux usées d'élevage, Koenraad et al., (1994) ont observé la présence de 30% de *Campylobacter* résistants. De même, dans la Moselle, 0.6 à 6% des *Salmonella* isolées sont résistantes à divers antibiotiques (Schwartzbrod et al., 1983). Selvaratnam et Kunberger, (2004) ont aussi observé une augmentation de la fréquence de bactéries résistantes aux médicaments dans des eaux adjacentes à des fermes dont les sols ont fait l'objet d'épandages de boues de stations d'épuration. Le phénomène concerne aussi les eaux de mer (Junco et al., 2001), les eaux souterraines (MacKeon et al., 1995), les eaux potables (Leclerc et al., 1978) et même les eaux embouteillées (Massa et al., 1995).

Des échanges de gènes de résistance peuvent se produire entre les bactéries de l'environnement des fermes piscicoles et les bactéries de l'environnement terrestre, y compris des bactéries pathogènes pour les animaux et pour l'homme (Rhodes et al., 2000a,b; Sørnum, 2006). Par exemple, il y a des évidences moléculaires et épidémiologiques qui indiquent que des agents pathogènes pour le poisson comme les *Aeromonas* peuvent transmettre et partager des déterminants de résistance aux antibiotiques avec des *Escherichia coli* isolés chez l'homme (Rhodes et al 2000a,b; Sørnum, 2000; L'Abée-Lund et Sørnum, 2001, Sørnum et L'Abée-Lund, 2002; Sørnum., 2006). Les exemples de ces transferts de résistance entre les agents pathogènes pour les poissons et ceux de l'homme sont d'ailleurs assez nombreux (Cabello, 2006).

Les tests de toxicité aiguë de quelques antibiotiques ont montré une plus grande sensibilité sur des microalgues que sur des crustacés (Ferreira et al., 2007). Les tests de toxicité aiguë permettent aussi de montrer de grandes différences selon l'antibiotique sur certaines cibles: l'ofloxacine par exemple est particulièrement toxique pour les bactéries, la sulfonamide l'est pour les invertébrés, la chlorotétracycline l'est plus pour les algues (Hernando et al., 2006).

Les antibiotiques possèdent des effets immunosuppresseurs (Rijkers et al., 1980) et hépatotoxiques chez le poisson (Bruno, 1989). Des effets synergiques ont été observés sur des microorganismes de boues activées de STEP (Christensen et al., 2006). Il ne faut pas aussi négliger l'effet génotoxique de certains antibiotiques (Hartmann et al., 1998).

La présence d'antibiotiques peut également affecter la qualité des sols. Ils agiraient de deux manières:

- En perturbant la communauté bactérienne par leurs activités antibiotiques;
- En créant des résistances parmi les bactéries environnementales ou en apportant des bactéries résistantes transmises par les fumiers et purins, c'est-à-dire créés dans le tube digestif des animaux traités (Kemper, 2008).

I-6-2. LES RISQUES POUR L'HOMME

I-6-2-1. Nocivité directe

Ce sont les personnes qui travaillent dans les élevages qui courent les plus gros risques d'antibiorésistance (Pidcock, 1996; Van den Bogaard et al., 1997). Les fréquences de ces antibiorésistances ont été constatées plus élevée parmi les éleveurs que parmi les populations vivant en zone urbaine. Dans une étude de Levy et al. (1976), une semaine supplémentaire par la tétracycline destinée à des poulets avait suffi pour faire apparaître la résistance de tous les *Escherichia coli* isolés des fèces mais ils ont aussi observé que 31% des fermiers présentaient des souches d'*E. coli* résistantes à la tétracycline 5 à 6 mois après l'introduction de cette pratique.

Un autre risque pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques par les poissons et les coquillages commercialisés avec le risque d'altérer la flore intestinale normale, ce qui augmenterait la sensibilité aux infections bactériennes et le risque de sélection de bactéries antibiorésistantes (Grave et al., 1996 et 1999; Alderman et Hastings, 1998; McDermot et al., 2002; Greenless, 2003; Cabello, 2004; Salyers et al., 2004). Cette ingestion, qui concerne aussi les viandes, peut également générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer en l'absence d'information préventive. Les mêmes problèmes d'allergie et de toxicité peuvent aussi apparaître chez les ouvriers qui manipulent ces poissons dans les fermes piscicoles où ces antibiotiques et qui sont donc au contact cutané, intestinal et pulmonaire (Alderman et Hastings., 1998; Cabello, 2004 et 2006). L'ingestion d'antibiotiques par l'eau du robinet est également possible puisqu'une étude italienne a montré que des antibiotiques présentent à des taux de 0.6 à 1.7 ng L⁻¹ (Zuccato et al., 2000).

I-6-2-2. Nocivité indirecte

Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes à certains antibiotiques (Moubarek et al., 2003). Mais le risque le plus important, voir le danger principal de l'utilisation des antibiotiques dans l'alimentation des animaux provient de la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert de gènes de résistance à l'homme (Moubarek et al., 2003). Au Danemark, deux patients sont morts d'une infection à *Salmonella typhimurium* DT104 (Moubarek et al., 2003), cette souche bactérienne provenant d'une viande de porc contaminée. Des observations similaires ont été faites pour les *Campylobacters*, même aux Etats-Unis, une augmentation des infections acquises à *Campylobacter* résistants aux antibiotiques s'est également observée (Smith et al., 1999).

La mise en évidence du fait que les bactéries résistantes aux antibiotiques et que les déterminants de cette résistance passent de l'environnement aquatique à l'environnement terrestre a déjà eu pour résultante une restriction drastique de l'usage des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays. Ces restrictions ont inclus une augmentation des contrôles de prescriptions d'antibiotiques et une presque totale disparition de leur usage à titre prophylactique (Markestad et al., 1997; Lillehaug et al., 2003; Cabello, 2004; Goldberg et Naylor, 2005; Sørum 2006). Des nombreux antibiotiques efficaces dans les affections humaines, ont été totalement restreintes en aquaculture du fait qu'elles ont la capacité d'engendrer des résistances croisées (Hansen et al., 1992; Samuelsen et al., 1992 et 1994).

Il est souhaitable que des contrôles de la qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces antibiotiques. En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les substances médicamenteuses, essentiellement les antibiotiques, ne devrait pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les effluents et les eaux résiduaires chargées de médicaments jusqu'à leur quasi-totale élimination.

I-7. LA GESTION DES RISQUES (LÉGISLATION)

Aux Etats-Unis, une procédure d'évaluation du risque environnementale a été développé par la Food and Drug Administration (FDA) pour les nouveaux médicaments mis sur le marché. Depuis 1995, le "Center for Drug Evaluation and Research" (CDER) a élaboré une nouvelle directive qui prévoit: *«même les anciennes spécialités pharmaceutiques devraient être soumises à cette réglementation lors de leur renouvellement afin de minimiser l'impact éventuel des médicaments sur l'environnement»*.

Dans L'Union Européenne et en France, différentes dispositions sont actuellement en vigueur tant au titre du droit national que du droit communautaire, introduisant le cas échéant des obligations issues de la ratification d'instruments internationaux.

Les dispositions concernent l'encadrement:

- Des conditions d'autorisation de mise sur le marché (AMM) (Directive 2001/82/CE et Directive 2001/83/CE);
- Des conditions d'utilisation en vue de préserver la santé publique et l'environnement (Directive 96/29/Euratom);
- Des activités de production (Règlement (CE) n° 1907/2006);
- De l'élimination des déchets et de la gestion des effluents (Directive 2000/60/CE).

Les approches de réglementation sont assez semblables comme indiqué dans le Tableau I-6. Il subsiste une imperfection commune aux deux législations concernant l'évaluation du risque écologique qui ne prend pas en compte l'impact des médicaments ayant le même type de récepteurs.

Tableau I-6. Comparaison des réglementations en Europe et aux Etats-Unis de l'évaluation du risque environnemental des médicaments (Houeto, 2008).

UNION EUROPÉENNE		ETATS-UNIS	
Evaluation du risque	Conclusion	Evaluation du risque	Conclusion
$PEC_{SW} < 0.01 \mu g L^{-1}$	Pas de risque majeur pour l'environnement aquatique	$EIC < 1 \mu g L^{-1}$	Pas de risque majeur pour l'environnement
$PEC_{SW} > 0.01 \mu g L^{-1}$	Tests de toxicité aiguë sur espèces aquatiques (poissons, bactéries, crustacés algues): PNEC (LC_{50} , EC_{50} , NOEC)	$EIC > 1 \mu g L^{-1}$	Tests de dégradation et de dilution
$PEC_{SW} / PNEC_w < 1$	Pas de risque majeur pour l'environnement aquatique	$EEC < NOEC$ (espèces aquatiques et terrestres, EC_{50})	Pas de risque majeur pour l'environnement aquatique

EC_{50} = Concentration Efficace pour 50% des individus de l'espèce testée

EIC = *Expected Introduction Concentration*

EEC = *Effective Environmental Concentration* = EIC - perte de médicament par dégradation et dilution

LC_{50} = Concentration Létale pour 50% des individus de l'espèce testée

$NOEC$ = *No Observed Effect Concentration*

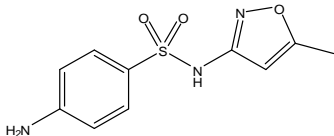
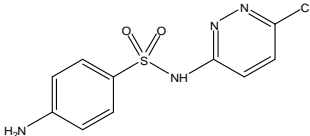
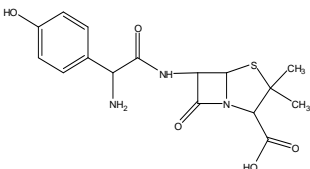
PEC = *Predicted Environmental Concentration*; PEC_{SW} = *PEC Soil Pore Water*

$PNEC$ = *Predicted No Effect Concentration*

I-8. PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES ANTIBIOTIQUES ÉTUDIÉS

La présence de résidus de substances médicamenteuses dans les eaux est liée à des rejets émis tout au long de leur cycle de vie depuis la fabrication des principes actifs, leur utilisation en milieu hospitalier, leurs utilisations vétérinaires, y compris la pisciculture. Le devenir et le comportement des médicaments dans les milieux aquatiques et terrestres demeurent peu connus mais peuvent être estimés à partir de leurs caractéristiques physico-chimiques. La solubilité dans l'eau, la constante de dissociation acide-base (pK_a), le point d'ébullition, les coefficients de partage octanol-eau (K_{ow}), etc. Les principales caractéristiques physico-chimiques de chaque antibiotique sont présentées au Tableau I-7.

Tableau I-7. Propriétés physico-chimiques des antibiotiques étudiés

Nom	Sulfaméthoxazole	Sulfachloropyridazine	Amoxicilline
Classe thérapeutique	Antibiotique	Antibiotique	Antibiotique
Famille	Sulfonamide	Sulfonamide	β -Lactame
Formule brute	$C_{10}H_{11}N_3O_3S$	$C_{10}H_9ClN_4O_2S$	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$
Masse molaire ($g\ mol^{-1}$)	253.3	287.4	365.4
Solubilité dans l'eau ($g\ L^{-1}$)	0.5 ^(a)	8.2 ^(b)	3.9 ^(c)
pK _a	1.8; 5.57 ^(d)	1.76; 5.71 ^(e)	2.4; 7.4; 9.6 ^(f)
MP (°C)	167 ^(g)	nd	194
logK _{ow}	0.89 ^(a)	-0.52 ^(e)	0.87 ^(h)
λ_{max} (nm)	270	269	233
Structure			

(a) : Klavarioti et al., 2009

(b) : Kay et al., 2004

(c) : Wang et al., 2009

(d) : Lin et al., 1997

(e) : Blakwell et al., 2004

(f) : Florence et Attwood, 2006

(g) : Loftsson et Hreinsdóttir, 2006

(h) : Jones et al., 2002

I-9. PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX CONTAMINÉES PAR DES POLLUANTS MÉDICAMENTEUX

I-9-1. LES PROCÉDÉS CLASSIQUES

I-9-1-1. Procédés biologiques

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques (Ingerslev et al., 2001; Drillia et al., 2005; Gauthier et al., 2010). Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels. De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter.

La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 (Loehr, 1977). Le rapport DCO/DBO₅, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro (Bliefert et Perraud, 2001).

I-9-1-2. Procédés physiques et physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires (Göbel et al., 2007; Saravia et Frimmel, 2008), les techniques d'adsorption (Bui et Choi, 2009; Brashi et al., 2010), et en particulier l'adsorption sur charbon actif (Snyder et al., 2007), l'osmose inverse (Watkinson et al., 2007) et les procédés de coagulation (Xing et Sun, 2009) et de floculation (Suarez et al., 2009). Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur.

I-9-1-3. L'incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération. Bisson et al. (1995) ont étudié expérimentalement, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1.19%.

I-9-2. COMPARAISON DES PROCÉDÉS

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le Tableau I-8 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau I-8. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.

Procédé	Biologique	Physico-chimique	Incinération
<i>Avantages</i>	Approprié pour les polluants insolubles	- Utilisation simple et rapide - Réduction significative de la DCO	- Efficacité de traitement exceptionnelle - Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.
<i>Inconvénients</i>	- Grandes quantités de boues biologiques générées - Besoins énergétiques importants - Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. - Nécessite des grands réservoirs d'aération. - Besoins de terrain important	- Formation de boues pré et post traitements nécessaires. - Ajouts de produits chimiques nécessaire. - Produits d'oxydation inconnus.	- Coût de traitement très élevé. - Production de dioxines. - Délai d'attente longue - Transport jusqu'à l'usine d'incinération

I-9-3. LES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

C'est dans l'intention de développer des techniques de traitement rapides, moins onéreuses et plus adaptées aux composés organiques réfractaires et/ou toxiques que les procédés d'oxydation avancée (POA) ont vu le jour. Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$) à température ambiante. Le développement des POA pour le traitement des eaux contaminées par les matières organiques est une tentative de tirer avantage de la non sélectivité et de la rapidité des réactions des $\bullet\text{OH}$. Les radicaux libres $\text{HO}_2\bullet$ et leur base conjuguée $\text{O}_2^{\bullet-}$ sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faibles que les radicaux hydroxyles (Bielski et al., 1985).

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tableau I-9), car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence:

- Ne pas induire de pollution secondaire;
- Ne pas être toxique;
- Ne pas être corrosif pour les équipements;
- Être le plus rentable possible;
- Être relativement simple à manipuler.

On comprend aisément pourquoi des oxydants puissants comme XeF , OF_2 et H_4RnO_6 , ne sont pas exploitables pour la dépollution à cause de leur extrême réactivité, leurs nocivités sous formes réduites et leur propension à former des trihalométhanés cancérigènes avec les matériaux organiques (Rook., 1974). Ainsi seuls les oxydants sans halogène ni métal et basés sur l'oxygène: ($\bullet\text{OH}$, O_2 , O_3 et H_2O_2), sont attractifs pour le traitement de l'eau.

Tableau I-9. Potentiels standard de réduction de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux (Lide, 2003).

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2.80*
O_3	2.07
H_2O_2	1.77
$\text{HO}_2\cdot$	1.70
MnO_4^-	1.67
ClO_2	1.50
O_2	1.23

* En milieu acide et pour la réaction : $\cdot\text{OH} + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

Ce tableau résume les potentiels de réduction des oxydants couramment utilisés en milieux aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir oxydant le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ($E^\circ = 3.05 \text{ V/ESH}$ à 25°C).

On peut distinguer cinq types de POA : (1) POA basés sur la photolyse du H_2O_2 (i.e., UV/ H_2O_2), (2) POA basés sur l'ozonation (i.e., O_3 , O_3/UV , $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (3) POA basés sur la réaction de Fenton (i.e., $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$), (4) POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (i.e., TiO_2/UV), et (5) POA basés sur électrochimie (oxydation anodique et électro-Fenton).

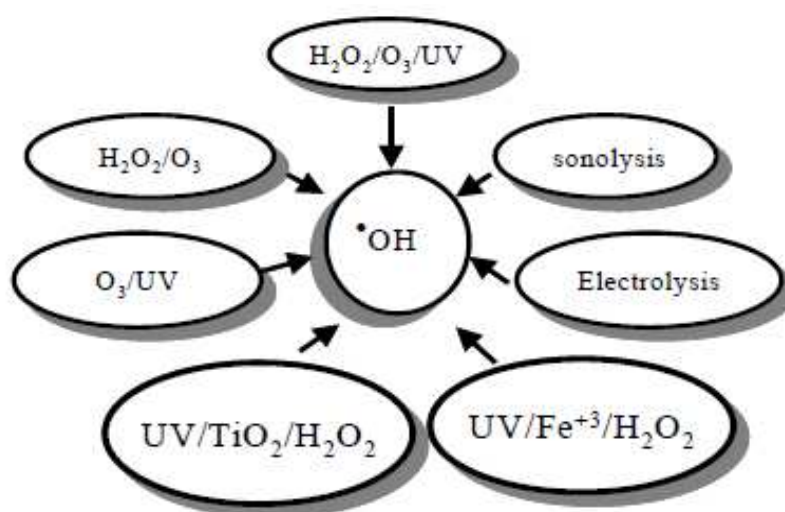


Figure I-2. Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles (Sarria Muñoz, 2003).

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\bullet\text{OH}$ par des composés organiques et/ou inorganiques (par exemple, les constantes de vitesse de réaction des carbonates et bicarbonates avec le radical hydroxyle sont de $1.5 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $4.2 \times 10^8 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$, respectivement) (Stahelin et Hoigné, 1982). Ces constantes étant assez élevées, les carbonates et bicarbonates peuvent compromettre l'efficacité d'un POA donné par la consommation des radicaux $\bullet\text{OH}$.

Même si la plupart des réactions et variables gouvernant les POA sont similaires, il est néanmoins important de saisir les différences fondamentales entre ces procédés, car ils affectent l'efficacité des traitements et les coûts économiques. C'est pour cette raison qu'une partie de ce chapitre est consacré aux procédés d'oxydation avancée photochimiques homogènes et hétérogènes et électrochimiques avec une attention plus particulière pour les procédés Fenton et électro-Fenton. Les paragraphes suivant n'ont pas pour but de détailler les principes des procédés mais simplement d'en exposer les caractéristiques principales afin de mettre en valeur l'apport du procédé électro-Fenton aux POA.

I-9-3-1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Le radical hydroxyle est l'un des oxydants les plus forts parmi les radicaux oxygénés ($E^\circ = 2.8 \text{ V/ESH}$ en milieu acide et à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) (Tableau I-9). En milieu alcalin fort, il existe sous sa forme conjuguée, le radical anion $\text{O}^{\bullet-}$ ($\text{pK}_a = 11.9$, voir Réaction I-1 (Buxton et al., 1988)), réagissant plus lentement par attaque nucléophile. En milieu acide, les radicaux hydroxyles réagissent par attaque électrophile. Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de $540 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 188 nm (Buxton et al., 1988). Ce sont des entités qui se diffusent faiblement, le coefficient de diffusion étant de l'ordre de $2 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (Buxton et al., 1988).



Les radicaux $\bullet\text{OH}$ sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux par trois types de réactions décrites ci-dessous (Bossmann et al., 1998).

I-9-3-2. Mécanismes réactionnels et mode d'action des radicaux hydroxyles

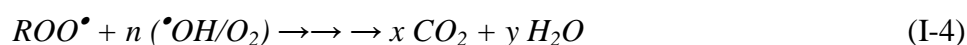
Les POA sont principalement basés sur la chimie des radicaux $\bullet\text{OH}$ qui constituent les plus importants réactifs intermédiaires responsable de l'oxydation des composés organiques. Ils réagissent suivant trois possibles mécanismes d'action:

Arrachement d'atome d'hydrogène (déshydrogénation)

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

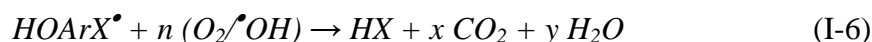


Le radical $R\bullet$ ainsi formé réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire pour donner le radical peroxyde $\text{ROO}\bullet$, initiant une séquence de réaction de dégradation oxydante conduisant à la minéralisation du composé RH (Buxton et al., 1988):



Addition électrophile sur des liaisons non saturées (hydroxylation)

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



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

Tableau I-10. Orientation de la réaction d'hydroxylation par les substituants lors de la substitution électrophile sur les aromatiques (Vollhart et Schore, 1995).

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

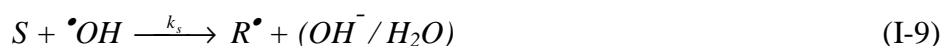
Transfert d'électrons (oxydo-réduction)

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



I-9-3-3. Constantes cinétiques de réaction entre $\bullet OH$ et composés organiques

Sur le plan cinétique, la vitesse de réaction du radical hydroxyle sur les substrats organiques (S) obéit à une loi cinétique d'ordre 2: ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique et ordre 1 par rapport à la concentration en $\bullet OH$:



Aussi peut-on écrire la vitesse de disparition d'un substrat organique S de la manière suivante ($k_{\bullet OH}$ étant la constante de vitesse de la réaction entre S et $\bullet OH$):

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\bullet OH} [\bullet OH] [S] \quad (I-10)$$

La réaction qui génère le radical hydroxyle, est l'étape limitante dans l'oxydation de la plupart des composés organiques puisque cette réaction est relativement lente par rapport à la consommation des radicaux hydroxydes par les composés organiques et par les intermédiaires

et sous-produits d'oxydation formés, des processus extrêmement rapides avec des constantes de vitesse de l'ordre de 10^7 à $10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

Les radicaux hydroxyles étant lentement générés et rapidement consommés, il en résulte que la concentration en radicaux hydroxyles est maintenue dans la solution à une valeur quasi-stationnaire. On peut donc écrire:

$$\frac{d[\bullet\text{OH}]}{dt} = 0 \quad (\text{I-11})$$

La concentration en radicaux hydroxyles étant constante, la vitesse d'oxydation du composé organique peut être décrite par une loi cinétique apparente d'ordre 1 par rapport à la concentration en composé organique:

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{app} [S] \quad (\text{I-12})$$

$$\text{avec: } k_{app} = k_{\bullet\text{OH}} [\bullet\text{OH}]$$

Il s'ensuit donc que la cinétique de dégradation du substrat organique par les $\bullet\text{OH}$ peut être décrite par l'équation ci-dessous:

$$\text{Ln}\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) = -k_{app} \cdot t \quad (\text{I-13})$$

Le suivi de la disparition du substrat S en fonction du temps permet donc d'estimer expérimentalement la constante cinétique apparente du pseudo-premier ordre.

La constante de vitesse d'ordre 2 (constante absolue de la réaction d'oxydation du S par $\bullet\text{OH}$) peut être déterminée par la méthode de cinétique de compétition, en mettant en compétition le substrat de constante k_s à déterminer avec un composé de référence dont la constante cinétique est connue (Oturán et al., 1999). Dans le cas où l'on admet que la dégradation des deux composés S et S' ne résulte que de l'attaque par les radicaux hydroxyles, les variations des concentrations au cours du temps sont données par les équations (I-10) et (I-14).

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_{\bullet\text{OH}(S)} [\bullet\text{OH}] [S] \quad (\text{I-10})$$

$$-\frac{d[S']}{dt} = k'_{\bullet\text{OH}(S')} [\bullet\text{OH}] [S'] \quad (\text{I-14})$$

L'intégration et le rapport des équations (I-10) et (I-14) conduit à l'équation (I-15):

$$\ln \frac{[S]_0}{[S]_t} = \frac{k_s}{k_{s'}} \times \ln \frac{[S']_0}{[S']_t} \quad (\text{I-15})$$

La constante $k'_{\bullet\text{OH}(S)}$ étant connue, la pente du graphe $\ln \frac{[S]_0}{[S]_t}$ en fonction de $\ln \frac{[S']_0}{[S']_t}$ permet de déterminer $k_{\bullet\text{OH}(S)}$. C'est la méthode qui a été utilisée dans ce travail pour déterminer les constantes cinétiques des composés organiques étudiés par les radicaux hydroxyles. Le Tableau I-11 présente les valeurs de constantes de vitesse de réactions des $\bullet\text{OH}$ avec quelques composés organiques.

Tableau. I-11. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\bullet\text{OH}$ avec des composés organiques (Haag et David Yao 1992 réviser; László et Erzsébet, 2008; Outran et al., 2008b; Murati et al., 2009; Trabelsi et al., 2009).

Composé	k ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)	Référence
2,4,6-Trinitrotoluene (TNT)	2.06×10^{10}	Murati et al., 2009
Benzene	7.9×10^9	Wojnárovits et Takács, 2008
Toluene	5.1×10^9	Wojnárovits et Takács, 2008
Phenol	6.6×10^9	Wojnárovits et Takács, 2008
2-Methylphenol	1.1×10^{10}	Wojnárovits et Takács, 2008
4-Methylphenol	1.2×10^{10}	Wojnárovits et Takács, 2008
4-Nitrophenol	3.8×10^9	Wojnárovits et Takács, 2008
<i>N</i> -Phenylhydroxylamine	1.5×10^{10}	Wojnárovits et Takács, 2008
Aniline	15×10^9	Wojnárovits et Takács, 2008
Anhydride Phtalique	9.1×10^8	Trabelsi et al., 2009
Azobenzene	2.0×10^{10}	Wojnárovits et Takács, 2008
Atrazine	2.4×10^9	Haag et David Yao, 1992
Acide oxalique	0.14×10^7	Outran et al., 2008b
Acide formique	8.2×10^7	Outran et al., 2008b
Acide acétique	2.8×10^7	Outran et al., 2008b
Acide glyoxylique	2.3×10^7	Outran et al., 2008b

A partir de ce tableau, on peut noter que le radical hydroxyle réagit plus rapidement sur les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) que sur les composés aliphatiques tels que les acides organiques qui sont des sous-produits d'oxydation. Le mécanisme d'addition des radicaux hydroxyles sur les composés aromatiques aboutit à la formation de radicaux cyclohexadiényles. Les positions ortho et para d'un substituant électro-donneur sont

attaquées de préférence. Il faut noter aussi que ce radical peut réagir avec les composés inorganiques présents dans les eaux ou avec les réactifs utilisés dans le traitement des eaux (Tableau I-12). En général, l'oxydation de ces composés inorganiques présente des valeurs de constantes cinétiques faibles comparées aux valeurs des composés organiques.

Tableau. I-12. Quelques valeurs de constantes de vitesse de réaction de $\bullet\text{OH}$ avec des composés inorganiques (Cater et al., 1990; Haag et David Yao 1992).

Composé	k ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)
HSO_4^{2-}	$3.5-17 \times 10^9$
H_2O_2	2.7×10^7
Fe^{2+}	3.2×10^8
Cu^{2+}	3.5×10^8
Cl^-	4.3×10^9
ClO^-	8.8×10^9

En outre, l'oxydation des composés organiques se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions:

- (i) Réactions d'initiation avec la formation des espèces radicalaire $\text{R}\bullet$,



- (ii) Réactions de propagation où les radicaux réagissent avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissout dans la solution,



- (iii) Réactions de terminaison où les radicaux se recombinent entre eux



I-9-4. GÉNÉRATION DES RADICAUX $\bullet\text{OH}$: PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE

I-9-4-1. Procédé d'ozonation

I-9-4-1-1. Ozonation

L'ozone a été découvert en 1939 par C. F. Shombein. Sa structure moléculaire est un triangle isocèle avec un angle de $(127 \pm 3)^\circ$, une base large de 0.224 nm et des cotés de même longueur, 0.126 ± 0.002 nm (Horvath et al., 1985). L'ozone est un oxydant très puissant, son potentiel redox étant de 2.07 V/ESH (à 25 °C), alors que celui du chlore n'est que de 1.36 V/ESH (à 25 °C). Le couple d'oxydo-réduction en présence est le suivant:

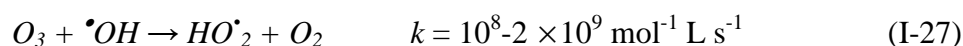


Par conséquent, l'ozone moléculaire est capable d'oxyder de nombreux composés organiques, d'où son utilisation dans le traitement des eaux. Mais, en raison de sa faible solubilité dans l'eau et plus particulièrement son caractère explosive, il doit être généré sur site, juste avant son utilisation. La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



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

L'ozone est relativement instable dans l'eau et subit une décomposition assez rapide. Ainsi, à 20 °C, le temps de demi-vie de l'ozone dans l'eau est d'environ 20-30 min (Wei, 1986), en milieu basique cette décomposition est accélérée (Stahelin et Hoigné, 1982; Tomiyasu et al., 1985). Les réactions intervenant dans la décomposition de l'ozone dans l'eau peuvent donc être écrites comme suit, en tenant compte du pH de la solution considérée (Von Gunten, 2003):

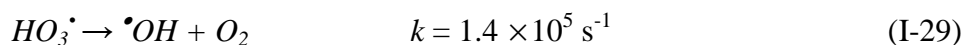


En milieu de $\text{pH} \leq 8$:



avec $k_{\text{direct}} = 5 \times 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ et $k_{\text{indirect}} = 3.3 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$

suivi par:

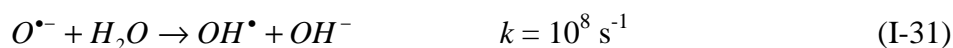


En milieu de $\text{pH} \geq 8$:



avec $k_{\text{direct}} = 2.1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ et $k_{\text{indirect}} = 3.3 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$.

et ensuite:



La phase d'initiation conduit à la formation d'espèces radicalaires, en particulier le radical hydroxyle, susceptibles ensuite d'accélérer la décomposition de l'ozone par des réactions de propagation. Ces radicaux peuvent également réagir avec des substrats organiques et/ou inorganiques présents dans le milieu (Hoigné et Bader, 1976). L'oxydation de composés organiques par ozonation peut se faire selon les deux voies suivantes (Hoigné et Bader, 1978, 1979 et 1983): (1) une oxydation directe par l'ozone moléculaire dissous en solution aqueuse, et (2) une oxydation indirecte par les radicaux hydroxyles, générés lors de la décomposition de l'ozone moléculaire (Réactions I-30 et I-31). Les réactions directes par O_3 sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute), alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (de l'ordre de quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire. Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires.

L'emploi de l'ozone pour la dégradation de certains médicaments a été étudié. L'efficacité de cette méthode varie d'une molécule à une autre. Pour certains antibiotiques, le taux de minéralisation est dans l'ordre de 30% après plusieurs heures de traitement (Andreozzi et al., 2003). Dans le cas d'amoxicilline, par exemple, la minéralisation est faible même pour une longue durée de traitement (Andreozzi et al., 2005).

I-9-4-1-2. Peroxonation (H_2O_2/O_3)

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par la réaction entre l’ozone et le peroxyde d’hydrogène suivant la Réaction I-32 (Duguet et al., 1989):



Même si ce procédé est plus efficace que l’ozonation grâce à la formation de radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre O_3 et H_2O_2 . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l’ozonation, à savoir, la faible solubilité de O_3 , les réactions parasites consommant les $\bullet OH$ et le type de polluant (Hernandez et al., 2002). En revanche, l’ozonation et la peroxonation présentent l’avantage, par rapport aux procédés photochimiques (irradiation UV), de fonctionner dans une eau de forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmission des rayonnements dans l’effluent.

I-9-4-2. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2)

Bien que le réactif de Fenton ait été découvert à la fin du XIXème siècle, son application comme procédé d’oxydation pour détruire les composés organiques toxiques n’a pas été expérimentée avant la fin des années 1960. Le système de Fenton classique consiste en un simple mélange de deux réactifs, le fer ferreux et le peroxyde d’hydrogène. D’autres systèmes Fenton ont été développés ces dernières années pour améliorer les performances de ce procédé, et réduire les coûts de fonctionnement dans certains cas. Il s’agit des procédés photo-Fenton et électro-Fenton. (Brillas et al., 2009)

La réaction principale, permettant la génération de radicaux hydroxyles dans le milieu aqueux et les réactions radicalaires en chaîne sont présentées ci-dessous:



$$k = 51-76 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \text{ (Gallard et al., 1998; De Laat et al., 2004)}$$

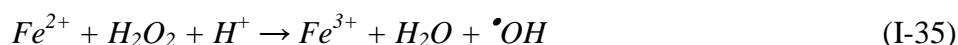
Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d’hydrogène pour régénérer le fer ferreux selon la réaction suivante:



$$k = 3.1 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1} \text{ (Oturán et al., 2004)}$$

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

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



Dans leur étude sur la décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels de fer, Haber et Weiss (1934) ont observé qu'en présence d'un excès de H_2O_2 par rapport au fer ferrique, le peroxyde d'hydrogène se décomposait, générant davantage d'oxygène moléculaire que de fer ferrique formé. Pour expliquer cela, ils ont suggéré deux réactions intermédiaires qui contribuent à maintenir la réaction en chaîne en milieu acide (souvent appelées «cycle de Haber-Weiss»):



Dans les années suivantes, la première réaction du cycle de Haber-Weiss (I-36) a été confirmée dans les systèmes pour lesquels un excès de peroxyde d'hydrogène est présent par rapport au fer ferrique. En revanche, la deuxième réaction (I-37) (souvent appelée «réaction de Haber-Weiss») a été démontrée trop lente pour représenter une voie efficace capable de maintenir la réaction en chaîne. En effet, Koppenol et al. (1978) ont montré que la réaction du peroxyde d'hydrogène avec $HO_2\bullet$ ou $O_2^{\bullet -}$ était trop lente pour être une source efficace en radicaux hydroxyles, résultat confirmé par Czapski et Ilan (1978) qui ont montré que la deuxième réaction était un processus extrêmement lent en milieux aqueux ($k < 10 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$). Les résultats de Bielski et al. (1985) et Ferradini et al. (1978) confirment cela, avec des constantes de vitesse estimées à 0.5 et 2.25 $\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ pour la réaction I-36 en milieu acide fort et la réaction I-37 en milieu légèrement acide ou neutre, respectivement. Il était donc nécessaire de faire intervenir une autre réaction pour expliquer la formation d'oxygène observée dans les expériences réalisées. En fait, la réduction du radical $HO_2\bullet$ par le fer ferrique a été proposée comme source d'oxygène en milieu très acide (Barb et al., 1951):



Par ailleurs, de nombreuses réactions interviennent dans le système de Fenton; une liste limitée des réactions résumant le mécanisme du système Fenton est présentée dans le Tableau

I-13. Cependant, la réactivité des radicaux hydroxyles sur les composés organiques n'a été reconnue que dans les années 1930 une fois son mécanisme réactionnel étudié. De nos jours, le réactif de Fenton ($Fe^{2+} + H_2O_2$) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables mais aussi des sols pollués.

Tableau. I-13. Les principales réactions intervenant dans le système de Fenton et les constantes cinétiques correspondantes (Oturán et al., 2004).

Réaction	k ($mol^{-1} L s^{-1}$)	Réaction
<i>Initiation :</i>		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO^- + \bullet OH$	51-76	(I-33)
<i>Catalyse : régénération du fer (II):</i>		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+$	3.1×10^{-3}	(I-34)
$Fe^{3+} + HO_2\bullet \rightarrow O_2 + Fe^{2+} + H^+$	2×10^4	(I-38)
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet -} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5×10^7	(I-39)
<i>Propagation :</i>		
$OH\bullet + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$	3.3×10^7	(I-36)
$HO_2\bullet \rightarrow H^+ + O_2^{\bullet -}$	1.6×10^5	(I-40)
$RH + \bullet OH \rightarrow R\bullet + H_2O$	10^7-10^9	(I-16)
$ArH + \bullet OH \rightarrow ArHOH$	10^8-10^{10}	(I-5)
<i>Inhibition :</i>		
$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + OH^-$	4.3×10^8	(I-41)
$Fe^{2+} + HO_2\bullet + H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1.2×10^6	(I-42)
$H_2O_2 + \bullet OH \rightarrow H_2O + HO_2\bullet$	$2-3.8 \times 10^7$	(I-36)
$Fe^{2+} + O_2^{\bullet -} + 2H^+ \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1.0×10^7	(I-43)
$O_2^{\bullet -} + HO_2\bullet + H^+ \rightarrow H_2O_2 + O_2$	9.7×10^7	(I-44)
$HO_2\bullet + HO_2\bullet \rightarrow H_2O_2 + O_2$	8.3×10^7	(I-45)
$HO_2\bullet + \bullet OH \rightarrow H_2O + O_2$	7.1×10^9	(I-46)
$O_2^{\bullet -} + HO\bullet \rightarrow OH^- + O_2$	1.0×10^{10}	(I-47)
$O_2^{\bullet -} + HO\bullet + H_2O \rightarrow H_2O + O_2 + OH^-$	9.7×10^7	(I-48)
$HO\bullet + HO\bullet \rightarrow H_2O_2$	5.2×10^9	(I-49)

L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont: le pH (Pignatello et Sun, 1995; Scott et al., 1995; Sun et al., 2007), la concentration de Fe^{2+} (Krutzler et Bauer, 1999; Behnajady et al., 2007; Oturan et al., 2010), la concentration de H_2O_2 (Santos et al., 2007;

Bautista et al., 2007), la concentration initiale des polluants (Rupert et al., 1993; Boufia-Chergui et al., 2010) et la température (Rodriguez et al., 2002; Gulkaya et al., 2006).

I-9-4-2-1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

✚ Effet du pH

La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2.5 et 3.5 (Pignatello et Sun, 1995; Gallard et al., 1998). En effet, en dessous du pH 2.5 trois réactions vont diminuer l'efficacité de la réaction:

1. Formation de complexe ferreux avec H_2O_2 ($[Fe^{III}(HO_2)]^{2+}$) (Gallard et al., 1999);
2. Inhibition de la vitesse de réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 (Sanz et al., 2003);
3. Augmentation du rôle de piègeur de radicaux du H_2O_2 (Réaction I-36).

Pour les valeurs de pH plus élevées que 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$. Ce précipité étant très stable ($K_s = 10^{-38}$), la réduction du Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et la régénération de Fe^{2+} , comme initiateur de production de radicaux $\bullet OH$, devient l'étape cinétiquement limitante du procédé.

✚ Effet de température

Peu de travaux ont été menés afin d'évaluer l'influence de la température sur la réaction de Fenton. Toutefois, l'absence d'influence de ce paramètre a été notée lors de l'oxydation de l'acide *p*-hydroxybenzoïque (gamme de 11 à 41 °C). Ceci peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme radicalaire ne nécessite qu'une faible énergie d'activation (Rivas et al., 2001).

✚ Influence de la concentration de Fe(II)

Il a été démontré dans de nombreuses études (Kavitha et Palanivelu, 2005), qu'une forte concentration de Fe^{2+} (comme catalyseur), dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de Fe^{2+} a pour conséquence une diminution de l'efficacité de procédé due à la réaction parasite (I-41) entre $\bullet OH$ et Fe^{2+} (Oturán et al., 1999).

Influence de la concentration de H₂O₂

Le rapport de concentration des réactifs, $r = [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$, est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Une étude a été démontrée que l'augmentation de taux d'abattement du diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport r et celle de la concentration du catalyseur (Edelahi, 2004). Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles (Réactions I-36 et I-41) et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

I-9-4-2-2. Les inconvénients du système Fenton

La réaction de Fenton présente un certain nombre d'inconvénients:

- La très lente régénération de Fe^{2+} (catalyseur) d'où son ajout continu en cours de traitement;
- La nécessité d'opérer dans un milieu à pH avoisinant 3. C'est une technique très limitée par la gamme de pH;
- L'usage de doses élevées de réactifs pour oxyder certaines classes de composés organiques;
- La production de boues d'hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Un pH de 3 est un excès de peroxyde d'hydrogène par rapport au Fe^{3+} doivent être requis pour optimiser ce procédé. Ces inconvénients du procédé Fenton font que depuis plusieurs années de nombreuses études s'intéressent au couplage de cette réaction aux autres techniques: Fenton et l'électrochimie (électro-Fenton), Fenton et la photochimie (photo-Fenton) afin d'optimiser la génération des radicaux hydroxyles pour traiter efficacement la pollution organique en milieu aqueux.

I-9-4-3. Procédés photochimiques

La dégradation des micropolluants organiques est possible à travers divers procédés photochimiques qui nécessitent une source artificielle de rayonnement (Wan et al., 1994) ou l'irradiation par des rayonnements solaires (Kochany et Maguire, 1994). La plupart de ces

méthodes requièrent une durée de traitement longue avec une quantité d'énergie importante et c'est rarement qu'on obtient une dégradation complète des polluants. Le rendement de dégradation par des POA photochimiques peut être nettement amélioré en utilisant la photocatalyse homogène ou hétérogène (Sun et Pignatello, 1995). Les procédés homogènes (photolyse de H₂O₂, photo-Fenton, etc.) se déroulent en milieu homogène, contrairement aux procédés hétérogènes qui emploient des semi-conducteurs tels que TiO₂, ZnO, etc. pour la catalyse.

I-9-4-3-1. Photolyse de H₂O₂

La photolyse de H₂O₂ (système UV/H₂O₂) est intéressante car relativement peu coûteuse comme le montrent les nombreuses mises en œuvre de ce procédé à grande échelle. En effet, le surcoût engendré par l'utilisation de H₂O₂ reste inférieur au coût généré par une consommation électrique permettant d'assurer le même niveau d'oxydation avec une simple irradiation UV (Miller et al., 1988). Des longueurs d'onde UV de 200 à 280 nm (λ_{\max} étant égale à 260 nm) provoquent la décomposition de H₂O₂, ce qui génère des radicaux hydroxyles, avec un rendement quantique de deux \bullet OH formés par photon absorbé (Legrini et al., 1993; Venkatadri et Peters, 1993):



Cette production rapide de radicaux \bullet OH permet d'initier des mécanismes radicalaires. Dans un tel système, la voie de dégradation prédominante des contaminants organiques est donc l'oxydation par les radicaux \bullet OH. Ainsi, la vitesse de l'oxydation chimique du contaminant est limitée par la formation des radicaux hydroxyles. Par conséquent, il est important d'opérer dans des conditions qui permettent une photolyse efficace du peroxyde d'hydrogène. Mais ce procédé est pénalisé par un très faible coefficient d'absorption de H₂O₂ ($\epsilon = 18.6 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ au λ_{\max}), ce qui diminue son efficacité.

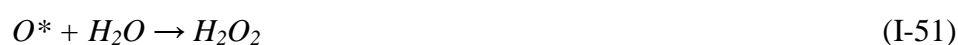
En ce qui concerne la réhabilitation de matrices solides, tels que les sols contaminés, les traitements basés sur la photolyse (UV ou UV/H₂O₂) sont d'une efficacité très limitée. En effet, les rayonnements UV ne peuvent pénétrer à l'intérieur de la matrice, limitant ainsi les réactions d'oxydation possibles.

I-9-4-3-2. Photolyse de O₃

L'ozonation combinée au rayonnement UV est un procédé utilisé depuis les années 1970. Un processus en deux étapes a été proposé. Tout d'abord, il y a photolyse de l'ozone induite par la lumière ($\lambda \leq 315$ nm), pour donner un atome d'oxygène à l'état excité:



Celui-ci réagit alors avec une molécule d'eau, en solution aqueuse, pour former du peroxyde d'hydrogène (en phase gazeuse, la réaction de l'atome d'oxygène avec l'eau donne directement des radicaux hydroxyles):



Les radicaux hydroxyles peuvent ensuite être générés, soit par décomposition de l'ozone en présence de HO_2^- , soit par photolyse de H_2O_2 comme montré avant :



Le coefficient d'absorption molaire de l'ozone ($\epsilon_{O_3} = 3600 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) est largement supérieur à celui de H_2O_2 ($18.6 \text{ L}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) à 254 nm. Par conséquent, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations que la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une source UV à basse pression de mercure émettant à 254 nm. L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées (Sauleda et Brillas, 2001). Ce procédé semble être de nos jours le plus fréquemment utilisé pour dégrader une large gamme de composés dans les eaux, notamment pour éliminer les composés organiques réfractaires et toxiques, les bactéries et les virus.

I-9-4-3-3. Photo-peroxonation O₃/H₂O₂/UV

L'ozonation couplée à la fois au rayonnement UV et au peroxyde d'hydrogène assure une meilleure décomposition de l'ozone que les deux procédés précédents, d'où une meilleure génération des radicaux, en particulier du radical hydroxyle. Ce procédé combine en effet plusieurs voies de formation des radicaux hydroxyles, et offre de ce fait de plus larges applications. Il peut en particulier être utilisé pour le traitement d'eaux usées de pH variables, colorées ou troubles. Toutefois, comme tout procédé mettant en œuvre l'ozone, ses performances sont étroitement liées à une dissolution efficace du gaz O₃ dans la solution

aqueuse. En outre, le coût global de ce procédé est très élevé, et son application reste donc limitée à des cas bien spécifiques.

I-9-4-3-4. Photo-Fenton (photocatalyse homogène)

Le procédé photo-Fenton s'appuie sur la réaction de Fenton entre H_2O_2 (agent oxydant) et Fe^{2+} (catalyseur) (Réaction I-33) couplée à l'irradiation UV/visible pour le traitement d'eaux usées. L'irradiation UV/visible augmente considérablement la vitesse de formation des radicaux $\bullet OH$ par la catalyse de réaction de Fenton d'une part, et par la photolyse du Fe(III) (Réaction I-53) ainsi que celle du peroxyde d'hydrogène (Réaction I-49) d'autre part, mais la contribution de cette dernière réaction à la méthode photo-Fenton peut être considérée négligeable car H_2O_2 absorbe peu ces radiations.



L'efficacité du traitement photo Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions Fe^{3+} et H_2O_2 et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en Fe^{2+} et/ou H_2O_2 augmente plus la quantité de $\bullet OH$ produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation est important. Mais les concentrations trop élevées de ces réactifs peuvent diminuer l'efficacité du procédé à cause d'augmentation de la vitesse des réactions parasites I-36 et I-41. D'où la recherche d'un rapport $r = [H_2O_2]/[Fe^{3+}]$.

Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que H_2O_2 ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques une fois H_2O_2 consommé. Bien que moins exposé à la turbidité de la solution que les autres procédés de photolyse, ce procédé en est malgré tout dépendant.

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes:

- Un apport supplémentaire de radicaux $\bullet OH$ par la photo-réduction du Fe(III);
- Une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton;
- Une minimisation de la réduction des $\bullet OH$ par le Fe^{2+} puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* (Pignatello et Sun, 1995).

L'un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en compte. Il s'a ajoute des quantités importantes de H₂O₂ à utiliser. En outre, il s'en suit la génération de photo-produits parfois difficiles à identifier.

La plupart des procédés de photolyse sont tributaires des faibles coefficients d'absorption (H₂O₂/UV, H₂O₂/ Fe²⁺/UV) ou des faibles solubilités de leurs réactifs (O₃/UV, O₃/H₂O₂/UV). Ainsi les procédés de photolyse homogène nécessitent de longues périodes de traitement. La dégradation complète de la matière organique est rarement achevée et les sous-produits de dégradation restent non identifiés.

I-9-4-3-5. Photocatalyse hétérogène (TiO₂/UV)

L'oxydation de polluants organiques par la photocatalyse hétérogène, tel que le procédé TiO₂/UV, a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une excellente revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse (Hoffmann et al., 1995). La structure électronique des semi-conducteurs est caractérisée par une bande de valence entièrement remplie, et une bande de conduction complètement vide. Sous l'effet d'une irradiation UV, dont l'énergie des photons est supérieure ou égale à la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction, un électron de la bande de valence passe dans la bande de conduction (noté e^-_{CB}), laissant un trou dans la bande de valence (noté h^+_{VB}) :



L'énergie des photons doit donc être adaptée à l'absorption du semi-conducteur, et non à celle des contaminants à oxyder comme c'est le cas dans un procédé de photolyse homogène. Pour le TiO₂, la différence d'énergie entre les bandes de valence et de conduction étant de 3.02 eV, cela impose un rayonnement tel que $\lambda \leq 400$ nm (Herrmann, 1999). Les entités formées peuvent ensuite se recombiner, être piégées, ou réagir à la surface du catalyseur, soit avec un accepteur d'électrons (i.e., oxydant), soit avec un donneur d'électrons (i.e., réducteur). Ainsi, des radicaux hydroxyles sont formés à la surface du catalyseur par oxydation des molécules d'eau adsorbées (Réaction I-55), des ions hydroxydes ou des groupements titanols de surface (-TiOH). Les radicaux superoxydes et perhydroxyles sont également formés par les réactions

entre les électrons et l'oxygène adsorbé. En fait, les principales réactions mises en jeu sont les suivantes (Wen et al., 2002):



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



Le radical $\bullet OH$ peut donc être formé de nouveau à partir du peroxyde d'hydrogène généré, (Ollis et al., 1991; Hua et al., 1995) :



Les entités e_{CB}^- et h_{VB}^+ peuvent toutes deux contribuer directement à la dégradation de composés organiques à la surface du catalyseur, car leur potentiel est suffisant pour réduire ou oxyder respectivement de nombreuses molécules organiques: entre +0.5 et -1.5V/ESH, et entre +1 et 3.5 V/ESH, respectivement (Hoffmann et al., 1995; Wen et al., 2002). En outre, ils participent à la formation de radicaux dans le milieu. Ainsi, les trous peuvent réagir avec des ions hydroxydes ou des molécules d'eau pour former les radicaux hydroxyles, tandis que les électrons de la bande de conduction sont captés par des molécules d'oxygène pour générer des radicaux $O_2^{\bullet -}$ ou du peroxyde d'hydrogène en présence de protons. Les espèces radicalaires

ainsi formées jouent un rôle essentiel dans l'oxydation des substrats en solution (Wen et al., 2002). En fait, en vue d'une minéralisation, les espèces oxydantes les plus réactives dans un tel système sont h^+_{VB} et $\bullet OH$. La dégradation des composés dépend d'un certain nombre de paramètres: la nature du semi-conducteur et sa concentration dans la solution, la porosité des particules, la concentration dans le milieu des donneurs et accepteurs d'électrons (en particulier la concentration en oxygène dissous, anions et cations), l'intensité du rayonnement UV, le pH de la solution, et la température.

Le TiO_2 a été largement étudié à des concentrations de l'ordre de 1 à 5 g L^{-1} . Ce semi-conducteur est biologiquement et chimiquement inerte, stable (en milieu acide et basique), insoluble, non toxique et moins coûteux que d'autres catalyseurs (par exemple, ZnO , Fe_2O_3 , CdS ou ZnS). Ce semi-conducteur peut être utilisé soit en suspension, soit immobilisé (Pelizzetti et al., 1990; Ollis et al., 1991; Tanaka et al., 1992). Ce procédé présente l'avantage de pouvoir être utilisé avec de la lumière artificielle ou la lumière solaire, ce qui évite l'utilisation des lampes UV ou à xénon, avec des vitesses de dégradations comparables (Herrman et al., 1999).

I-9-4-3-6. Irradiation par les ultrasons (Sonolyse)

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation dans des milieux liquides. La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides. Des bulles de cavitation sont produites pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques (Figure I-3). L'irradiation d'une solution aqueuse par des ultrasons avec des fréquences allant de 15 à 100 MHz provoque plusieurs transformations chimiques et physiques (Macounova et al., 1998) tels que:

- Des phénomènes physiques, avec micro-mélange de la solution et amélioration du transfert de matière;
- Des phénomènes chimiques, avec l'apparition de température et de pression très élevées (*hot spot*) lors de la compression des bulles et la génération d'espèces oxydantes comme les radicaux oxygénés $\bullet OH$, $HO_2\bullet$.

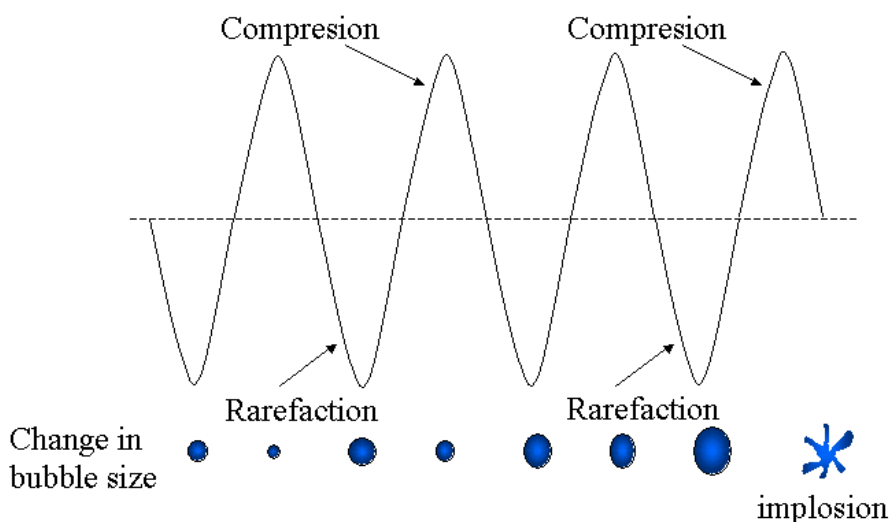


Figure I-3. Le mouvement des ondes acoustiques relié à la croissance et à l'implosion des bulles (Sarria Muñoz, 2003).

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

- Pyrolyse dans les bulles de cavitation;
- Oxydation par les radicaux $\bullet\text{OH}$ formés lors de la sonolyse de l'eau:



Un des problèmes de la sonolyse est la faible efficacité de dégradation. Cependant, il a été rapporté par plusieurs études que l'irradiation ultrasonique augmentait l'efficacité du photocatalyse et électro-Fenton (Francony et Petrier, 1996; Ragaini et al., 2001; Oturan et al., 2008).

I-9-4-4. Méthodes électrochimiques

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités nécessaires en réactifs chimiques en produisant les oxydants ($\bullet\text{OH}$) directement dans le milieu réactionnel par voie électrochimique directe ou indirecte. Généralement, on peut distinguer deux groupes de procédés électrochimiques pour produire les radicaux hydroxyles, soit directement (oxydation anodique), soit indirectement via le réactif de Fenton. Dans le deuxième cas, il s'agit d'un couplage entre la réaction de Fenton et

l'électrochimie (Oturán et Pinson, 1992; Oturán, 2000; Oturán et al., 2000; Brillas et al., 2004; Brillas et al., 2009).

I-9-4-4-1. Oxydation anodique

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour traiter les polluants organiques est l'oxydation anodique. Ce procédé utilise une anode de haute surtension d'O₂, comme les oxydes métalliques (PbO₂, SnO₂) ou le diamant dopé avec du bore (BDD, pour *Boron Doped Diamond*), pour favoriser la génération de radicaux hydroxyles •OH adsorbés à sa surface par l'oxydation de l'eau.



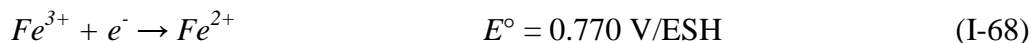
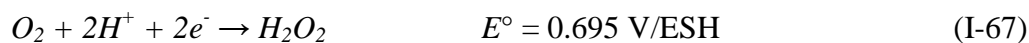
Ce procédé requiert des potentiels d'oxydation élevés (consommateurs d'énergie électrique). Une grande partie de la capacité électrique est dissipée dans la réaction parasite de production de O₂. La réaction des radicaux avec les polluants organiques est limitée à la surface d'électrode. La quantité de radicaux hydroxyles •OH formés dans le cas des oxydes métalliques n'est pas suffisamment élevée pour pouvoir achever la minéralisation et seul un nombre limité de composés est raisonnablement oxydé (Janssen et Koene, 2002). Par contre l'efficacité de ce procédé peut être significativement améliorée par l'utilisation de l'anode BDD, mais cette utilisation est pénalisée actuellement par le prix assez élevé.

I-9-4-4-2. Electrochimie indirecte: procédé électro-Fenton

De nombreuses méthodes indirectes d'électro-oxydation favorisant la génération *in situ* d'agents oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène ou les radicaux hydroxyles (Brillas et al., 1998; Oturán et al., 2000; Oturán et al., 2004; Brillas et al., 2009) ont été développées dans ces dernières années pour le traitement des eaux fortement chargées en matière organique.

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération *in situ* du réactif de Fenton conduisant à la production des radicaux hydroxyles •OH en milieu homogène. Il s'agit de la réaction de Fenton (Réaction I-33) assistée par électrochimie. Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du H₂O₂

(Réaction I-67). Quant à l'ion ferreux il est régénéré continuellement par un cycle d'oxydo-réduction (Réaction I-68). Il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique, à cause de la faible concentration d'ions ferreux ou ferriques utilisés comme catalyseur.



La production continue de H_2O_2 en milieu aqueux est assurée par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire sur une cathode appropriée: nappe de mercure (Oturán et Pinson, 1995), graphite modifié (Do et Chen, 1994), feutre de carbone (Oturán, 2000), ou cathode à diffusion d'oxygène (Brillas et al., 2003). Il est couramment appliqué avec une anode de Pt (Oturán, 2000; Sirés et al., 2007) mais d'autres matériaux d'anodes comme le BDD ou PbO_2 peuvent être utilisés (Brillas et al., 2004; Brillas et al., 2007, Oturán et Brillas, 2007). Le critère fondamental du choix du matériau d'électrode doit tenir compte d'une forte surtension de dégagement d'hydrogène pour la cathode et une surtension élevée d'évolution d' O_2 pour l'anode (Crimm et al. 1998; De Francesco et Costamagna, 2004). Quant à la cathode en feutre de carbone, elle a l'avantage de posséder une surface spécifique très grande.

L'oxygène est facilement réduit à la cathode pour générer du peroxyde d'hydrogène. Une étude a été montrée que l'électrogénération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le graphite en raison de sa surface spécifique très importante (Wang et al., 2001). Cependant une autre étude a estimé que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode (Grimm et al., 1998). Dans ce travail, nous avons travaillé avec du feutre de carbone car il offre une surface spécifique plus grande par rapport à sa surface physique à cause de sa forte porosité. C'est aussi un matériau de bon marché et très facile à manipuler. Il présente une surface spécifique de $0.7 \text{ m}^2 \text{ cm}^{-2}$.

Dans le cas de l'anode classique Pt, se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire (Réaction I-69) qui peut être utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.



Brillas et al. (2002) ont montré que les cathodes à diffusion d'oxygène peuvent également être utilisés pour réduire l' O_2 en H_2O_2 en milieu acide.

Dans le procédé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton (Tableau I-13) combinées aux réactions électrochimiques (Réactions I-67-69), sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique (Haag et David Yao, 1992; Oturan et Pinson, 1992; Zepp et al., 1992) dont la schématisation a été proposée par Oturan et Pinson (Oturan et al., 2001) (Figure I-4). Ce cycle catalytique est le principal atout du procédé électro-Fenton. Il permet de s'affranchir de l'ajout de H_2O_2 et de contrôler plus précisément la dégradation. De plus la quantité de sel de fer est considérablement réduite l'ion ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton (Réaction I-33) mais également par les radicaux HO_2^\bullet formés par oxydation de H_2O_2 à l'anode (Réaction I-70) (Brillas et al., 1995):

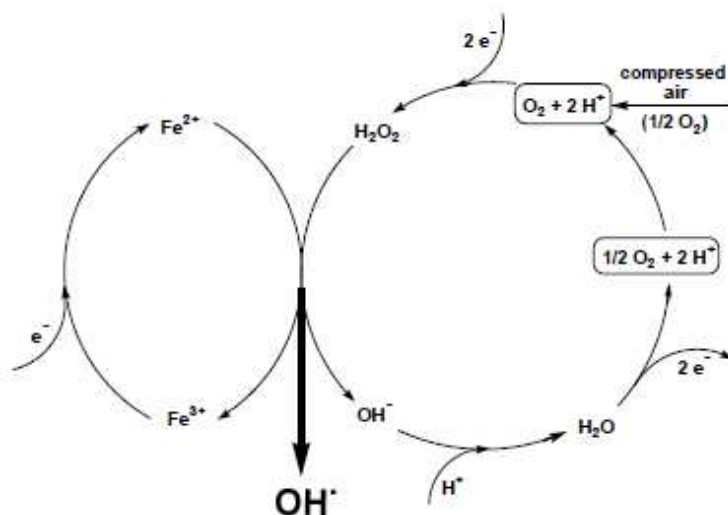


Figure I-4. Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton (Oturan et al., 2001).

⚡ Paramètres expérimentaux affectant l'efficacité du procédé électro-Fenton

Le procédé électro-Fenton, simple dans son principe, fait malgré tout intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de la dégradation des polluants organiques. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, le pH qui régit la réaction de Fenton, les facteurs électrochimiques (courant, potentiel), thermodynamique (température) et cinétiques (concentrations en catalyseur Fe^{3+}).

- **Influence du catalyseur**

La capacité des espèces du fer en solution à catalyser le peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse. L'ion Fe(II) (ou Fe(III)) fraîchement additionnée au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de H₂O₂. La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton électrochimiquement assistée est liée à la concentration en catalyseur.

Dans leur étude sur l'influence de la concentration Fe(III) sur la dégradation du phénol, Tomat et al., (1971) ont conclu que pour une gamme de concentration variant de 10×10^{-3} mol L⁻¹ à 0.5×10^{-3} mol L⁻¹, le rendement de dégradation augmentait lorsque la concentration en fer diminuait. Ces auteurs ont suggéré que le taux de formation du fer ferreux devait être égal au taux de formation du peroxyde d'hydrogène. Néanmoins il est difficile de déterminer avec exactitude la concentration de fer à ajouter dans le milieu, car la concentration de H₂O₂ dépend de la solubilité de l'oxygène et la quantité de Fe²⁺ régénérée chimiquement et électrochimiquement est difficilement contrôlable. Qiang et al. (2003) ont ajouté qu'une hausse de concentration en Fe³⁺ entraînait une hausse du courant et par conséquent une augmentation de l'électricité consommée. En revanche, dans l'étude faite par Edelahi et al. (2004), la vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration en Fe³⁺ augmente ce qui est dû à l'augmentation de la réaction parasite (I-41) consommant les •OH formés. Finalement Oturan et al. ont montré dans plusieurs publications récentes que la concentration optimale en ion ferreux ou ferriques varie entre 0.05 et 0.2 mmol L⁻¹.

- **Le pH**

L'efficacité du traitement dépend fortement du pH (Barbeni et al., 1987; Sedlak et Andren, 1991). Plusieurs études ont montré que le pH optimal obtenu est environ 3. Pour des pH supérieurs, les taux de minéralisation diminuent rapidement. Ce pH optimal de 3 est confirmé pour plusieurs études (Brillas et al., 1998; Qiang et al., 2003; Guivarch et al., 2003). Il s'agit de la valeur de pH pour laquelle la vitesse de décomposition du peroxyde d'hydrogène en radicaux hydroxyles est optimale: pH = 2.8 (Pignatello, 1992; Pignatello et Sun, 1995). Selon Arnold et al. (1995), la diminution de la vitesse d'oxydation pour pH > 2.8, diminution encore plus prononcée pour des pH > 6, est liée à la précipitation du fer ferrique sous forme d'hydroxydes de fer ([Fe(OH)₃]_(s)) dont la réactivité avec le peroxyde d'hydrogène est très

faible. La diminution de concentration des espèces libres de Fe(III) inhibe la régénération de Fe^{2+} et par conséquent la production des radicaux $\cdot\text{OH}$, mais est également responsable de la passivation des électrodes par agglomération des particules sur la surface (Qiang et Chang, 2003).

- **La nature des électrodes**

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

La réduction de l'oxygène en peroxyde d'hydrogène s'effectue avec un haut rendement électrique seulement sur certains matériaux cathodiques incluant le mercure, l'or et le carbone (Fockedey et Van Liede, 2002). Le mercure est exclu à cause de sa toxicité. Les matériaux carbonés (feutre de carbone, éponge de carbone (Özcan et al., 2009), carbone vitreux réticulé, carbone vitreux) sont connus pour posséder des groupes oxygénés fonctionnels en surface qui facilitent les échanges d'électrons avec les substances organiques et sont surs d'un point de vue environnemental. Ce type d'électrode est très répandu dans les différentes équipes de recherche travaillant sur le procédé électro-Fenton car simple d'utilisation, moins onéreuse et surtout moins polluante que ses consœurs notamment celles au mercure (Barbeni et al., 1987; Belkhal et al., 2006; Diagne et al., 2007; Sirés et al., 2007b). Les métaux nobles sont communément utilisés comme anode pour ces applications, en raison en partie de leur résistance aux conditions sévères d'oxydation. L'anode de platine est préférée aux autres types d'électrodes car elle libère beaucoup moins d'ions métalliques toxiques (Brillas et al., 1998), son surtension permet la production de O_2 par oxydation de l'eau et également la production supplémentaire de $\cdot\text{OH}$ (en quantité limitée). Le potentiel des électrodes auxiliaires est également un facteur clé dans l'obtention de fortes efficacités de courant. Malheureusement les réactions se produisent d'une façon souvent non sélective aux électrodes et une partie de l'énergie est perdue dans des réactions parasites et l'échauffement du système.

- **Courant appliqué**

La réaction de Fenton électrochimiquement assisté peut être gouvernée soit par le potentiel soit par le courant. Le potentiel le plus adéquat se situe entre -0,6 et -0,5 V/ECS. La hausse du courant d'électrolyse permet d'accroître le pouvoir du procédé à dégrader les composés organiques (Brillas et al., 1998; Boye et al., 2003; Oturan. et al.,2009). L'accélération de la dégradation associée à la hausse du courant s'explique par une production plus importante en peroxyde d'hydrogène et une accélération de la régénération de Fe^{2+} , soit une production importante en radicaux hydroxyles. Mais au cours de la minéralisation, pour les courants les plus élevés, l'efficacité de courant apparent diminue progressivement avec le temps d'électrolyse, par formation graduelle de produits plus difficiles à oxyder (Oturan, 2000; Özcan et al., 2008;). Ainsi, des courants pas trop élevés semblent plus indiqués pour la minéralisation complète. Le transfert de masse de Fe^{3+} gouverne la régénération de Fe^{2+} , ce qui implique qu'au-delà d'un certain seuil, tout surcroît de courant est inutile et suconsommateur d'énergie électrique. De plus la surabondance de courant favorise l'évolution de H_2 et consécutivement réduit l'efficacité de courant.

I.10. CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous avons essayé de faire une synthèse bibliographique sur les médicaments, les méthodes de traitement des eaux et les travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques et plus précisément, les médicaments. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution de ces eaux usées contenant les polluants médicamenteux. Une technique de traitement adaptée aux médicaments doit, avant tout, dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation de sous-produits pouvant être plus dangereux que les composés initiaux et plus particulièrement, empêcher la formation de produits cancérigènes. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants (radicaux hydroxyles) capables de dégrader les polluants pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous avons cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles ($\bullet OH$) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydants très élevé, de leur réactivité extrême, et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par arrachement d'un atome d'hydrogène

(déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydo-réduction).

Les radicaux hydroxyles peuvent être générés par l'ozonation, la photochimie, la sonolyse (irradiation ultrasonique), l'électrochimie ou la réaction de Fenton. Cette dernière réaction s'effectue dans des conditions particulières de pH (pH = 3.0) et de concentrations en réactif. Différents couplages avec cette réaction ont été étudiés, dont on peut citer: le procédé électro-Fenton (réactif de Fenton assisté par électrochimie) et photo-Fenton (réaction de Fenton assisté par photochimie) qui sont particulièrement présentés en détail. Le procédé électro-Fenton se révèle très efficace pour la matière organique comme les médicaments en solution aqueuse. L'efficacité de cette technique dépend fortement du pH du milieu, la valeur optimal se situant aux alentours de 3. En effet, elle offre de nombreux avantages, tels que la génération *in situ* du H₂O₂ par bullage d'air comprimé dans la solution à traiter mais également du Fe²⁺ par régénération électrochimique. Quant au procédé photo-Fenton, il améliore significativement le rendement de dégradation des polluants organiques par un apport supplémentaire de Fe²⁺ et de radicaux •OH grâce à l'irradiation de la solution, mais également par une minimisation de la réaction parasite entre le Fe²⁺ et •OH. Il nécessite cependant l'apport d'une source d'énergie extérieure (coût de fonctionnement élevé) et peut générer des sous produits difficilement identifiables.

CHAPITRE II

PROTOCOLES EXPÉRIMENTALES

ET

MÉTHODES ANALYTIQUES

II-1. PRODUITS CHIMIQUES

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude (Tableau II-1) sont de qualité analytique. Ils ont été utilisés sans purification préalable. Les solutions ont été préparées avec l'eau ultra pure de résistivité $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$, obtenue à l'aide d'un système Millipore Simplicity 185.

Tableau II-1. Produits chimiques utilisés dans ce travail de thèse.

- | | |
|---|---------------------------------------|
| • Sulfaméthoxazole: Sigma | • Acide pyruvique: 98%, Acros |
| • Amoxicilline: Fluka | • Acide glycolique: 99%, Acros |
| • Sulfachloropyridazine: Sigma | • Acide maléique: 99%, Sigma |
| • 1,4-Benzoquinone: Fluka | • Acide oxalique: 99.5%, Fluka |
| • 3-Amino-5-methylisoxazole: 98%, Sigma | • Acide malonique: 99%, Fluka |
| • 6-Chloropyridazine-6-amine: 97%, Maybridge | • Acide succinique: 99%, Acros |
| • $\text{Fe}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: 99%, Acros | • Acide malique: 99%, Acros |
| • $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: 99%, Merck | • Acide glyoxylique: 98%, Acros |
| • Méthanol: Sigma | • Bicarbonate de sodium: 99.7%, Fluka |
| • Na_2SO_4 : 99%, Acros | • Carbonate de sodium: 99.8%, Prolabo |
| • Oxalate d'ammonium: 99%, Acros | • NaOH: Fluka |
| • H_3PO_4 (concentré) : Fluka | • Nitrate de potassium: Prolabo |
| | • NaCl |

II-2. LE DISPOSITIF EXPERIMENTAL

La dégradation de la matière organique par procédé électro-Fenton a été réalisée dans une cellule électrochimique non divisée. L'électrode de travail est constituée de feutre de carbone (Carbone Lorraine, 14 cm×5 cm×0.5 cm), un matériau souple et facile à manipuler. L'anode est un grille cylindrique de Pt de 3 cm de diamètre et de 5 cm de hauteur, ou une électrode de diamant dopé au bore (BDD) d'une surface de 25 cm² (Figure II-1). La cathode (feutre de carbone) est placée sur la paroi de la cellule tandis que l'anode est placée verticalement au centre de la cellule. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant (alimentation stabilisée) modèle Triple Power Supply HM8040-30.

La solution est saturée en oxygène pendant 10 minutes avant chaque électrolyse par bullage d'air comprimé à la température ambiante. Cet air est injecté dans la cellule à travers un verre fritté. Le sulfate de fer servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel avant le début d'électrolyse. Le milieu est acidifié avec de l'acide sulfurique (jusqu'à avoir un pH entre 2.8 et 3) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Une concentration de 0.05 mol L^{-1} d'électrolyte support (Na_2SO_4) est ajoutée dans la solution avant le début d'électrolyse. Le transport de masse de la matière organique jusqu'à la cathode est assuré à l'aide d'un agitateur magnétique. Les prélèvements des échantillons ont été effectués manuellement par des pipettes Pasteur à intervalles de temps réguliers.

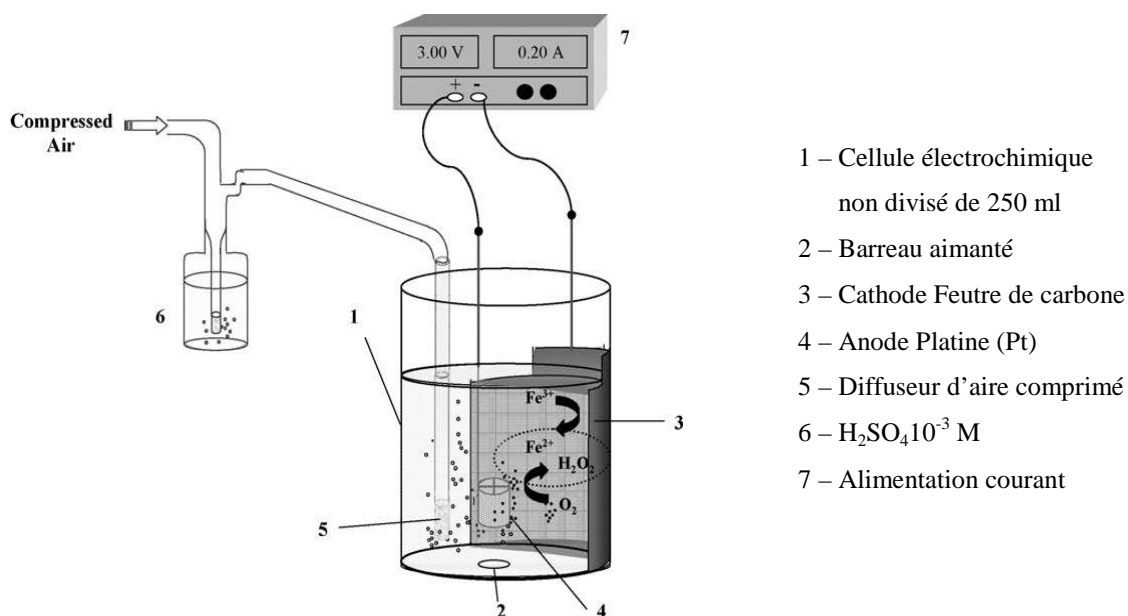


Figure II-1. Schéma de la cellule utilisée pour effectuer les expériences "électro-Fenton" (Guivarch, 2004).

Le réacteur électrochimique utilisé dans le cas de l'oxydation anodique est analogue à celui de l'électro-Fenton (Figure II-1) sauf dans ce cas, la solution ne contient pas du sel de fer (catalyseur). L'anode utilisée est une électrode de BDD ou de Pt. Le pH initial du milieu est fixé à 3.

II-3. LES TECHNIQUES ANALYTIQUES

Différentes techniques d'analyses ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration des composés organiques et ions inorganiques lors des électrolyses ainsi que la mesure et l'évolution de la teneur en carbone organique total (COT) des solutions étudiées.

II-3.1. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE LIQUIDE À HAUTE PERFORMANCE (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance est une technique séparative des constituants d'un mélange homogène et une méthode d'analyse très performante. Cette technique présente un champ d'application vaste (chimie, biochimie, environnement, industrie pharmaceutique, agroalimentaire, etc.) où la seule obligation pour l'échantillon est d'être soluble dans la phase mobile. Elle offre la possibilité d'analyser qualitativement et quantitativement et de façon précise une grande variété de composés présents dans une phase liquide. Le principe de la méthode repose sur les équilibres de concentration des composés présents entre deux phases non miscibles dont l'une est dite stationnaire, emprisonnée dans une colonne et l'autre, dite mobile, qui se déplace à travers la phase stationnaire. L'entraînement différentiel des composés présents dans la colonne par phase mobile conduit à leur séparation. Selon la polarité des composés d'un mélange et en fonction de leur affinité avec la phase stationnaire, ils seront plus ou moins retenus par la phase stationnaire et sortiront plus ou moins vite et l'un après les autres de la colonne. On peut ainsi, en effectuant une optimisation des conditions d'analyse améliorer la qualité de séparation et obtenir un temps de rétention (donc la durée d'analyse) optimal.

Dans ce travail, les composés organiques ont été dosés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) à l'aide d'une chaîne d'analyse Merrck Lachrom composée de:

- Dégazeur (L-7614)
- Pompes d'injection Merck Lachrom L-7100 équipées d'une boucle d'injection de 20 μ L
- Colonne en phase inversée Purospher RP-18, 5 μ m, 4.6 \times 25 cm, Merck pour la détection des composés aromatiques
- Colonne pour la chromatographie à exclusion d'ions Supelcogel H, Supelco, 9 μ m, 4.6 \times 25 cm pour la détection d'acides carboxyliques
- Four Merck L-7350 (température constante à 40 °C)

- Détecteur UV-visible Merck L-7455 réglé sur la longueur d'onde d'absorption maximal du composé étudié

Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse EZChrom Elite 3.1.

II-3-1-1. Analyse des antibiotiques

Les échantillons d'antibiotiques sont prélevés au cours des électrolyses et analysés par CLHP. La détermination des concentrations est basée sur l'aire des pics chromatographiques à l'aide des courbes étalonnage externe, construites à partir des standards. La linéarité des courbes d'étalonnage dans l'intervalle de concentration étudiée était, dans tous les cas, supérieure à 99%.

Les conditions d'analyse chromatographiques (composition de la phase mobile, temps de rétention, longueur d'onde, etc.) pour différents médicaments étudiés (Sulfaméthoxazole (SMX), Amoxicilline (AMX), Sulfachloropyridazine (SCP)) sont regroupées dans le Tableau II-2. La détection a été faite à la longueur d'onde maximale d'absorption du composé étudié.

Tableau II-2. Paramètres d'analyse chromatographique.

Antibiotique	Composition de la phase mobile		Débit (mL min ⁻¹)	Longueur d'onde (nm)	Temps de rétention (min)
	Phase aqueuse (%)	Phase organique (%)			
SMX	80	20	0.8	270	17
AMX	97	3	0.5	233	15
SCP	80	20	0.8	269	17

La phase mobile est constituée de mélange méthanol/eau/acide orthophosphorique (1%) dans le cas de SMX et SCP et méthanol (contenant 0.1% acide acétique)/eau (contenant 0.1% acide acétique) dans le cas de AMX.

II-3-1-2. Analyse des produits intermédiaires

Les chromatogrammes des différents échantillons analysés au cours du traitement de solution aqueuse de chaque médicament par le procédé électro-Fenton présentent de nombreux pics d'intermédiaires réactionnels. Ces sous-produits aromatiques d'oxydation sont

identifiés par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux des composés standard. Lorsque les caractéristiques du chromatogramme de l'intermédiaire concordent avec celui du standard, un troisième échantillon contenant un mélange de solution et de produit de référence est analysé par CLHP. Lorsque l'air du pic du chromatogramme correspondant au temps de rétention de l'intermédiaire étudié augmente proportionnellement à l'ajout de standard et que les spectres UV-visible concordent, on peut considérer que l'intermédiaire et la référence sont identiques. Les concentrations sont calculées à partir de la courbe de calibration correspondante obtenue dans les mêmes conditions que l'échantillon.

II-3-1-3. Détermination des constantes cinétiques

Les constantes cinétiques de la réaction d'oxydation des médicaments étudiés par les radicaux hydroxyles sont déterminées par méthodes de la cinétique de compétition. Cette technique consiste à mettre en compétition le composé, dont la constante de réaction avec $\bullet\text{OH}$ est connue. En considérant qu'il n'y a pas de réaction des radicaux hydroxyles autres que celle avec le médicament et le substrat de compétition (S), les vitesses de disparition sont données par:

$$-\frac{d[\text{médicament}]}{dt} = k_{\text{médicament}}[\bullet\text{OH}] [\text{médicament}] \quad (\text{II-1})$$

$$-\frac{d[S]}{dt} = k_s[\bullet\text{OH}] [S] \quad (\text{II-2})$$

Les radicaux hydroxyles étant des réactifs de très courte durée de vie, ils ne peuvent s'accumuler dans le milieu et on peut considérer l'état quasi-stationnaire pour leur concentration. Ainsi, en intégrant et combinant les équations (II-1) et (II-2) on obtient:

$$k_{\text{médicament}} = k_s \times \frac{\ln\left(\frac{[\text{médicament}]_0}{[\text{médicament}]_t}\right)}{\ln\left(\frac{[S]_0}{S_t}\right)} \quad (\text{II-3})$$

où les indices 0 et t indiquent, respectivement, les concentrations au début de l'expérimentation et au temps t, $[\text{médicament}]_0$: la concentration du médicament étudié et $[S]_0$: la concentration du substrat de compétition. La molécule antibiotique dont la constante de vitesse est à déterminer et le substrat de compétition sont, en général, introduits dans la solution à concentration égale. Le compétiteur choisi pour cette étude était, l'acide *p*-

hydroxybenzoïque dont la constante de réaction avec $\bullet\text{OH}$ est de $2.19 \times 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ (Beltran De Heredia et al., 2001). L'évolution de la concentration d'antibiotique et celle de l'acide *p*-hydroxybenzoïque au cours du traitement sont suivies par CLHP dans les conditions opératoires présentées dans le Tableau II-2.

II-3-1-4. Analyse des acides carboxyliques

La séparation et le suivi des acides carboxyliques formés lors des électrolyses ont été réalisés à l'aide de la chromatographie d'exclusion d'ions utilisant un système CLHP équipé d'une pompe Alltech (Model 426) et une colonne Supelcogel H, 25 cm×4.66 mm couplé avec un détecteur Dionex AD20. L'élution a été effectuée avec une phase mobile aqueuse de l'acide ortho-phosphorique 0.1%. Le débit de la phase mobile a été réglé à 0.5 mL min^{-1} . La longueur d'onde de détection était fixée à 220 nm en travaillant à température ambiante ($25 \pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$). Ce système est relié à une unité d'acquisition et de traitement des données à l'aide du logiciel d'analyse Chromeleon SE.

II-3.2. ANALYSE PAR CHROMATOGRAPHIE IONIQUE

La chromatographie ionique est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des composants d'un mélange) et quantitative des espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide dépourvu de matières en suspension. Les ions ou composés ioniques présents dans l'échantillon sont entraînés par la phase mobile et séparés par effet de leurs interactions avec les sites ionique de la phase stationnaire. Plus la densité de charge d'un soluté est grande, plus il se trouve retenu par la phase stationnaire.

Dans cette étude, l'appareil utilisé pour l'analyse des ions minéraux était un système Dionex ICS-1000. L'acquisition des données est réalisée grâce au logiciel «Chroméléon». Ce système est équipé soit d'une colonne anionique (AS4A-SC), soit d'une colonne cationique (CS12A) de 4 m de diamètre et de 25 cm de longueur couplée à un détecteur conductimétrique DS6. Dans le cas du dosage des anions, la phase mobile est constituée d'un mélange de 1.8 mmol L^{-1} carbonate de sodium (Na_2CO_3) et de 1.7 mmol L^{-1} bicarbonate de sodium (NaHCO_3). L'emploi du tampon $\text{CO}_3^{2-}/\text{HCO}_3^-$ permet une détection des pics en un temps très court (Diop et al., 1991), c'est-à-dire une élution rapide des ions. Une boucle d'injection de $50 \text{ }\mu\text{L}$ a été utilisée. Le débit de la phase mobile a été fixé à 2 mL min^{-1} . Un

courant de suppression SRS (suppresseur auto régénérant) de 30 mA a été appliqué pour augmenter la conductivité des ions à analyser par rapport à celle de l'éluant utilisé. Son rôle est de supprimer la conductivité de l'éluant, afin que l'ion à analyser soit mieux détecté sur le chromatogramme. Dans le cas du dosage des cations, la phase mobile était constituée de 9 mmol L⁻¹ d'acide sulfurique, le débit étant fixé à 1 mL min⁻¹ et le courant de suppression appliqué 53 mA. L'évolution des ions inorganiques libérés au cours de l'électrolyse est suivie à partir des courbes d'étalonnage qui ont été réalisées avec les sels suivants: nitrate de potassium pour le dosage des nitrates, sulfate de sodium pour les ions sulfates et oxalate d'ammonium pour les ions ammonium.

II-3.3. ANALYSE DU CARBONE ORGANIQUE TOTAL (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. En effet, cette mesure donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse. Lorsque le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone, sans indication supplémentaire de la nature de ces composés en solution.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO₂), et par conséquent le dosage du CO₂ formé. La mesure est donc réalisée dans une chambre de combustion à la température de 680 °C sur un catalyseur Pt sous un flux d'oxygène pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone formé, qui est dosée par spectroscopie IR à la sortie du four. Durant ce travail, les teneurs en COT ont été mesurées grâce à un analyseur Shimadzu VCSH équipé d'un injecteur manuel par la méthode carbone total (TC). Les échantillons, acidifiés à 1% par l'acide chlorhydrique pour éviter la présence du carbone minérale (CO₂). Un volume de 50 µL est prélevé automatiquement pour être analysé. Chaque mesure est effectuée 3 fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches obtenues. Les analyses ont été effectuées par étalonnage externe. Les calibrations ont été réalisées par des solutions standard de phtalate d'hydrogène de potassium.

II-3.4. MESURE DE LA TOXICITÉ

La toxicité potentielle des différents médicaments étudiés et celle de leurs intermédiaires formés au cours du traitement électro-Fenton ont été déterminées à l'aide du luminomètre BERTHOLD AutoLumat Plus LB 953, selon la méthode Microtox[®] suivant procédé international (OIN 11348-3). Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK 487, fournies par Hach Lange France SAS) exposées aux échantillons. Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence en (%) ont été calculées après un temps d'exposition de 5 et 15 min aux échantillons à 15 °C. Le pourcentage d'inhibition de la bioluminescence des bactéries est calculé à partir de la relation suivante:

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{I_0 - I}{I_0} \times 100 \quad (\text{II-5})$$

où I_0 représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), I représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système après exposition aux échantillons et $R = \frac{RLU_{\text{blanc}}(t \text{ min})}{RLU_{\text{bactérie}}}$.

Le protocole et les étapes pour la mesure de la luminescence sont détaillés dans l'annexe 1.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE DÉGRADATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACHLOROPYRIDAZINE (SCP)

III-1. INTRODUCTION

La production électrochimique du réactif de Fenton par réduction simultanée de l'oxygène et des ions ferriques sur une cathode appropriée telle que l'électrode de feutre de carbone, permet la génération *in situ* du radical hydroxyle ($\bullet\text{OH}$) via la réaction de Fenton (Réaction I-33). Les radicaux hydroxyles ainsi formés peuvent oxyder, de manière efficace, les polluants organiques en milieu aqueux. Dans ce chapitre, nous présentons l'étude de l'oxydation de trois antibiotiques sélectionnés par le procédé d'oxydation avancée électrochimique «électro-Fenton».

Dans une première partie de ce chapitre, nous avons essayé de déterminer la concentration optimale de Fe(II) utilisée en tant que catalyseur pour assurer la minéralisation totale du sulfaméthoxazole (SMX). Cette concentration ainsi déterminée, est par la suite utilisée pour l'oxydation de deux autres antibiotiques: l'amoxicilline (AMX) et la sulfachloropyridazine (SCP). Dans la seconde partie, nous avons étudiés l'influence des paramètres expérimentaux (courant d'électrolyse, concentration d'antibiotique et du catalyseur, nature du catalyseur, nature de l'anode, etc.) sur la dégradation des trois antibiotiques. Etant donné que la minéralisation de ces composés organiques par le procédé électro-Fenton passe par des nombreux intermédiaires réactionnels, nous avons essayé d'identifier les sous-produits aromatiques de dégradation de chaque médicament. Les constantes absolues de la réaction entre ces antibiotiques et les $\bullet\text{OH}$ ainsi que les constantes de la réaction d'oxydation des intermédiaires aromatiques ont été déterminées par la méthode de cinétique de compétition. La suivie et la quantification des sous produits aliphatiques ainsi que les ions inorganiques générés lors de l'électrolyse de chaque médicament seront abordés dans la chapitre IV en vue de décrire les mécanismes de réaction d'oxydation impliqués dans la dégradation et par conséquent de proposer un schéma de minéralisation complète par les $\bullet\text{OH}$ générés par procédé électro-Fenton.

III-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS L'OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES ÉTUDIÉS

Le procédé électro-Fenton qui est simple dans son principe, fait, malgré tout, intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit

l'efficacité de la dégradation. Parmi ces paramètres, on trouve le type d'électrode utilisé, les facteurs électrochimiques (courant ou potentiel appliqué) et les facteurs cinétiques (nature et concentration du catalyseur, concentration initiale des polluants organiques) et le pH du milieu. Le pH optimal pour le procédé électro-Fenton est maintenant bien établi, et sa valeur se situe autour de 3 pour les procédés basés sur la réaction de Fenton (Sun et Pignatello, 1993; Brillas et al., 2009). La valeur de pH 3 est donc fixée pour toutes les manipulations qui suivent.

III-2-1. EFFET DE LA CONCENTRATION DU CATALYSEUR Fe(II) SUR LA CINÉTIQUE D'OXYDATION DU SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX)

Des études récentes effectuées au laboratoire LGE (Guivarch, 2004, Diagne et al., 2007; Hammami et al., 2008) ont montré que le procédé électro-Fenton est favorisé pour des conditions opératoires bien définies, à savoir: milieu acide au voisinage de pH 3, température du milieu réactionnel, nature et concentration de l'électrolyte support ($[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$). Nous avons ainsi étudié dans cette partie l'influence de la concentration du catalyseur Fe(II) sur la cinétique de minéralisation de SMX.

Des solutions aqueuses de SMX 0.21 mmol L^{-1} (i.e., 25 mg L^{-1} en COT) ont été traitées dans les conditions suivantes: températures ambiante, pH 3, intensité de courant de 120 mA et concentrations en catalyseur variant de 0.1 à 0.5 mmol L^{-1} . Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III-1. Cette figure met en évidence l'influence de la concentration de fer ferreux en tant que catalyseur lors de la minéralisation du SMX par le procédé électro-Fenton au cours de l'électrolyse. Après 10 h d'électrolyse, le taux de minéralisation atteint 84%, 87% et 74% avec concentration de Fe^{2+} de 0.1, 0.2 et 0.5 mmol L^{-1} respectivement. La minéralisation est donc plus efficace pour la concentration de 0.2 mmol L^{-1} Fe(II) que celle de 0.5 mmol L^{-1} . Des observations similaires ont été déjà rapportées par quelques publications (Oturán et al., 2001; Pérez et al., 2002). En effet, la diminution de la vitesse de dégradation de SMX lors de l'augmentation de la concentration du Fe(II) à partir de 0.2 mmol L^{-1} peut être expliquée par la mise en place d'une réaction parasite consommant les radicaux hydroxyles (Réaction I-41).

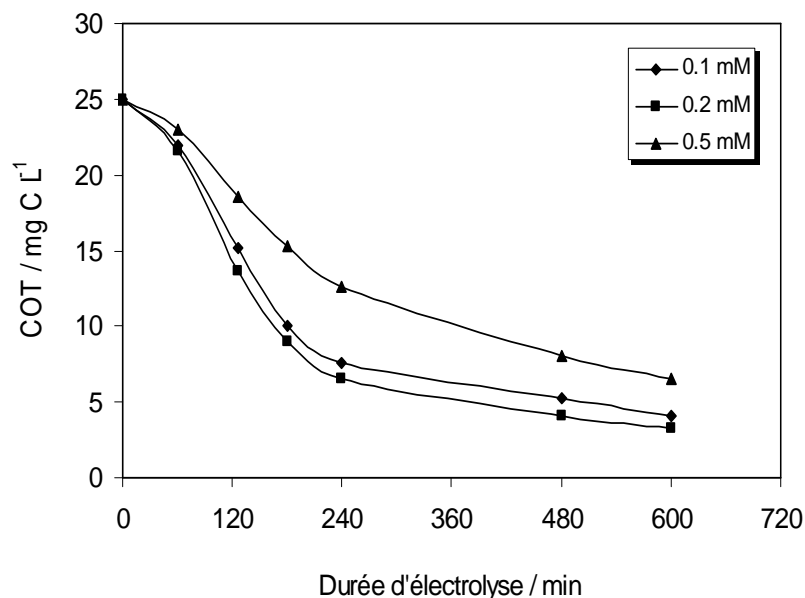


Figure III-1. Influence de la concentration de Fe(II) en tant que catalyseur lors de la minéralisation du SMX par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; I = 120 mA; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; [Fe²⁺] = 0.1-0.5 mmol L⁻¹. Anode: Pt

Dans le cas d'une concentration élevée de catalyseur Fe (II), la vitesse de la Réaction (I-41) devient importante et elle va concurrencer la dégradation du SMX. D'autre part, les ions Fe(III) ainsi formés à forte concentration peuvent réagir avec le peroxyde d'hydrogène (Réaction I-34), ce qui diminuerait l'efficacité de la minéralisation (Neyens et Baeyens, 2003). Ainsi, la concentration initiale du catalyseur, dans le cas de Fe(II) est un paramètre très important dans le procédé électro-Fenton. Dans tout ce qui suit, la concentration du catalyseur Fe(II) est fixée à 0.2 mmol L⁻¹. La concentration de 0.1 mmol L⁻¹ reste insuffisante pour une minéralisation efficace car une partie du Fe(II) sera utilisée dans la complexation des acides carboxyliques générés, et surtout vers la fin du traitement (Brillas et Oturan, 2007).

III-2-2. EFFET DU COURANT APPLIQUÉ

Une fois la concentration optimale du catalyseur déterminée et le pH fixé à 3, il convient d'établir la valeur du courant appliqué pour lequel l'oxydation des antibiotiques serait cinétiquement favorisée. Pour cela, des solutions aqueuses d'une concentration correspondant à 25 mg L⁻¹ en COT (0.21 mmol L⁻¹ pour SMX et SCP, et 0.13 mmol L⁻¹ pour AMX) ont été traitées avec des intensités de courant variant de 30 à 450 mA, en utilisant

Na₂SO₄ comme électrolyte support. L'évolution de la concentration en fonction du temps est suivie par CLHP et les constantes cinétiques apparentes sont calculées suivant une loi cinétique de pseudo-premier ordre (paragraphe III-3).

III-2-2-1. Cas du sulfaméthoxazole (SMX)

La Figure III-2 montre l'effet du courant appliqué sur le profil des courbes cinétiques de l'oxydation du SMX par les $\cdot\text{OH}$.

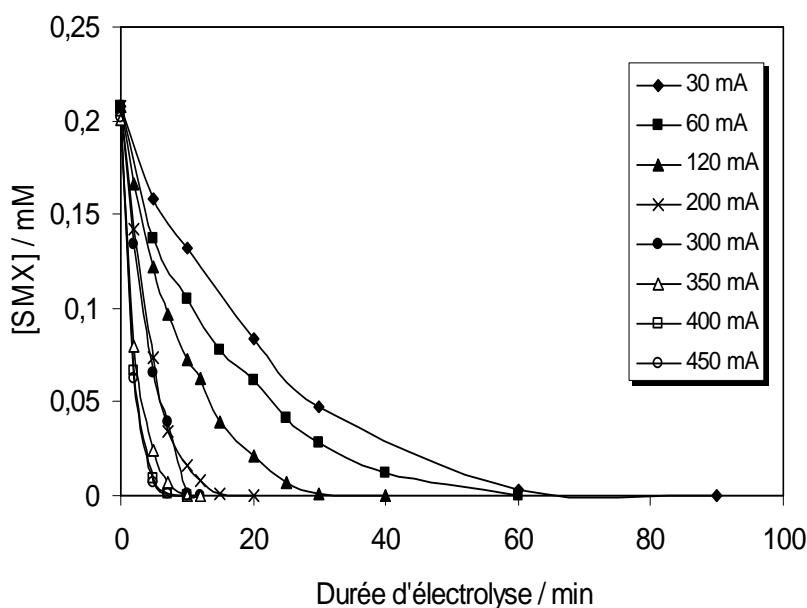


Figure III-2. Cinétique de l'oxydation du SMX lors de traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. [SMX] = 0,21 mmol L⁻¹; V = 0,25 L; [Fe²⁺] = 0,2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0,05 mol L⁻¹; I = 30-450 mA. Anode: Pt.

Les courbes cinétiques d'oxydation du SMX lors de traitement électro-Fenton montrent une diminution exponentielle de la concentration au cours de l'électrolyse impliquant ainsi une cinétique de réaction de pseudo-premier ordre. La durée de traitement pour la disparition complète de SMX est de 90, 60, 40, 20, 12, et 10 min pour les courants appliqués de 30, 60, 120, 200, 300 et 350 mA respectivement. On constate que la dégradation devient de plus en plus rapide avec l'augmentation de l'intensité du courant appliqué. Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes apparentes (k_{app} , Tableau III-2, section III-3). Cette augmentation de la vitesse d'oxydation du SMX peut être expliquée par l'augmentation de la vitesse des réactions électrochimiques (Réactions I-67 et I-68) conduisant à une génération plus rapide du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$) dans le milieu et

par conséquent une quantité plus importante des $\bullet\text{OH}$. On peut constater aussi, que la valeur du courant optimale est égale à 350 mA, puisque aucun changement significatif de constante apparente n'est plus observé au delà de cette valeur. En effet, tout surcroît de courant est inutile, car cela provoque une surconsommation d'énergie électrique sans apport d'une amélioration au niveau de la cinétique de dégradation. Une valeur élevée du courant appliqué favorise l'évolution de H_2 et consécutivement réduit l'efficacité de courant.

III-2-2-2. Cas de l'amoxicilline (AMX)

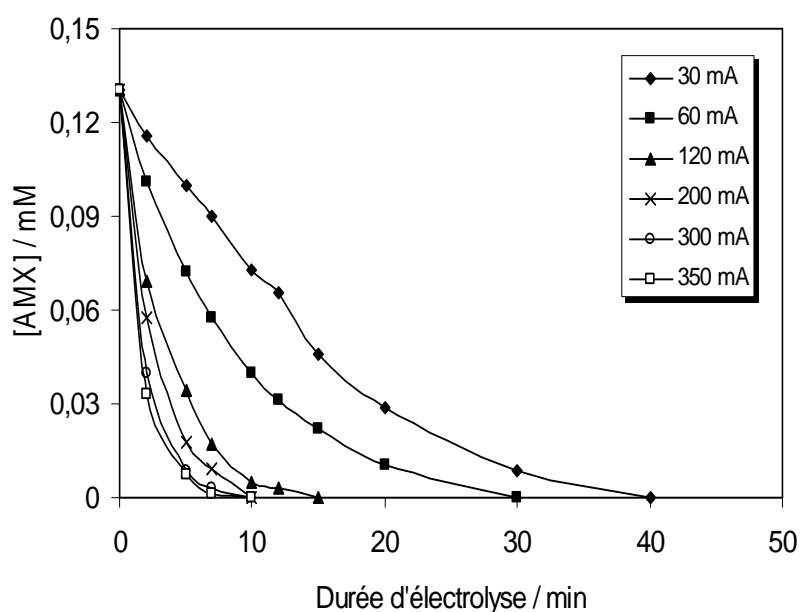


Figure III-3. Cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. $[\text{AMX}] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.

La Figure III-3 montre les courbes cinétiques de dégradation de l'AMX lors de traitement par procédé électro-Fenton en fonction du courant d'électrolyse. L'amoxicilline manifeste des comportements cinétiques de dégradation similaires à ceux du SMX. Par contre sa vitesse de dégradation est plus rapide. La durée de d'électrolyse pour la disparition complète de l'AMX est de 40 min pour un courant de 30 mA contre 90 min pour le SMX. Cette durée est 10 min pour 120 mA et encore moins pour 200 et 300 mA. Une intensité de courant de 300 mA semble être la valeur optimale pour la dégradation de l'AMX.

III-2-2-3. Cas de la sulfachloropyridazine (SCP)

La cinétique de dégradation de SCP en fonction du courant d'électrolyse est présentée dans la Figure III-4. L'allure des courbes de décroissance de la concentration est très similaire à celles obtenues avec le SMX et l'AMX. Vu la durée d'électrolyse nécessaire à une oxydation totale, on peut dire que la vitesse de la réaction d'oxydation avec les $\bullet\text{OH}$ est très proche de celle du SMX. Une valeur de courant de 300 mA apparaît encore comme la valeur optimale dans les conditions opératoires indiquées dans la légende de la Figure III-4.

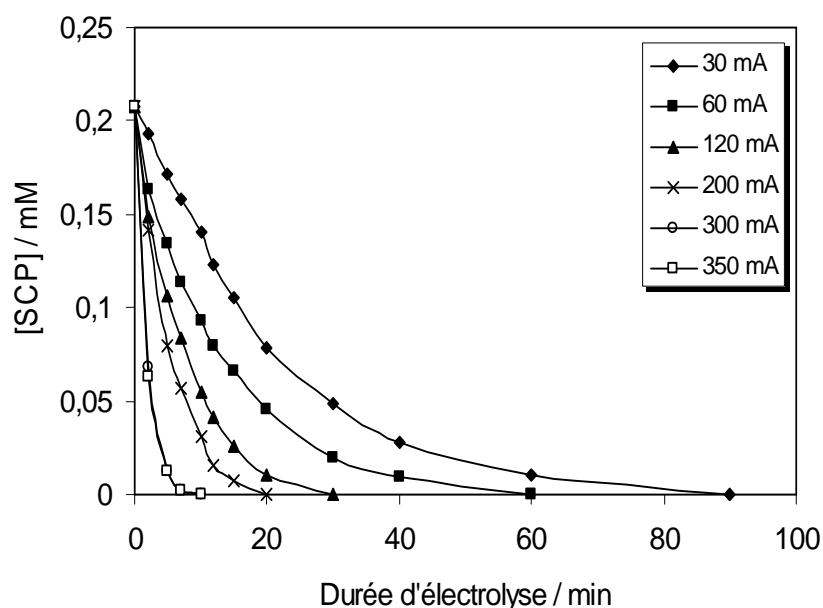


Figure III-4. Cinétique de dégradation de la SCP en fonction du courant appliquée lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton. $[\text{SCP}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.

III-2-2-4. Interprétation de l'effet du courant

Comme pour SMX et AMX, l'accélération de la cinétique de dégradation du SCP avec le courant appliqué s'explique par une production plus importante du réactif de Fenton ($\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2$), suivant les Réactions I-67 et I-68. En effet, la vitesse de ces réactions est proportionnelle au courant cathodique de réduction de O_2 et Fe(III) selon la seconde loi (dite loi quantitative) de Faraday:

$$m = \frac{M \int Idt}{v_e F} \quad (\text{III-1})$$

où m représente la masse de produit formé, M la masse molaire, I le courant imposé (A), t le temps (s), ν_e le nombre d'électrons échangés et F la constante de Faraday. L'hypothèse de l'augmentation de concentration en peroxyde d'hydrogène avec le courant a également été formulée par Brillas et Casado (2002), tandis que Qiang et al. (2003) et Sirés et al. (2007b) ont démontré que le taux de régénération de Fe^{2+} augmentait également avec l'augmentation du courant appliqué.

Pour des courants imposés supérieurs au courant limite ($I = 300$ mA) que nous avons qualifié ci-haut comme courant optimal pour procédé électro-Fenton, la surabondance du courant favorise l'évolution de H_2 à la cathode (Réaction III-2), réduisant donc consécutivement l'efficacité de courant:



III-2-3. EFFET DE LA NATURE DE L'ANODE SUR LA CINÉTIQUE DE DEGRADATION. COMPARAISON ENTRE LES ANODES Pt ET BDD

L'efficacité du procédé électro-Fenton dépend fortement de la nature des matériaux d'électrode. Lorsque l'électrode est portée à un potentiel pouvant conduire au dégagement d'oxygène au niveau d'anode, les réactions compétitives consommant des électrons, comme par exemple la formation des composés peroxydés, peuvent aussi limiter l'oxydation directe des composés organiques présents en solution. Toutefois, ces espèces oxydantes ont la capacité de réagir avec les composés organiques pour les oxyder à leur tour, mais elles possèdent un pouvoir oxydant significativement plus faible comparé à celui des $\bullet\text{OH}$. Tous les matériaux d'électrode ne produisent pas, avec la même efficacité, ces oxydants et notamment les radicaux hydroxyles. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux usées polluées par des composés organiques; les matériaux les plus performants pour les utiliser comme anode sont ceux qui possèdent des fortes surtensions de dégagement d'oxygène.

L'oxydation des composés organiques nécessite l'apport d'atomes d'oxygène sur les carbones de la chaîne organique. Ces électrodes, lorsqu'elles sont portées au potentiel de décharge de l'eau, ont une activité catalytique suffisante pour diminuer l'énergie d'activation de la réaction de transfert des atomes d'oxygène lors de chaque étape de l'oxydation (Vitt et

Johnson, 1992). Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain (Stucki et al., 1991) et le dioxyde de plomb (Belhadj Tahar et Savall, 1998). Dans les années 90, un nouveau matériau est apparu : le diamant dopé au bore (**BDD**) (Carey et al., 1995; Pleskov et al., 1987). Ce matériel a été utilisé dans le traitement de l'eau depuis les années 2000 (Iniesta et al., 2001; Panizza et al., 2001). La comparaison des surtensions de dégagement d'oxygène dans le Tableau III-I montre que le BDD possède un d'oxydation plus importante que celui du platine. Il en résulte globalement une activité électrocatalytique remarquable vis-à-vis des composés organiques, ce qui permet de les envisager dans les opérations de dépollution d'eaux résiduaires.

Tableau III-1. La surtension de dégagement d'oxygène pour quelques matériaux d'électrode (Kötz et al., 1991; Gandini et al., 1999).

Surtension au dégagement d'oxygène de différents matériaux d'électrode à 1 A m ⁻² en milieu acide				
Matériel d'anode	Pt	PbO ₂	SnO ₂	BDD
Surtension (V)	0.27	0.50	0.67	1.27

Dans cette partie de travail, nous avons essayé d'étudier la cinétique de dégradation comparative de trois médicaments antibiotiques (SMX, AMX et SCP) en utilisant une électrode de BDD ou de Pt comme anode.

Les Figures III-5, III-6 et III-7 représentent la cinétique de disparition de SMX, AMX et SCP, respectivement, par le procédé électro-Fenton avec une anode de Pt et BDD à 60 et 300 mA. Ces trois figures montrent que la dégradation de ces trois médicaments antibiotiques est beaucoup plus rapide avec une anode de BDD qu'avec une anode de Pt à faible courant de 60 mA. L'oxydation complète nécessite 60 min pour SMX et SCP, et 30 min pour AMX.

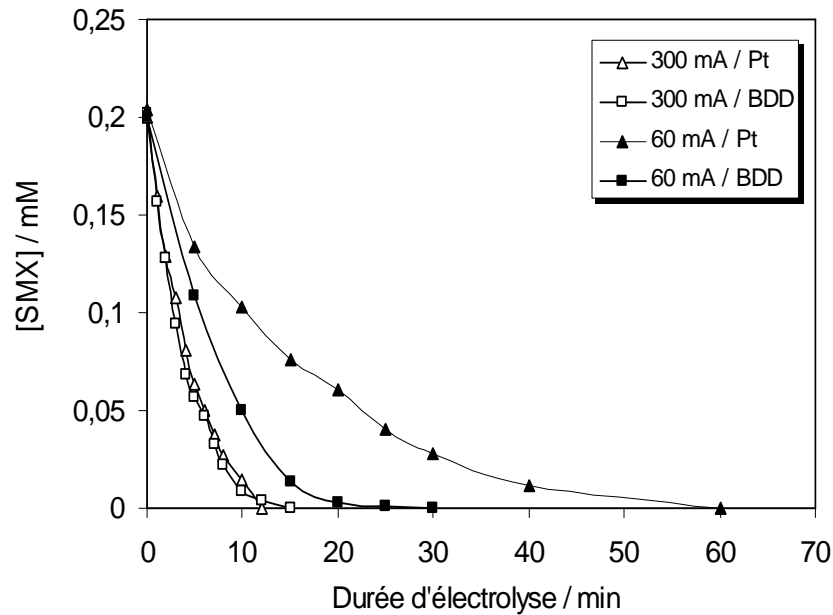


Figure III-5. Cinétique de dégradation du SMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. $[\text{SMX}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60$ et 300 mA .

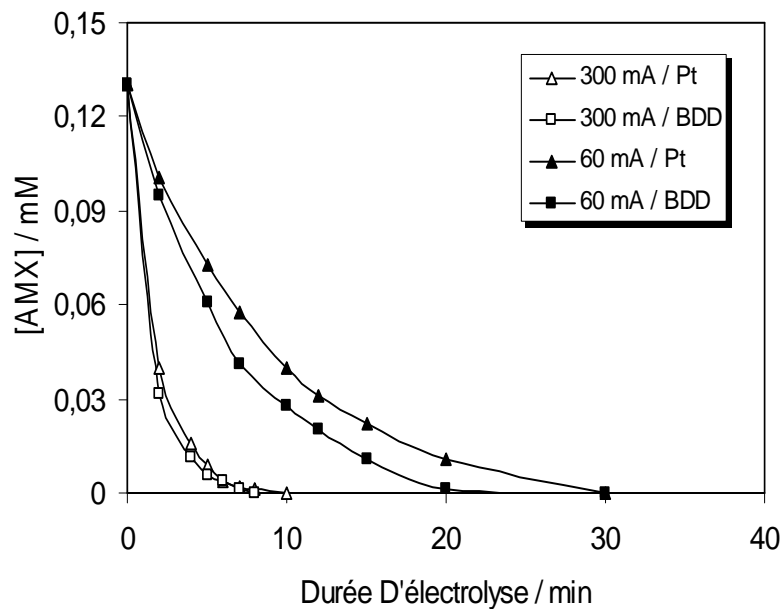


Figure III-6. Cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. $[\text{AMX}] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60$ et 300 mA .

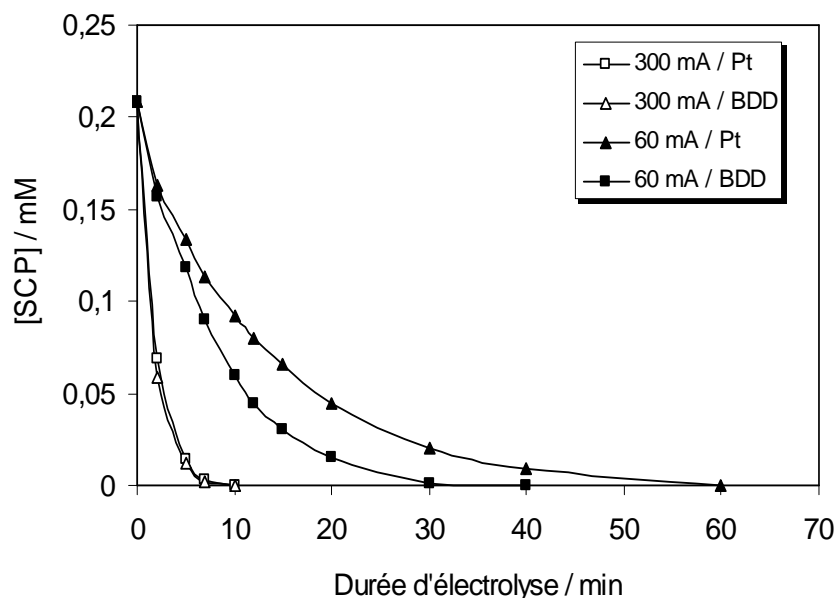
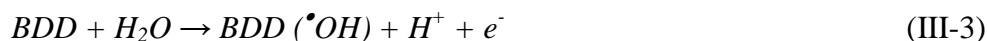


Figure III-7. Cinétique de dégradation de la SCP lors du traitement d'une solution aqueuse par le procédé électro-Fenton avec l'anode de Pt et BDD. [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA.

Ce phénomène est dû au pouvoir oxydant plus élevée du BDD comme anode qui favorise la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface de l'anode suite à l'oxydation de l'eau (Martínez-Huitle et al., 2004; Brillas et al., 2005):



Par contre, les $\bullet OH$ sont plus fortement adsorbés à la surface de Pt (chemisorption) et donc sont moins disponibles pour oxyder la matière organique. Ainsi, l'utilisation d'une anode BDD dans le procédé électro-Fenton permet la production d'une quantité supplémentaire des radicaux hydroxyles qui s'ajoutent à ceux produits par la réaction de Fenton en milieu homogène.

Dans le cas des courants supérieur à 300 mA, la vitesse de dégradation pour les trois antibiotiques est assez proche pour les deux anodes, ce qui peut s'expliquer par une vitesse de régénération plus importante du réactif de Fenton (Fe²⁺ + H₂O₂) dans le milieu homogène. Dans ce cas, la quantité supplémentaire des $\bullet OH$ produit à l'anode reste faible devant celle produite en milieu homogène.

III-2-4. EFFET DE LA CONCENTRATION D'ANTIBIOTIQUE TRAITÉ

La concentration de médicaments dans les rejets industriels et hospitaliers varient au fil des saisons. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement et l'efficacité du procédé électro-Fenton vis-à-vis de variation de la concentration initiale de différents médicaments étudiés.

III-2-4-1. Cas du SMX

La cinétique de dégradation avec différentes concentrations de SMX a été étudiée à température ambiante et pH 3. La Figure III-8 montre la cinétique de dégradation du SMX en fonction du temps d'électrolyse lors du traitement par le procédé électro-Fenton à courant constant de 300 mA.

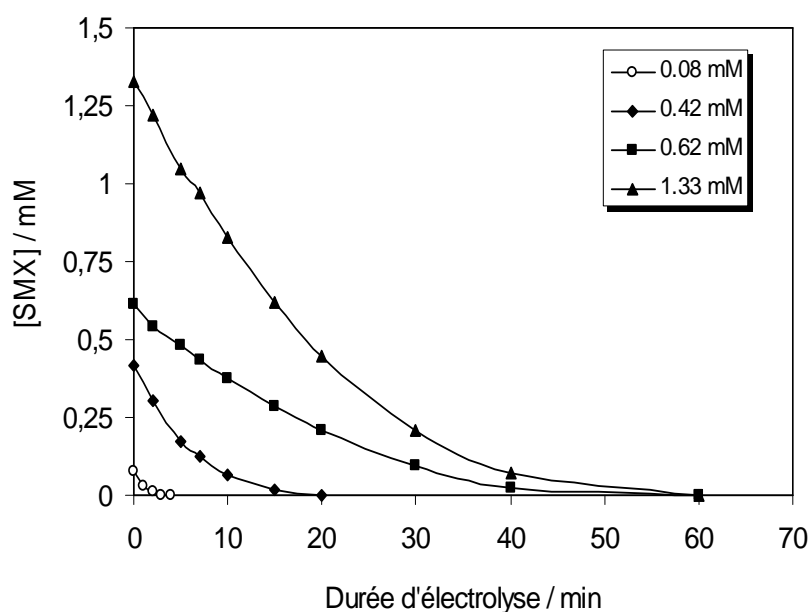


Figure III-8. Cinétique de dégradation du SMX en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. $[\text{SMX}] = 0,08, 0,42, 0,62$ et $1,33 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.

Le suivi des concentrations au cours de l'électrolyse a démontré que le procédé électro-Fenton reste applicable dans une large gamme de concentration. Dans tous les cas, la dégradation du SMX est totalement achevée après 60 min d'électrolyse pour les

concentrations 0.62 et 1.33 mmol L⁻¹ (saturation). Le temps d'électrolyse pour une oxydation complète est plus court pour des concentrations faibles, étant 20 et 5 min pour 0.42 et 0.08 mmol L⁻¹, respectivement. Cette tendance est confirmée par les valeurs des constantes apparentes (k_{app} , Tableau III-2, section III-3), elle peut s'expliquer par la faible concurrence entre les molécules du SMX et les sous-produits intermédiaires formés lors du traitement avec les radicaux hydroxyles *in situ*.

III-2-4-2. Cas de l'AMX

La Figure III-9 montre la cinétique de dégradation de l'AMX en fonctions du temps d'électrolyse et de sa concentration. Quatre solutions aqueuses d'AMX de concentrations variant de 0.05 (i.e., 10 mg L⁻¹ en COT) à 0.52 mmol L⁻¹ (i.e., 100 mg L⁻¹ en COT) ont été traitées à courant constant de 300 mA. Le suivi des concentrations au cours de l'électrolyse a démontré que le procédé électro-Fenton est applicable dans une large gamme de concentration. La dégradation de 0.52 mmol L⁻¹ de AMX est complète au bout de 40 min. Le temps requis pour son oxydation complète devient égal à 20, 15 et 5 min pour 0.39, 0.26 et 0.05 mmol L⁻¹ d'AMX.

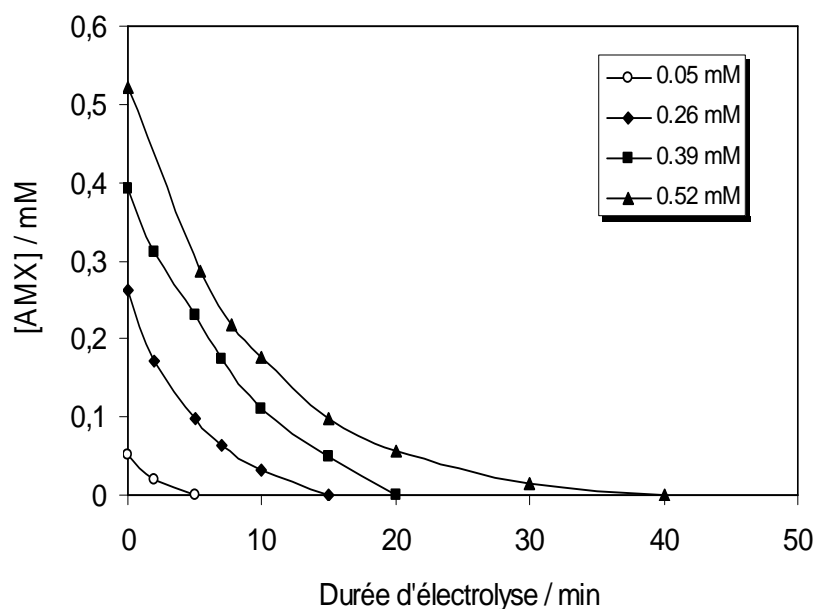


Figure III-9. Cinétique de dégradation de l'AMX en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. [AMX] = 0.05, 0.26, 0.39 et 0.52 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

III-2-4-3. Cas de la SCP

Dans le cas de la SCP, on a travaillé avec deux concentrations dues à sa faible solubilité. La Figure III-10 montre la cinétique de dégradation des solutions de SCP lors du traitement par le procédé électro-Fenton. La dégradation de 0.21 mmol L⁻¹ de SCP est complète en 10 min et celle de 0.08 mmol L⁻¹ en 5 min.

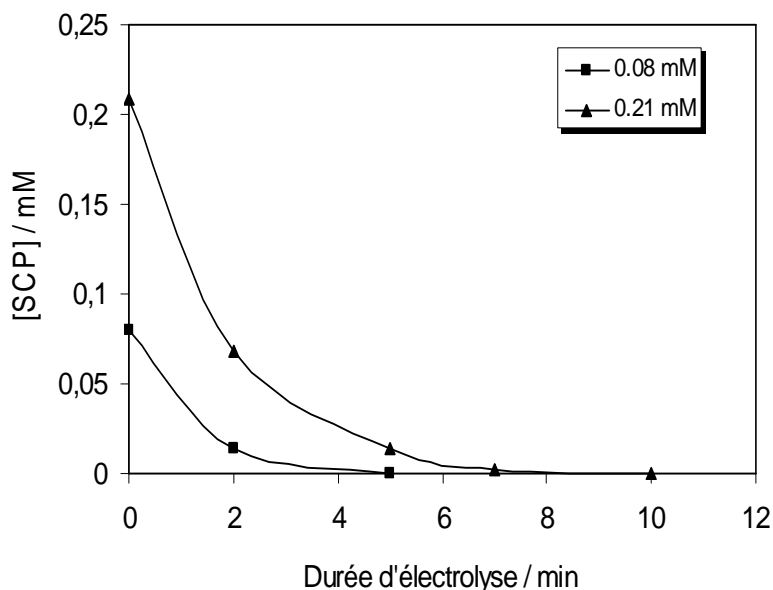


Figure III-10. Cinétique de dégradation de la SCP en fonction de sa concentration initiale lors du traitement de solutions aqueuses par le procédé électro-Fenton. [SCP] = 0.08 et 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

En conclusion, l'ensemble des résultats montre que la méthode électro-Fenton est applicable pour une large gamme de médicaments et de concentrations.

III-2-4. EFFET CATALYTIQUE ET/OU CO-CATALYTIQUE DU Cu(II)

Les radicaux hydroxyles sont générés en continu dans le milieu par la mise en place d'un cycle catalytique dont les ions métalliques constituant un couple redox en milieu homogène sont les principaux acteurs. Si le fer (ferreux ou ferrique) est le catalyseur le plus couramment utilisé pour des critères environnementaux et économiques, d'autres ions

métalliques de métaux de transition peuvent également servir de catalyseur, seuls ou combinés. La dégradation de trois médicaments antibiotiques en présence de l'ion Cu^{2+} seul et en mélange avec Fe^{2+} a été aussi étudiée (Figures III-11, III-12 et III-13). La concentration de $\text{Fe}(\text{II})$ et/ou $\text{Cu}(\text{II})$ était fixée à 0.2 mmol L^{-1} , afin de comparer les performances des différents systèmes catalytiques et co-catalytiques entre eux.

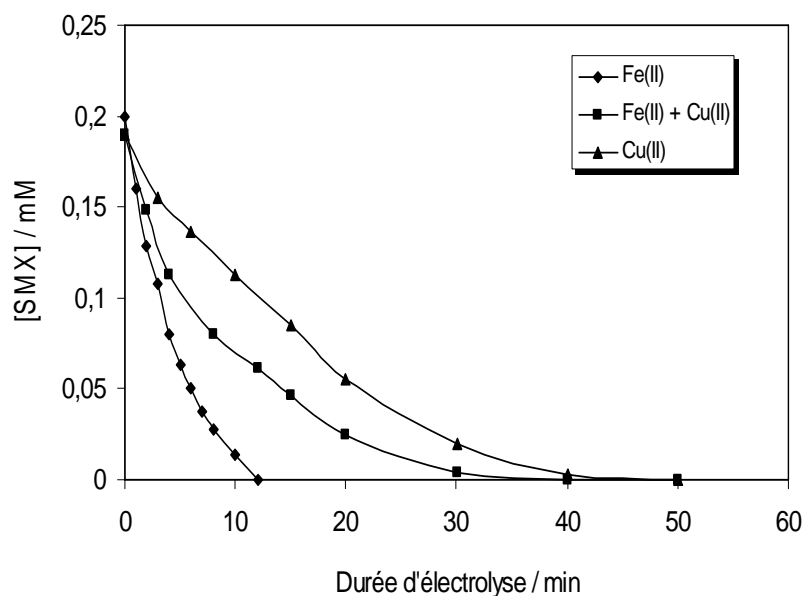


Figure III-11. Effet de la nature du catalyseur (Fe^{2+} et/ou Cu^{2+} à la concentration de 0.2 mmol L^{-1}) sur la cinétique de dégradation du SMX lors du traitement par le procédé électro-Fenton. $[\text{SMX}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.

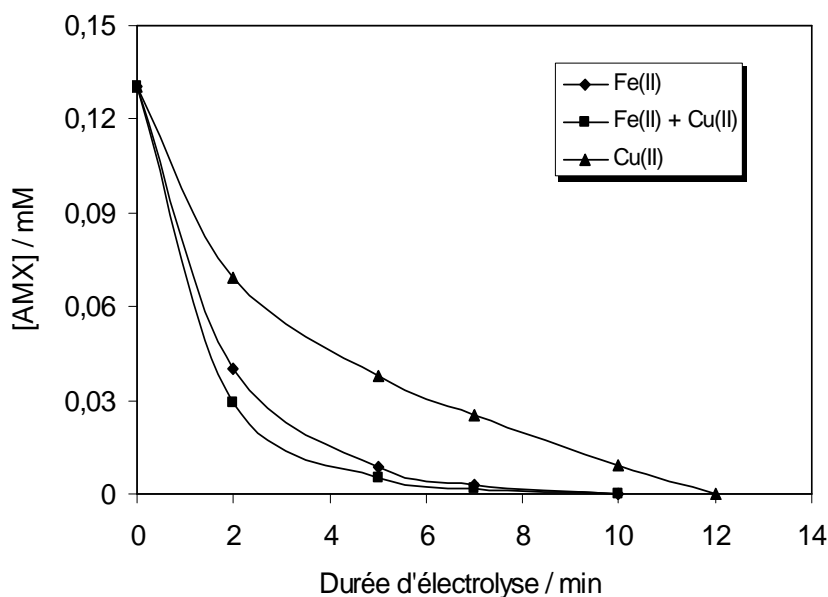


Figure III-12. Effet de la nature du catalyseur (Fe^{2+} et/ou Cu^{2+} à la concentration de 0.2 mmol L^{-1}) sur la cinétique de dégradation de l'AMX lors du traitement par le procédé électro-Fenton. $[\text{AMX}] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.

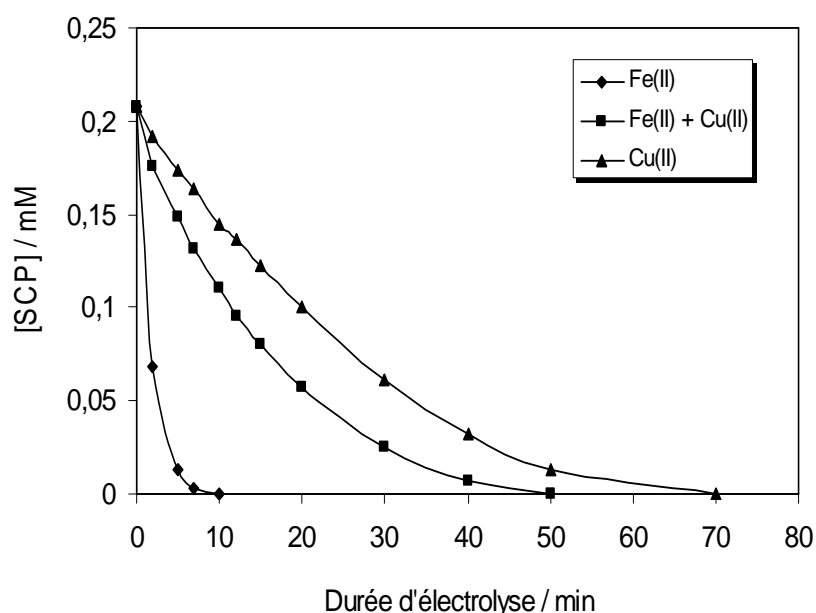


Figure III-13. Effet de la nature du catalyseur (Fe^{2+} et/ou Cu^{2+} à la concentration de 0.2 mmol L^{-1}) sur la cinétique de dégradation de la SCP lors du traitement par le procédé électro-Fenton. $[\text{SCP}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.

Les Figures III-11, III-12 et III-13 montrent la cinétique de dégradation de SMX, AMX et SCP avec Fe(II) et Cu(II) seuls et combinés en tant que catalyseurs pour tester l'efficacité d'oxydation par procédé électro-Fenton. L'utilisation des ions Cu(II) comme catalyseur ou co-catalyseur dans le cas présent ne conduit pas à une amélioration de la vitesse de dégradation dans le cas de SMX et SCP. Ces figures montrent clairement que l'ion ferreux conduit aux meilleures vitesses de dégradation par rapport aux ions cuivreux comme catalyseur à la même concentration. Cela peut être expliqué par le pouvoir oxydant plus élevé du couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ($E^0 = 0.77 \text{ V/ESH}$) par rapport à celui du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 = 0.16 \text{ V/ESH}$) et par conséquent la faible production des $\bullet\text{OH}$ par la réaction de Fenton entre Cu^+ et H_2O_2 (Pimentel et al., 2008) mais aussi par la probable complexation du SMX et SCP ou de leurs intermédiaires réactionnels. Cette complexation, qui peut-être bénéfique dans certains cas, inhibe la cinétique de dégradation dans le cas SMX et SCP par la diminution de la

concentration du catalyseur d'une part et par diminution de la disponibilité des molécules concernées d'autre part. Les Figures III-11, III-12 et III-13 mettent aussi en évidence cet effet inhibiteur, car sa présence à coté d'ions ferreux ralentit considérablement la vitesse de dégradation du SMX et du SCP. Dans le cas de AMX, un léger effet synergétique positif de la présence de Cu(II) est observé.

L'effet synergétique de la présence de cuivre en présence de fer a été démontré par Gallard et al. (2000), Gözmen et al. (2003) ou Brillas et al. (2009). Par exemple, Gallard et al. (2000) ont montré que la vitesse de décomposition de H₂O₂ et d'oxydation de l'atrazine sont beaucoup plus lentes en présence de Cu²⁺ qu'en présence de Fe³⁺ seul et que l'addition de Cu²⁺ augmentait l'efficacité du système Fe³⁺/H₂O₂ par production des radicaux hydroxyles supplémentaires venant de la réaction de Fenton-like entre Cu⁺ et H₂O₂ (Réaction III-4) et par génération de Fe²⁺ par réduction de Fe³⁺ en présence de Cu⁺ (Réaction III-7):



En effet, on peut constater que la cinétique de décomposition de SMX, AMX et SCP varie selon la nature du catalyseur ajouté. Les différences entre les potentiels d'oxydo-réduction affectent les facteurs thermodynamiques de la catalyse mais n'expliquent pas entièrement les divergences observées pour la dégradation de ces médicaments. D'après Bandara et al. (1996), la catalyse dépend essentiellement de transfert électronique, des énergies d'hydratation, de la taille des ions solvatés et de la stéréo-isomérisation des catalyseurs.

III-3. DÉTERMINATION DES CONSTANTES DE VITESSE APPARENTES ET ABSOLUES

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques et, par conséquent sont non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils ont une très courte durée de vie de l'ordre de quelques nanosecondes (Jacob, 1995). Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la

concentration des radicaux hydroxyles et la réaction d'oxydation des composés organiques par les $\bullet\text{OH}$ peuvent être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre.

D'après la section II-3-1-3, on peut définir l'équation II-1. En intégrant cette équation, et considérant $k_{app} = k_{abs}[\bullet\text{OH}]$, on obtient:

$$\text{Ln} \frac{[\text{médicament}]_0}{[\text{médicament}]_t} = k_{app} t \quad (\text{III-8})$$

Ainsi, le graphe $\text{Ln} \frac{[\text{médicament}]_0}{[\text{médicament}]_t} = f(t)$ permet de déterminer les constantes de vitesse apparentes de la réaction d'oxydation du composé organique par les radicaux hydroxyles. La Figure III-14 présente l'exemple du SMX. Le même procédé a été utilisé pour AMX et SCP. Les résultats sont regroupés dans les Tableaux III-2, III-3 et III-4.

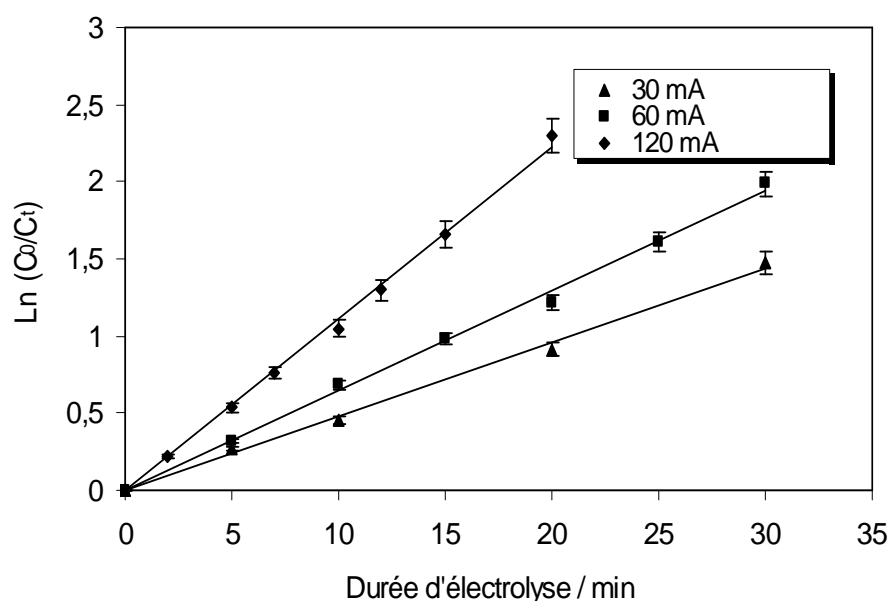


Figure III-14. Détermination des constantes de vitesse apparentes pour la réaction du SMX avec les radicaux hydroxyles. $[\text{SMX}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}120 \text{ mA}$. Anode: Pt.

Tableau III-2. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation du SMX.

Cellule	[SMX] (mM)	[Fe ²⁺] (mM)	[Cu ²⁺] (mM)	<i>I</i> (mA)	$k_{app,SMX} \times 10^1$ (min ⁻¹)		
Pt/Feutre de carbone	0.08	0.2	-	300	10.7		
	0.21	-	-	30	0.10		
	0.21	0.2	-	30	0.48		
			-	60	0.64		
			-	120	1.07		
			-	300	2.37		
			-	350	4.80		
			-	400	5.55		
			-	450	5.83		
	0.42	0.2	-	300	0.53		
			0.2	300	0.95		
			-	300	1.78		
			-	300	0.52		
			1.3 (sat.)	0.2	-	300	0.52
BDD/Feutre de carbone			0.21	0.2	-	60	1.63
				0.2	-	120	2.02
	0.2	-		200	2.55		
	0.2	-		300	2.62		

Tableau III-3. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de l'AMX.

Cellule	[AMX] (mM)	[Fe ²⁺] (mM)	[Cu ²⁺] (mM)	<i>I</i> (mA)	$k_{app, AMX} \times 10^1$ (min ⁻¹)		
Pt/Feutre de carbone	0.052	0.2	-	300	4.80		
	0.13	-	-	30	0.30		
	0.13	0.2	-	30	0.60		
			-	60	0.12		
			-	120	3.10		
			-	200	5.20		
			-	300	5.40		
			-	350	5.40		
			-	300	2.50		
	0.26	0.2	0.2	300	6.30		
			-	300	1.98		
			-	300	1.20		
			-	300	0.47		
			BDD/Feutre de carbone	0.13	0.2	-	60
0.2					-	120	4.40
0.2					-	200	5.50
0.2	-	300			6.30		

Tableau III-4. Constantes de vitesses apparentes (k_{app}) pour la dégradation de SCP.

Cellule	[SCP] (mM)	[Fe ²⁺] (mM)	[Cu ²⁺] (mM)	I (mA)	$k_{app, SCP} \times 10^1$ (min ⁻¹)
Pt/Feutre de carbone	0.082	0.2	-	300	8.80
	0.21	-	-	30	0.10
		0.2	-	30	0.50
		0.2	-	60	0.78
		0.2	-	120	1.33
		0.2	-	200	1.70
		0.2	-	300	6.00
		0.2	-	350	6.30
		0.2	-	400	6.40
		-	0.2	300	0.36
BDD/Feutre de carbone	0.21	0.2	0.2	300	0.64
		0.2	-	60	1.15
		0.2	-	120	1.40
		0.2	-	200	2.30
		0.2	-	300	6.10

À partir de ces trois tableaux, on peut déduire que:

- Les constantes apparentes dépendent des conditions opératoires appliquées (nature de l'anode, courant appliqué, concentration de médicament, nature du catalyseur, etc.);
- Les constantes apparentes de ces trois médicaments sont de même ordre;
- La valeur de la constante apparente augmente avec des concentrations plus faibles;
- La constante apparente n'évolue plus après un certain courant appliqué (courant limite);
- Pour le même courant appliqué, les constantes apparentes pour l'anode BDD sont plus importantes que celles avec l'anode Pt;
- Les constantes apparentes obtenues en présence de fer ferreux en tant que catalyseur sont nettement supérieures à celles obtenues avec d'ions cuivreux.

Quant aux constantes absolues, elles sont déterminées par la méthode de cinétique compétition entre le médicament étudié et un composé de référence (compétiteur) de constante cinétique absolue connue. Dans ce travail, les constantes cinétiques absolues de trois médicaments étudiés ont été déterminées par compétition avec l'acide *p*-hydroxybenzoïque (pHB) pris comme composé de référence (appelé «substrat» dans la section II-3-1-3) et dont la constante absolue avec les radicaux hydroxyles est $k_{pHB} = 2.19 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ (Beltran de Haredia et al., 2001). On suppose que les radicaux

hydroxyles ne réagissent qu'avec le composé organique et le compétiteur dans la solution. La constante cinétique absolue est ainsi déduite à partir de la relation II-3. En effet, le graphe $\text{Ln} \frac{[\text{médicament}]_0}{[\text{médicament}]_t} = f(\text{Ln} \frac{[\text{pHB}]_0}{[\text{pHB}]_t})$ est une droite de pente $\frac{k_{\text{absmédicament}}}{k_{\text{pHB}}}$, où k_{pHB} est connue et par conséquent, permet de déterminer $k_{\text{abs médicament}}$. La Figure III-15 présente l'exemple du SMX.

Ainsi, pour chaque médicament étudié, un mélange équimolaire (0.21 mmol L^{-1}) de pHB et du médicament en question dans un volume de 0.25 L est électrolysé et l'évolution de leur concentration relative sont mesurées par CLHP au début d'électrolyse, pour pouvoir négliger l'intervention des métabolites formés en cours du traitement par rapport à la molécule initiale.

Le même mode de calcul a été réalisé pour SCP et AMX dans les conditions opératoires identiques, sauf que pour AMX, la concentration de travail est fixée à 0.26 mmol L^{-1} . Les résultats sont regroupés dans le Tableau III-5.

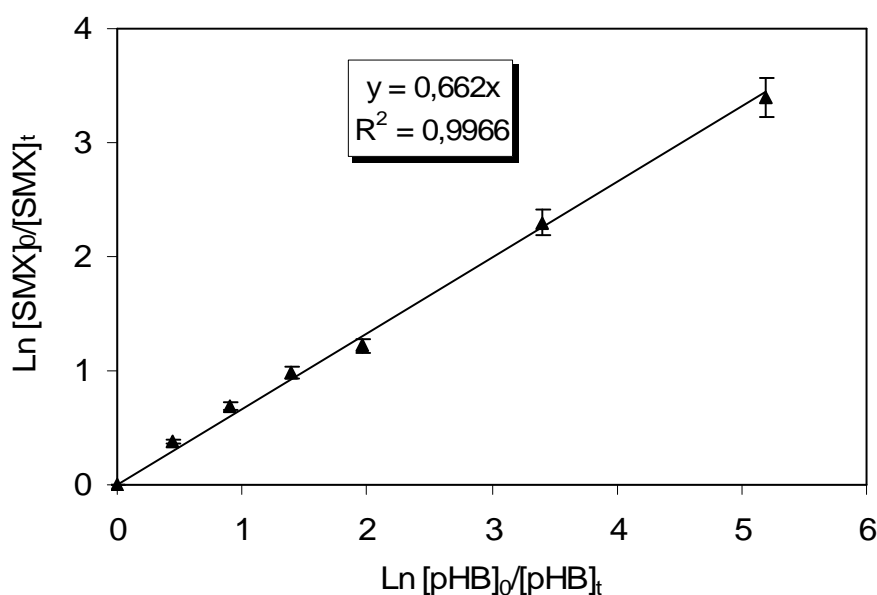


Figure III-15. Détermination de la constante de vitesse absolue pour la réaction d'oxydation du SMX avec les radicaux hydroxyles au cours du procédé électro-Fenton. $[\text{SMX}] = [\text{pHB}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60 \text{ mA}$. Anode: Pt.

Tableau III-5. Constantes de vitesse absolues (k_{abs}) pour la dégradation oxydative des antibiotiques SMX, AMX et SCP par les radicaux hydroxyles en utilisant la méthode de cinétique de compétition avec l'acide *p*-hydroxybenzoïque ($k_{p\text{HB}} = 2.19 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$).

Composé	$k_{\text{abs}} (\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1})$
SMX	$(1.60 \pm 0.01) \times 10^9$
SCP	$(1.58 \pm 0.02) \times 10^9$
AMX	$(2.07 \pm 0.01) \times 10^9$

Ce tableau nous permet de déduire que:

- Les constantes de vitesse absolues déterminées pour les trois médicaments étudiés, transcrivent la forte réactivité et la rapidité de réaction des radicaux hydroxyles sur les médicaments. Ces valeurs sont de même ordre de grandeur des constantes de vitesse de l'hydroxylation des composés aromatiques avec radicaux hydroxyles reportées dans la littérature (Tableau I-13);
- Les constantes de vitesse absolues de SMX et SCP sont très proches. Ceci peut être expliqué par le fait que ces deux médicaments présentent des structures moléculaires similaires. La disparition de AMX par les radicaux hydroxyles s'avère la plus rapide;
- La valeur de la constante cinétique absolue obtenue dans ce travail pour de la réaction d'oxydation du SMX est plus faible que celle rapportée par d'autres méthodes de génération de $\bullet\text{OH}$: $5.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ par la photolyse de H_2O_2 (Huber et al., 2003), $8.5 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ par la radiolyse (Mezyk et al., 2007). Concernant l'AMX et le SCP, nous n'avons pas trouvé dans la littérature des valeurs de constantes de vitesse pour la comparaison.

III-4. IDENTIFICATION DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES AU COURS DE LA DÉGRADATION OXYDATIVE

La dégradation des composés organiques toxiques par des procédés d'oxydation peut engendrer des intermédiaires aromatiques qui peuvent être plus toxiques que la molécule mère. Ces intermédiaires peuvent donc contribuer de nouveau à la pollution des eaux, et des

sols et poser de réels problèmes environnementaux. Ainsi, l'identification et le suivi de ces intermédiaires réactionnels de dégradation oxydative s'avèrent nécessaire. En outre, le suivi de la cinétique de formation et de disparition des intermédiaires réactionnels nous permet de mieux comprendre les voies de dégradation de la molécule mère et ainsi de pouvoir proposer un mécanisme réactionnel de minéralisation par les radicaux hydroxyles.

Dans cette partie, nous avons tenté d'identifier qualitativement et quantitativement les produits aromatiques générés lors de l'électrolyse du SMX et du SCP par le procédé électro-Fenton. Les intermédiaires de l'AMX ne sont pas toujours identifiés. Ainsi, une solution de 0.21 mmol L^{-1} du SMX et celle du SCP sont électrolysées à courant constant de 60 et 300 mA avec les anodes Pt et BDD. Les composés aromatiques générés sont séparés sur une colonne chromatographique en phase inverse C-18 en utilisant un gradient d'élution dont la composition est identique à celles utilisées pour SMX et SCP données au chapitre II. L'identification est effectuée par comparaison des temps de rétention et des spectres UV-visible avec ceux de composés standard et a été vérifié par l'ajout interne du composé authentique dans les solutions traitées. Les concentrations sont calculées à l'aide des courbes d'étalonnage préparées à partir des standards.

Les structures moléculaires des produits organiques détectés sont résumées dans les Tableaux III-6 et III-7 pour SMX et SCP, respectivement. D'autres produits organiques minoritaires détectés ne sont pas encore identifiés.

Tableau III-6. Structures moléculaires des intermédiaires cycliques générés lors de l'électrolyse du SMX.

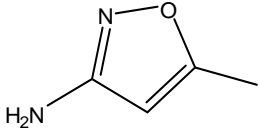
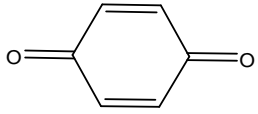
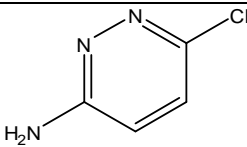
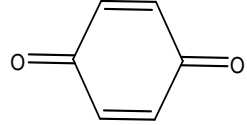
Intermédiaire	Structure chimique	t_R (min)	λ_{max} (nm)	k_{abs} ($\text{mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$)
3-Amino-5-methylisoxazole (AMI)		5.0	220	1.1×10^{10}
<i>p</i> -Benzoquinone (BZQ)		7.5	245	6.1×10^9

Tableau III-7. Structures moléculaires des intermédiaires cycliques générés lors de l'électrolyse de la SCP.

Intermédiaire	Structure chimique	t_R (min)	λ_{max} (nm)	k_{abs} ($\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$)
3-Amino-6-chloropyridazine (ACP)		3.1	299	6.1×10^8
<i>p</i> -Benzoquinone (BZQ)		7.5	245	6.1×10^9

La dégradation des trois antibiotiques est accompagnée simultanément par l'apparition de produits d'oxydation, dès les premières minutes de traitement. Le SMX et le SCP disparaissent complètement après 12 et 60 min d'électrolyse à 300 et 60 mA, respectivement, en utilisant une anode de Pt (sections III-2-2-1 et III-2-2-3). Dans le cas de l'anode de BDD, cette durée d'électrolyse est de 12 et 30 min pour SMX et 10 et 30 min pour SCP lors d'électrolyse à courant constant de 300 et 60 mA, respectivement (section III-2-3). Par contre, la destruction totale des intermédiaires aromatiques nécessite 20 et 90 min pour la BZQ dans le cas du SMX à 300 et 60 mA, respectivement, avec une anode de Pt. Ce temps d'électrolyse pour la disparition complète est plus court dans le cas de l'anode de BDD; il est de 15 et 40 min à 300 et 60 mA, respectivement (Figure III-16). L'AMI manifeste une cinétique d'apparition et disparition similaire à celle de la BZQ, avec les deux anodes, au courant constant de 60 et 300 mA (Figure III-17). Le SCP libère une quantité de BZQ plus faible que le SMX, ce qu'implique que sa disparition est plus vite à 60 et 300 mA (Figure III-18). Les quatre figures suivants montrent aussi que le temps du traitement pour la disparition complète des intermédiaires réactionnels est proche à celui du SMX et SCP pour les mêmes valeurs du courant appliqué. Cela indique que la BZQ, l'AMI et le ACP présentent une réactivité proche que celles des la molécules mères SMX et SCP vis-à-vis des radicaux hydroxyles. La mise en place d'une anode BDD accélère l'apparition et la disparition des intermédiaires organiques. Le AMI (provenant de la rupture de la liaison S-O du SMX) a été identifié par Trovó et al., (2009) lors de la photodégradation par procédé photo-Fenton et par procédé photocatalytique hétérogène en présence de TiO_2 . D'autre part, l'apparition de BZQ et non de l'acide sulfanilique en début d'électrolyse en quantité importante, met en évidence plutôt l'hydroxylation de la molécule mère qui donne le SMX hydroxylé suivi d'une rupture de la liaison sulfonamide (S-O) pour donner le AMI et la BZQ. L'oxydation du SCP par les

radicaux hydroxyles se fait de la même manière que SMX avec formation de BZQ et ACP. L'hydroxylation successive de ces composés aromatiques conduisant à la formation probable des produits polyhydroxylés, aboutit à la rupture et à l'ouverture du cycle aromatique pour donner des composés aliphatiques (acides carboxyliques) que nous identifions plus tard dans ce qui suit (chapitre IV) ainsi que des ions sulfate, nitrate et ammonium.

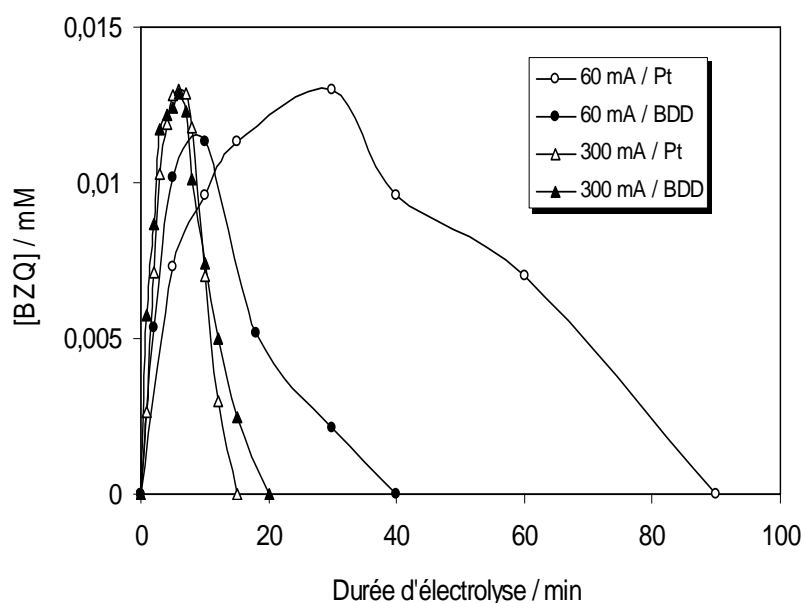


Figure III-16. Evolution de la concentration du *p*-benzoquinone (BZQ) lors de l'oxydation du SMX avec une anode de Pt et BDD. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA.

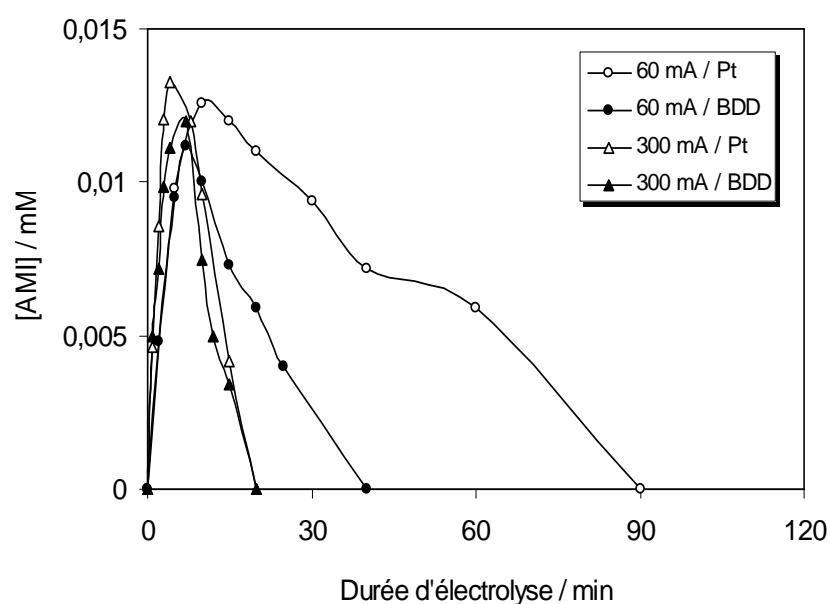


Figure III-17. Evolution de la concentration du 3-amino-5-méthylisoxazole (AMI) lors de l'oxydation du SMX avec une anode de Pt et BDD. $[SMX] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60$ et 300 mA .

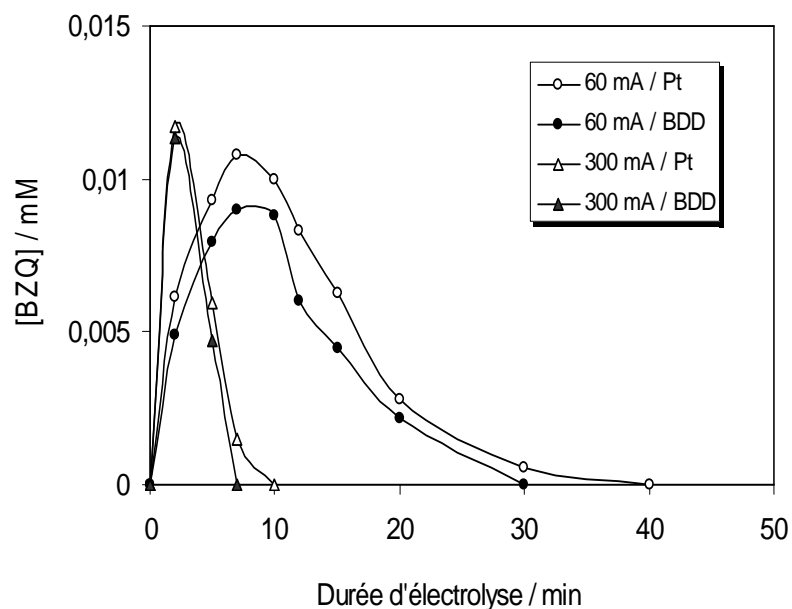


Figure III-18. Evolution de la concentration de *p*-benzoquinone (BZQ) lors de l'oxydation du SCP avec une anode de Pt et BDD. $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60$ et 300 mA .

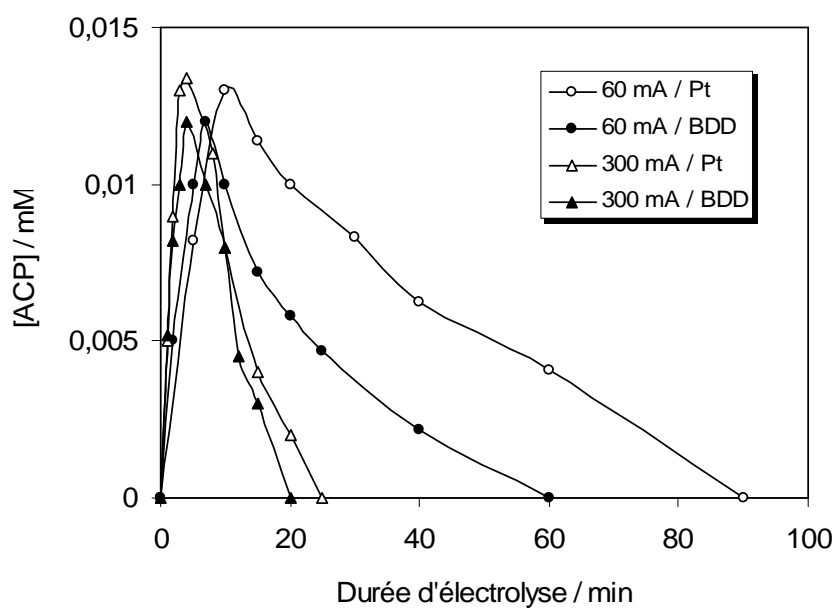


Figure III-19. Evolution de la concentration du 3-amino-6-chloropyridazine (ACP) lors de l'oxydation du SCP avec une anode de Pt et BDD. [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 et 300 mA.

III-5. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude ont montré que le procédé d'oxydation avancée électrochimique «électro-Fenton» est capable de dégrader efficacement les antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SCP) appartenant à deux familles différentes: sulfonamides (SMX et SCP) et β-lactames (AMX). La dégradation pour les trois médicaments est achevée à moins de 15 min à 300 mA avec une anode de Pt. L'utilisation d'une anode BDD qui présente une haute surtension de dégagement d'oxygène, accélère encore la dégradation à 300 mA. Cette accélération est encore plus nette avec des courants appliqués plus faibles (60 mA). Par ailleurs, nous avons déterminés par la méthode de la cinétique de compétition (en prenant l'acide *p*-hydroxybenzoïque comme composé référence) les constantes de vitesse absolues qui sont respectivement de $(1.60 \pm 0.01) \times 10^9$, $(1.58 \pm 0.02) \times 10^9$, $(2.07 \pm 0.01) \times 10^9$ mol⁻¹ L s⁻¹ pour SMX, AMX et SCP, respectivement. L'amoxicilline s'est avéré le médicament le plus facile à oxyder par les radicaux hydroxyles. La réactivité de SMX et SCP vis-à-vis les radicaux hydroxyles est très proche.

Les intermédiaires aromatiques d'oxydation de SMX et SCP ont été identifiés. La constante cinétique absolue pour chaque intermédiaire a été déterminée par la méthode de cinétique de compétition. L'utilisation d'électrode de BDD comme anode accélère la cinétique d'apparition et de disparition de ces intermédiaires.

L'utilisation de Cu(II) seul en tant que catalyseur métallique diminue l'efficacité de procédé électro-Fenton par rapport au fer ferreux. L'effet co-catalytique de Cu(II) est négatif dans le cas de SMX et SCP mais légèrement positif dans le cas d'AMX.

Les résultats contenus dans ce chapitre montrent aussi que le procédé électro-Fenton est efficace dans une large gamme de concentrations d'antibiotiques.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE (SMX), AMOXICILLINE (AMX) ET SULFACLOROPYRIDAZINE (SCP)

IV-1. INTRODUCTION

Le principal objectif des POA, rappelons le, est la minéralisation des polluants organiques. Nous avons démontré dans la partie précédente que l'efficacité de la dégradation (c'est-à-dire, la disparition de l'antibiotique initial) des polluants organiques par le procédé électro-Fenton pouvait être optimisée par ajustement des paramètres expérimentaux.

De la même manière, on peut accroître le taux de minéralisation des solutions étudiées en modifiant les paramètres opératoires. Cette partie compare les vitesses de minéralisation et les taux de réduction du COT des solutions traitées afin de déterminer les paramètres expérimentaux (la concentration de médicament, la nature du catalyseur métallique, le courant imposé, etc.) ayant le plus fort impact sur la cinétique d'abattement de COT et le rendement de minéralisation. Rappelons que selon le paragraphe III-2-1, la concentration optimale du catalyseur Fe(II) est fixée à 0.2 mmol L^{-1} pour toutes les manipulations.

IV-2. ÉTUDE DES PARAMÈTRES INFLUENTS LA MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES SMX, AMX ET SCP

IV-2-1. EFFET DU COURANT APPLIQUÉ

L'effet de la valeur du courant appliqué sur la cinétique de dégradation des trois antibiotiques (SMX, AMX et SCP) a été testé à la section III-2-2. Il ressort de cette étude que la vitesse de dégradation augmente jusqu'à 300 mA et qu'au-delà la hausse de courant n'influence plus significativement la cinétique. Les mêmes électrolyses ont été répétées dans les cas du procédé électro-Fenton avec une anode de Pt, mais cette fois en allongeant le temps d'électrolyse pour pouvoir suivre l'évolution de la minéralisation des solutions aqueuses étudiées. Les résultats obtenus sont représentés dans les Figures IV-1, IV-2 et IV-3.

Ces trois figures, montrent que la variation du COT pour les trois médicaments (0.21 mmol L^{-1} pour SMX et SCP, et 0.13 mmol L^{-1} pour AMX) suit une décroissance exponentielle au cours du temps, ce qui laisse présager une cinétique de pseudo-premier ordre. Par ailleurs, la minéralisation suit une cinétique en deux étapes, la seconde étant nettement plus lente que la première. La vitesse de minéralisation, tout comme la vitesse de

dégradation, augmente rapidement avec le courant appliqué entre 30 et 300 mA et n'évolue plus pour les valeurs de $I > 300$ mA. Le taux de minéralisation est de l'ordre de 76% pour SMX, 64% pour AMX et 72% pour SCP pour une durée d'électrolyse de 10 h à 30 mA. Pour la même durée d'électrolyse, ce taux augmente à 90% pour SMX, 93% pour AMX et 95% pour SCP à 300 mA. Ces trois antibiotiques présentent des taux de minéralisation comparables. Le taux d'abattement du COT (autrement dit le degré de minéralisation) n'évolue plus au delà de 300 mA, ce qui peut être expliqué, entre autres réactions parasites, telque la formation de H_2 à la cathode à des intensités élevées, selon la réaction suivante:



Guivarch (2004) a aussi mis en évidence l'avantage d'un courant faible sur le taux de minéralisation d'une solution du colorant Vert Malachite traitée par le procédé électro-Fenton par réduction d'une surconsommation énergétique inutile.

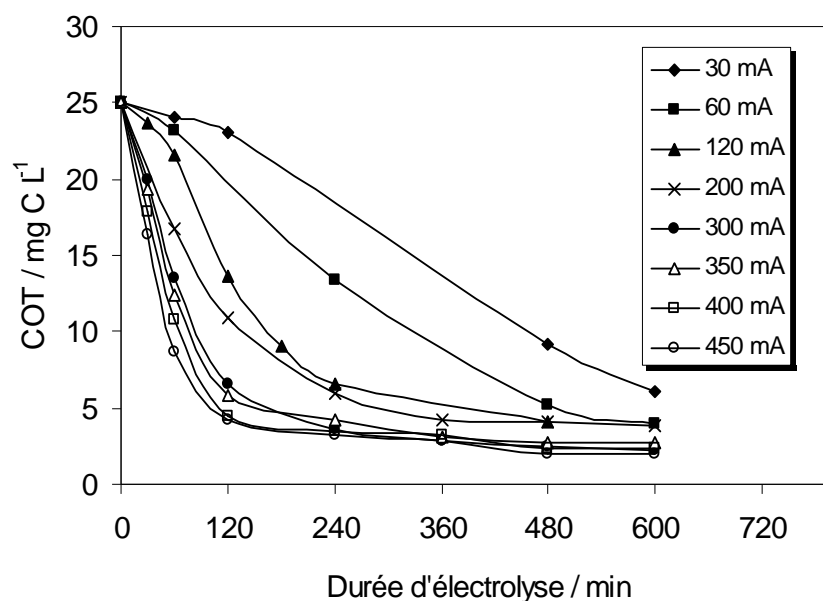


Figure IV-1. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de SMX. $[SMX] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30-450 \text{ mA}$. Anode: Pt.

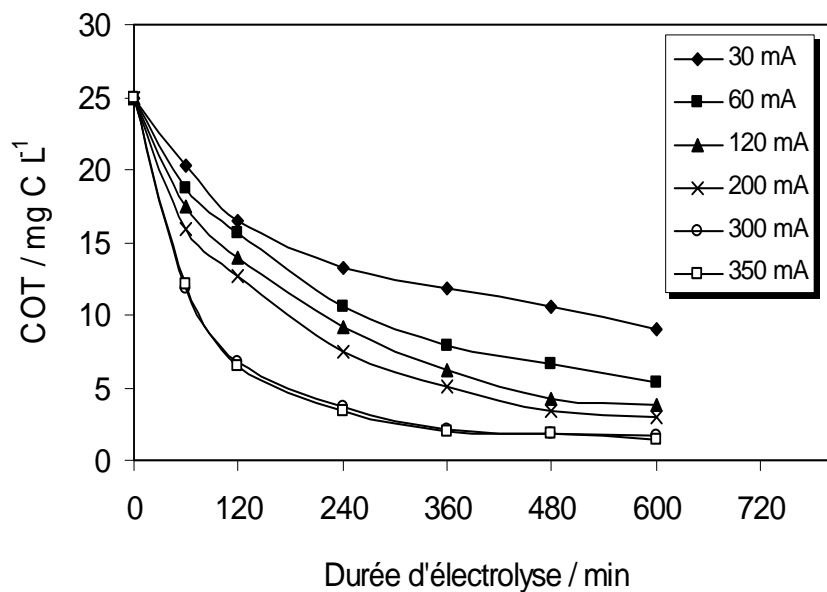


Figure IV-2. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de AMX. $[AMX] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.

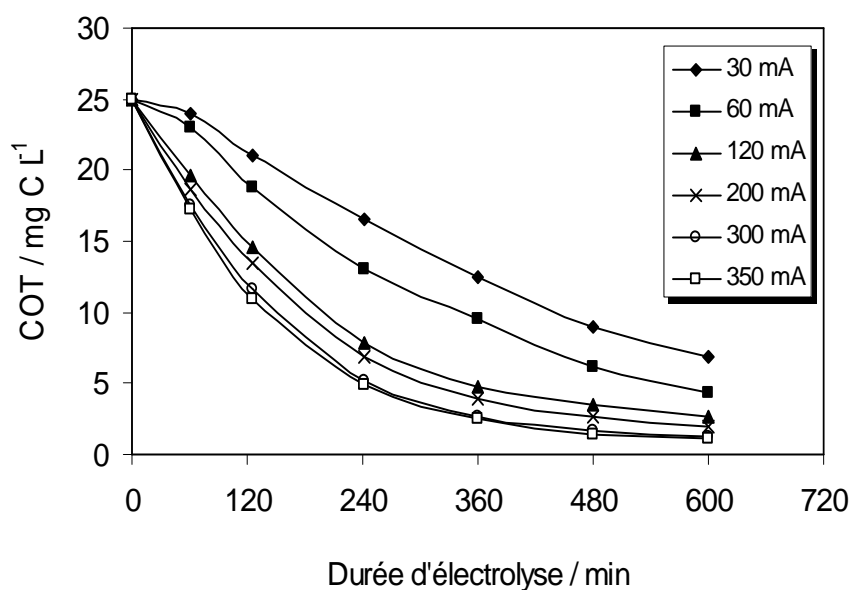


Figure IV-3. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse et du courant appliqué lors du traitement électro-Fenton d'une solution aqueuse de SCP. $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 30\text{-}350 \text{ mA}$. Anode: Pt.

On constate que la vitesse de minéralisation est rapide au début du traitement, puis elle s'atténue par les durées d'électrolyse longues. En effet, au début du traitement, la molécule mère et ses dérivés aromatiques sont plus facilement oxydés par les radicaux hydroxyles conduisant à la formation des composés aliphatiques (acides carboxyliques) qui résistent bien à la minéralisation par ces mêmes radicaux. D'autre part, ce ralentissement peut être aussi expliqué en partie par la formation des complexes ferro- et/ou ferri- avec ces acides qui sont stables. Ces hypothèses ont été également reportées par Oturan et al. (2000), Brillas et al. (2000, 2003), Boye et al. (2002) et Diagne et al. (2007) en étudiant la dégradation de différents polluants organiques ainsi que les acides carboxyliques par le procédé électro-Fenton.

IV-2-2. ÉTUDE DE LA CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES AVEC LES ANODES Pt ET BDD

L'étude de la cinétique de minéralisation de SMX, AMX et SCP a été aussi effectuée en appliquant le procédé électro-Fenton avec une électrode de BDD dans les mêmes conditions opératoires que celles présentées dans la section III-2.3. Les résultats obtenus sont comparés avec ceux obtenus dans le cas d'une anode Pt. Le courant appliqué était de 60 et 300 mA.

Ces trois figures (IV-4a, b et c) montrent que l'utilisation d'une anode de BDD au lieu d'une anode de Pt lors du traitement des solutions d'antibiotique par le procédé électro-Fenton accélère la vitesse et le degré de minéralisation. En effet, dans le cas d'une anode de BDD, les radicaux hydroxyles sont formés aussi bien dans le milieu par la réaction de Fenton (Réaction I-33) qu'à la surface de l'anode (Réaction III-3). Ce résultat est confirmé par d'autres études sur la dégradation des médicaments et d'autres polluants organiques tels que les pesticides. D'autres travaux de recherche ont prouvé que l'utilisation de ces électrodes de BDD peut conduire à une minéralisation complète de différents composés aromatiques et des acides carboxyliques en milieux aqueux par l'oxydation anodique (Rodrigo et al., 2001; Flox et al., 2005).

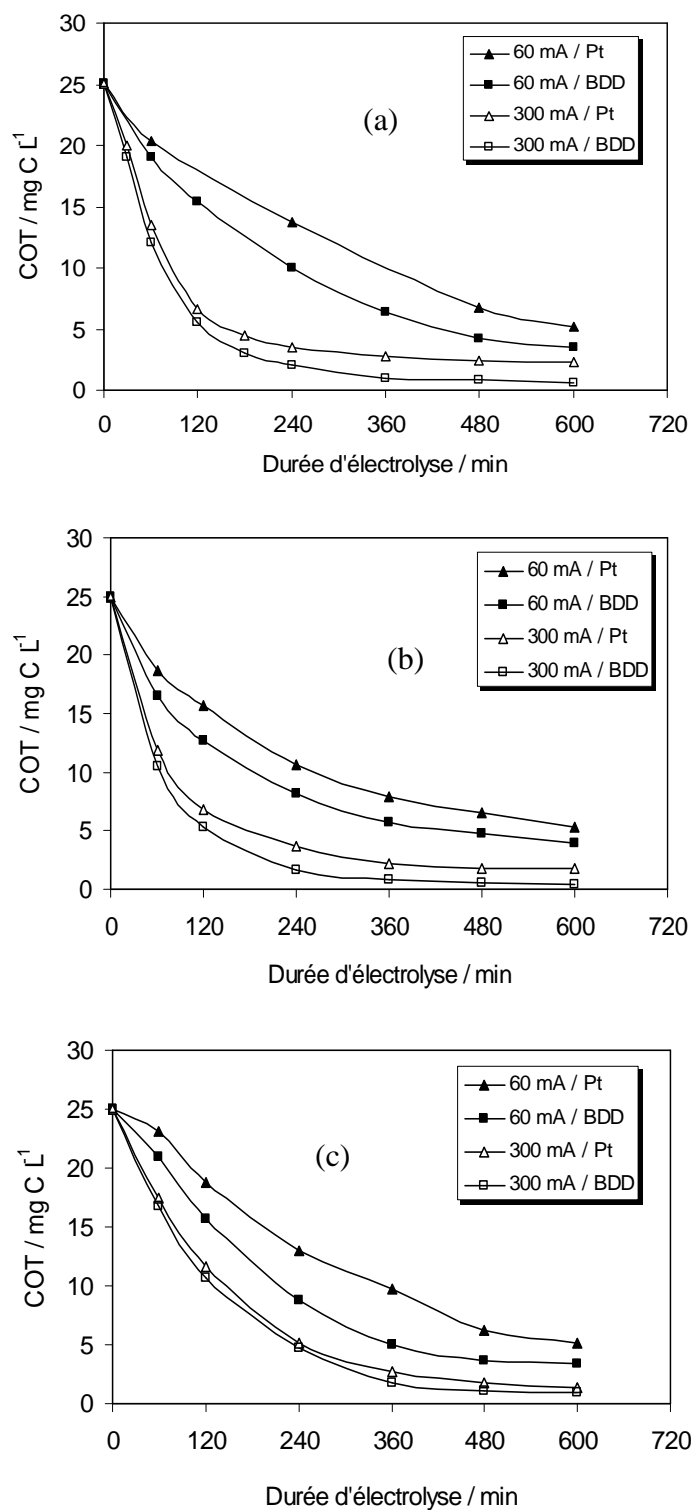


Figure IV-4. Évolution du COT lors de traitement des antibiotiques par le procédé électro-Fenton avec l'anode Pt et BDD. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = [SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60$ et 300 mA .

IV-2-3. EFFET DE LA CONCENTRATION

La détermination des cinétiques de minéralisation lors de traitement électro-Fenton ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur ces cinétiques est une étape importante pour optimiser le procédé électro-Fenton. L'étude de la cinétique de minéralisation des trois antibiotiques étudiés dans ce travail en fonction de leur concentration initiale a été réalisée en faisant varier le COT initial des solutions: (i) SMX de 10 à 150 mg L⁻¹ (saturation) et (ii) AMX de 10 à 100 mg L⁻¹ (Figures IV-5 et IV-6). En ce qui concerne le SCP (Figure IV-7), nous avons travaillé seulement avec deux concentrations, 10 et 25 mg L⁻¹, à cause de sa faible solubilité.

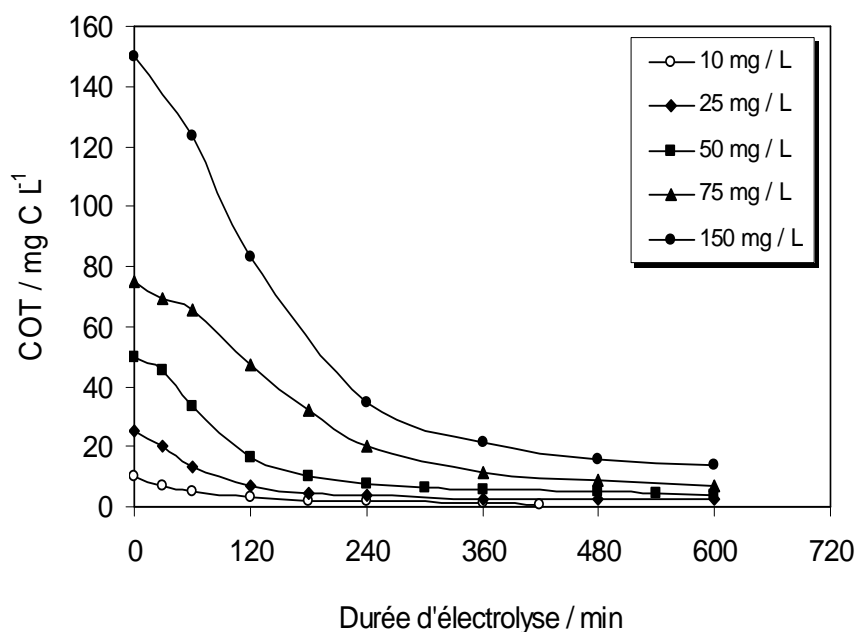


Figure IV-5. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton de SMX. [SMX] = 0.08 (10 mg L⁻¹ COT), 0.21, 0.42, 0.62 et 1.33 (150 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

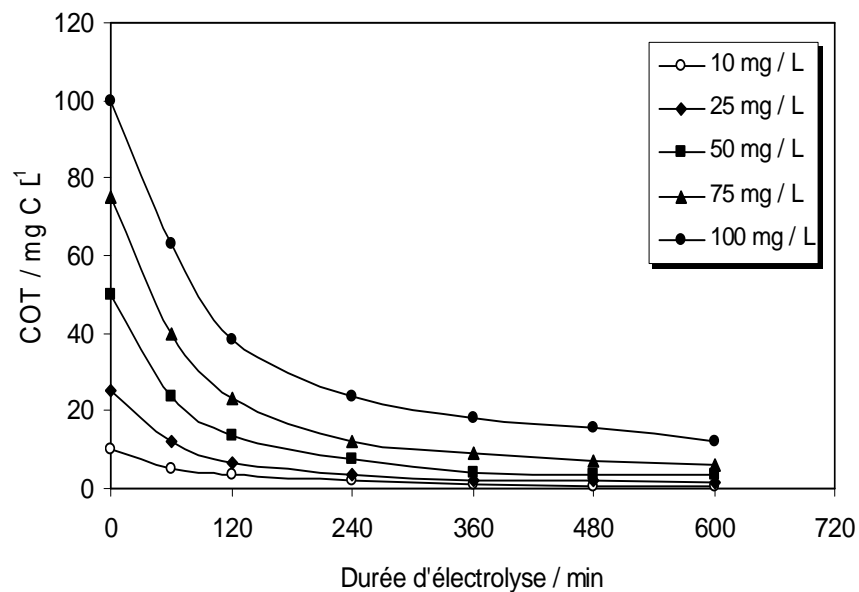


Figure IV-6. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton d'AMX. [AMX] = 0.05 (10 mg L⁻¹ COT), 0.13, 0.26, 0.39 et 0.52 (100 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

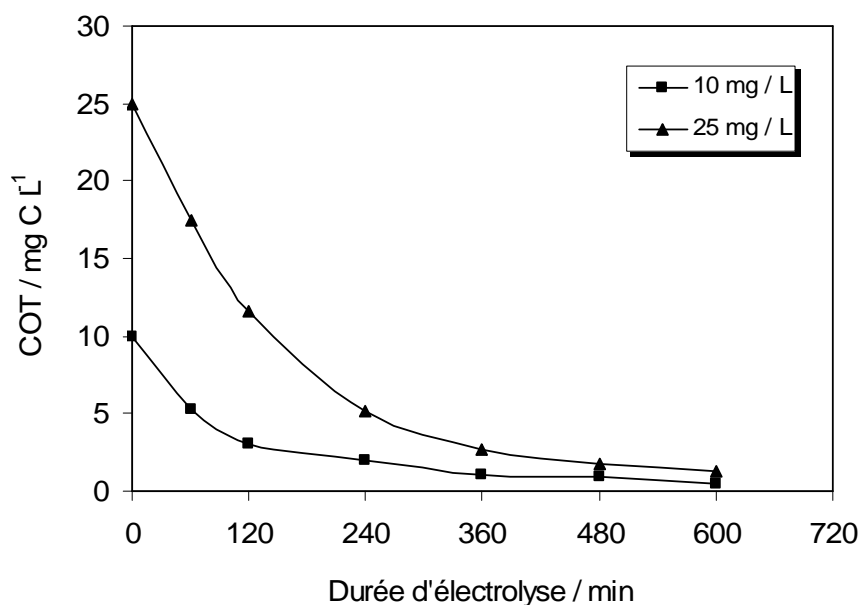


Figure IV-7. Effet de la concentration initiale d'antibiotique sur l'évolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement électro-Fenton de SCP. [SCP] = 0.08 (10 mg L⁻¹ COT) et 0.21 (25 mg L⁻¹ COT) mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

Les Figures IV-5, IV-6 et IV-7 représentent l'évolution de la minéralisation de la matière organique contenue dans une solution aqueuse en fonction de la concentration initiale des antibiotiques SMX, AMX et SCP respectivement. La minéralisation des solutions aqueuses initialement à la concentration de 0.08 et 0.21 mmol L⁻¹ en SMX, 0.05 et 0.13 mmol L⁻¹ en AMX et 0.08 et 0.21 mmol L⁻¹ en SCP est quasi-totale après 10 h de traitement. Ces figures montrent que la durée de traitement nécessaire pour la minéralisation totale est fonction de la concentration initiale. En outre, plus la concentration initiale est importante, plus le temps d'électrolyse requis pour une minéralisation quasi-complète est long. La vitesse de minéralisation qui est élevée en début du traitement devient de plus en plus faible sur des longue durée de traitement à cause de la réactivité plus faible des acides carboxyliques, les derniers sous produits avant la minéralisation, vis-à-vis des radicaux hydroxyles.

Le Tableau IV-1 résume les pourcentages de COT éliminés après 6 et 10 h de traitement en fonction de la concentration initiale des trois antibiotiques.

Tableau IV-1. Pourcentage d'abattement du COT après 6 et 10 h du traitement par le procédé électro-Fenton avec une anode de Pt en fonction des concentrations initiales d'antibiotique (dans les conditions expérimentales décrites dans les Figures IV-5, IV-6 et IV-7).

Antibiotique	SMX					AMX					SCP	
COT / mg C L ⁻¹	10	25	50	75	150	10	25	50	75	100	10	25
Aabattement du COT à 6 h / %	89	88	89	85	83	90	91	92	88	82	90	89
Abattement du COT à 10 h / %	95	91	92	90	90	97	93	93	91	89	95	93

Ce tableau montre l'efficacité du procédé électro-Fenton concernant l'élimination des antibiotiques en question à différentes gammes de concentrations. On peut déduire de ces résultats que le procédé électro-Fenton est donc une méthode adaptée à la dégradation des effluents chargés des produits médicamenteux.

IV-2-4. MINÉRALISATION D'UNE MÉLANGE DE TROIS ANTIBIOTIQUES (SMX, AMX ET SCP)

L'efficacité du procédé électro-Fenton est basée sur sa capacité à dégrader la matière organique en solution par le biais des radicaux hydroxyles électrogénérés. Il est aussi intéressant d'étudier le comportement d'une solution contenant plusieurs polluants (des antibiotiques dans notre cas) mis en compétition dans le milieu réactionnel pour les $\bullet\text{OH}$. Ainsi, nous avons étudié la minéralisation d'une solution composée d'un mélange des antibiotiques SMX (0.42 mmol L^{-1}), AMX (0.26 mmol L^{-1}) et SCP (0.21 mmol L^{-1}) dans les conditions optimales ($I = 300 \text{ mA}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$, $\text{pH} = 3$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mmol L}^{-1}$) définies plus haut avec une anode de Pt. La concentration en carbone organique totale (COT) de ce mélange correspond à 125 mg L^{-1} (50 mg L^{-1} (SMX) + 50 mg L^{-1} (AMX) + 25 mg L^{-1} (SCP)). Les valeurs de COT mesurées au cours de cette électrolyse sont reportées Figure IV-8.

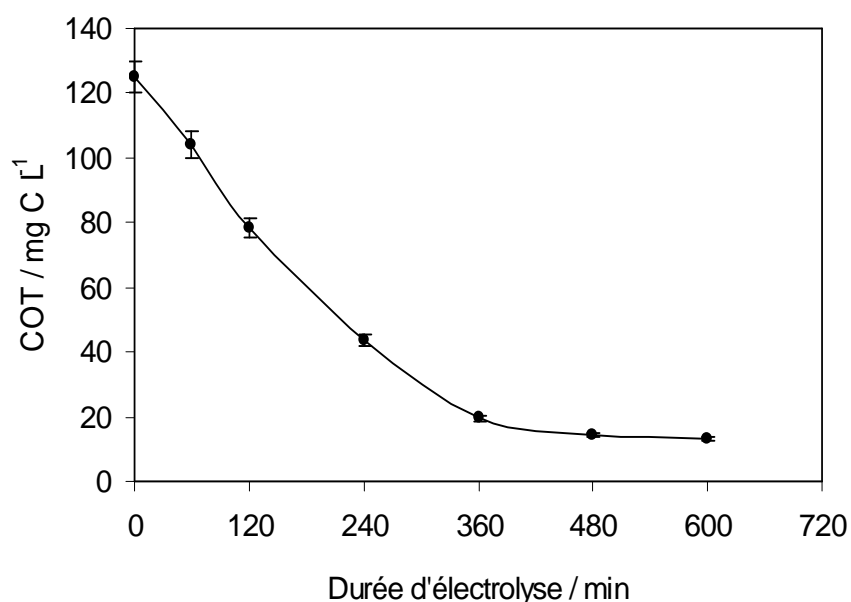


Figure IV-8. Evolution du COT en fonction du temps d'électrolyse lors de traitement d'un mélange de 3 antibiotiques (SMX, AMX et SCP) par le procédé électro-Fenton. $[\text{SMX}] = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{AMX}] = 0.26 \text{ mmol L}^{-1}$, $[\text{SCP}] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$. Anode: Pt.

On peut voir sur la Figure IV-8 que la minéralisation d'une solution fortement chargée en matière organique est plus lente par rapport au traitement des solutions individuelles; néanmoins la chute du COT atteint 80% après 480 min d'électrolyse tandis que les taux d'enlèvement de COT des solutions individuelles était environ 90%. Ces résultats confirment que ce procédé peut traiter une solution contenant plusieurs composés tout en conservant des vitesses de minéralisation suffisamment élevées, grâce à la production continue des radicaux

hydroxyles et la rapidité de leur réaction. Cela nous permet de dire que la minéralisation d'effluents contenant plusieurs médicaments est envisageable par ce procédé.

IV-2-5. EFFET CATALYTIQUE ET/OU CO-CATALYTIQUE DU Cu(II) SUR LA MINÉRALISATION

La cinétique de minéralisation des médicaments SMX, AMX et SCP est étudiée avec deux catalyseurs, Fe(II) et Cu(II), séparés ou en mélanges pour voir l'effet catalytique et co-catalytique du Cu(II). Les résultats obtenus sont présentés dans les Figures IV-9a, b et c. L'effet de l'ion C(II) a été déjà étudié (Walling et Kato, 1971) dans le cas du procédé Fenton classique. Dans le cas électrochimique, on constate que cette ion est réduit à la cathode en Cu^+ (Réaction III-4 et suivantes, expliquées à la section III-2-4), qui entreprend la réaction de Fenton-like au même titre que le Fe(II) à la réaction de Fenton (I-33).

On observe que la vitesse de minéralisation avec les ions ferreux est plus importante pour les trois antibiotiques qu'avec les ions cuivreux, puisque son pouvoir oxydant ($E^0 = 0.77$ V/ESH) par rapport à celui du couple $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ ($E^0 = 0.16$ V/ESH) et plus important. Cela signifie que la réaction III-4 produit moins de radicaux hydroxyles par unité de temps que la réaction de Fenton (I-33). L'ajout du Cu(II) en présence du Fe(II) inhibe le pouvoir catalytique de ce dernier dans le cas de SMX (Figure IV-9a) et SCP (Figure IV-9c) impliquant un effet synergétique négatif.

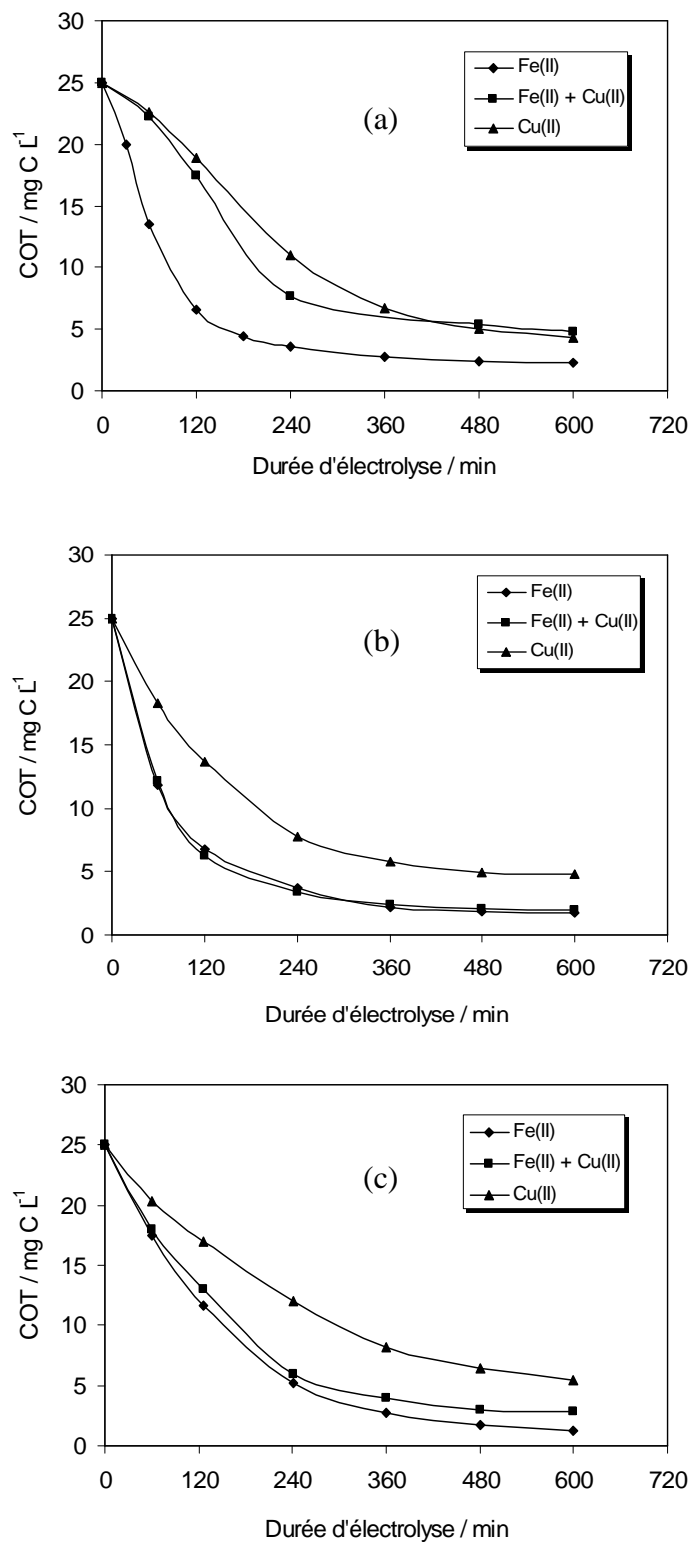


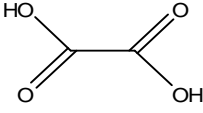
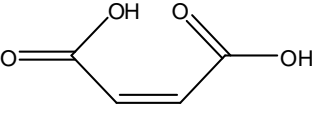
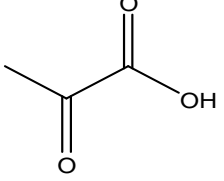
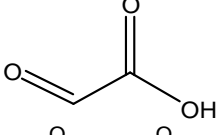
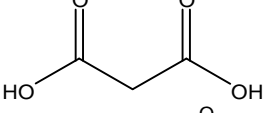
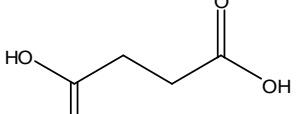
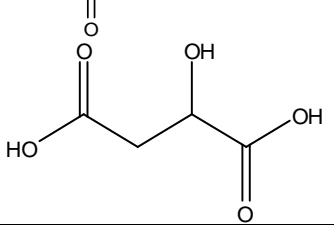
Figure IV-9. Évolution du COT lors de traitement des antibiotiques par le procédé électro-Fenton avec Fe(II) ou Cu(II) comme catalyseur. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

IV-3. IDENTIFICATION ET ÉVOLUTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES FORMÉS LORS DE L'OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES

L'oxydation successive des molécules aromatiques fragilise le noyau par addition des groupes hydroxyles et leur oxydation en forme quinone, et conduit à sa rupture oxydative. Les composés émanant de la fragmentation du noyau sont des hydrocarbures saturés et insaturés C₁-C₆ porteurs de groupes fonctionnels carboxyle, aldéhyde, cétone ou alcool (Alvarez-Gallegos et Pletcher, 1999; Chou et al., 1999; Oturan, 2000; Oturan et al., 2001). Le milieu étant fortement oxydant, les groupes fonctionnels alcools sont oxydés en aldéhydes, eux-mêmes convertis en acides carboxyliques. Étant donné la multiplicité des structures envisageables, seules les acides carboxyliques ont été suivis dans cette étude. Par conséquent, nous avons essayé dans cette étude d'identifier qualitativement et quantitativement les acides carboxyliques qui se forment lors de la minéralisation des antibiotiques étudiés (SMX, AMX, SCP). Ainsi, les solutions traitées à 60 mA avec l'anode Pt et BDD ont été analysées par la chromatographie d'exclusion ionique en utilisant une colonne Supelcogel H, Supelco (9 µm, 4.6 × 25 cm) dans les conditions d'élution données au chapitre II et détectées à une longueur d'onde de 220 nm. La concentration des acides carboxyliques a été déterminée grâce à des courbes d'étalonnage préparées à partir de produits standard. L'identification a été vérifiée par l'ajout interne des standard (composés authentiques) dans les solutions traitées.

Les acides carboxyliques détectés lors de la dégradation du SMX, AMX et SCP sont présentés dans le tableau IV-2. Les acides oxalique, maléique, pyruvique et malique ont été identifiés pour les trois antibiotiques. L'acide glyoxylique a été identifié pour le SMX et la SCP. Quant aux acides malonique et succinique, ils ont été identifiés uniquement pour l'AMX. L'évolution des acides carboxyliques identifiés lors de la minéralisation des antibiotiques étudiés est représentée sur les Figures IV-10a, b et c pour les électrolyses avec Pt, et sur les Figures IV-11a, b et c pour les électrolyses avec BDD. Les acides commencent à se former presque en même temps.

Tableau IV-2. Acides carboxyliques détectés lors de la dégradation de antibiotiques SMX, AMX et SCP.

Acide Carboxylique	Structure Chimique	t_R (min)
Acide Oxalique		2.90
Acide Maléique		3.34
Acide Pyruvique		4.42
Acide Glyoxylique		4.74
Acide Malonique		5.30
Acide Succinique		6.50
Acide Malique		8.50

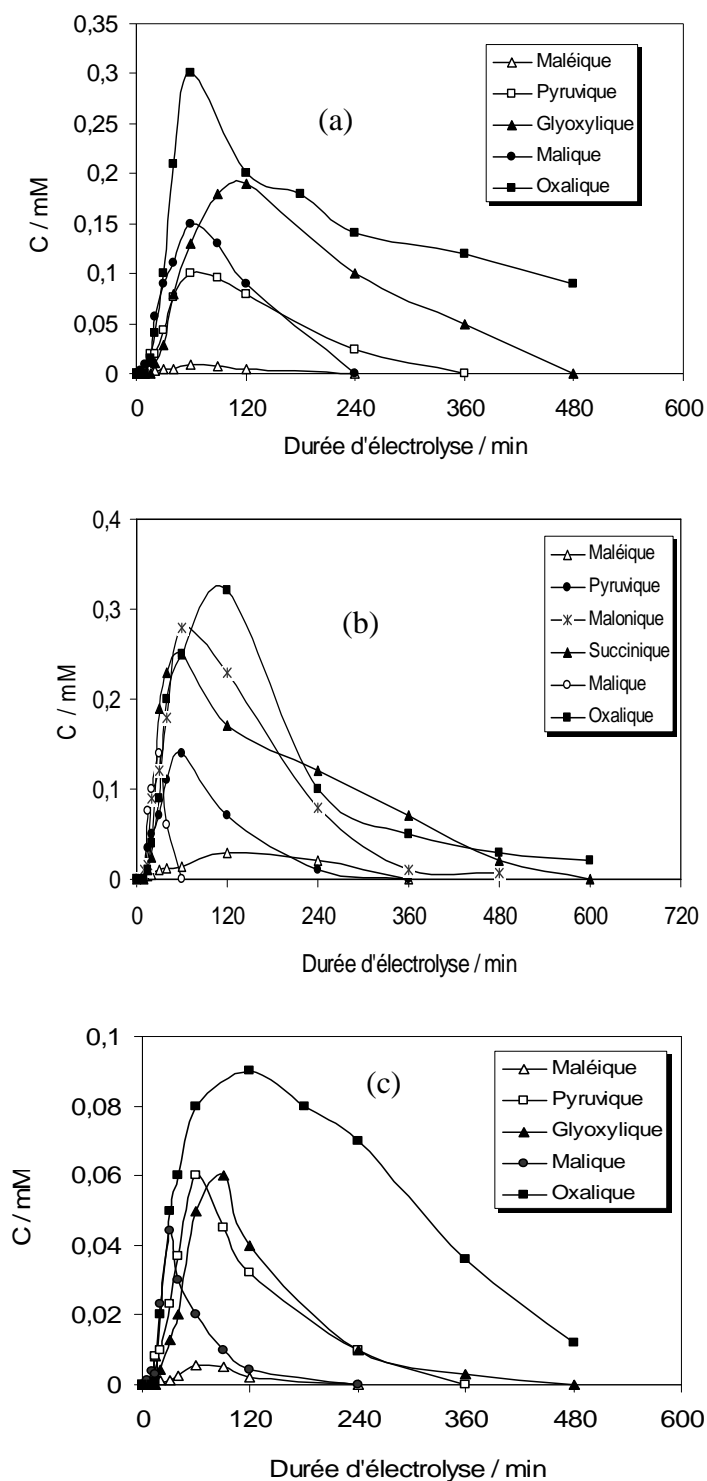


Figure IV-10. Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des antibiotiques par le procédé électro-Fenton. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.52 \text{ mmol L}^{-1}$, $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60 \text{ mA}$. Anode: Pt.

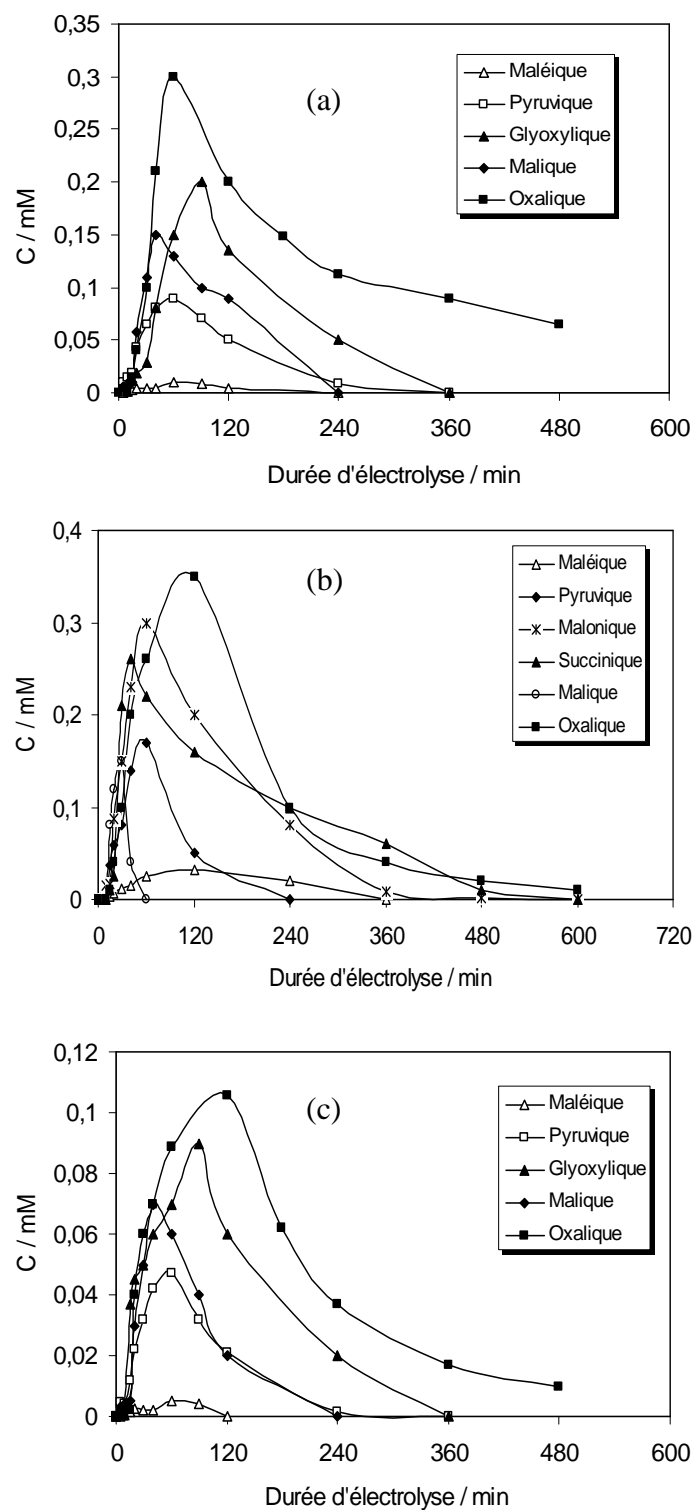


Figure IV-11. Evolution des acides carboxyliques lors de la minéralisation des antibiotiques par le procédé électro-Fenton. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = 0.42 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.52 \text{ mmol L}^{-1}$, $[SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$; $pH = 3$; $[Na_2SO_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 60 \text{ mA}$. Anode: BDD.

L'analyse de ces figures montre que:

- Les acides carboxyliques commencent à se former dès le début de l'électrolyse dans le cas des trois antibiotiques, ils atteignent leur maximum de concentration environ entre 60-120 min avec une cinétique assez similaire. Au-delà de cette maximum, la concentration des acides diminue rapidement pour s'annuler sauf celle de l'acide oxalique, qui décroît faiblement avec le temps d'électrolyse et reste présent même à la fin de traitement pour les trois molécules, contribuant ainsi à la valeur du COT résiduel de la solution traitée à 60 mA. En effet, il a été démontré que cet acide forme avec le Fe^{3+} des complexes stables qui présentent une grande résistance face à l'oxydation par les radicaux hydroxyles (Boye et al., 2003; Oturan et al., 2008b). Par ailleurs, Brillas et al. (2004) ont précisé que ces complexes présentent une plus grande stabilité vis-à-vis des radicaux hydroxyles avec une électrode de Pt qu'avec une électrode de BDD. Ce comportement a été observé dans les Figures IV-11 a, b et c. En effet, ces figures montrent que tous les acides carboxyliques sont dégradés plus facilement dans le cas d'une anode de BDD avec une cinétique de formation et de dégradation plus rapide.
- La concentration de l'acide maléique dans les trois cas est trop faible par rapport aux autres acides.
- Les faibles teneurs en acide carboxylique non détectés qui existent encore dans la solution en fin de traitement ainsi la résistance de complexes Fe^{3+} -oxalate sont à l'origine des valeurs du COT résiduel des solutions finales.

Ces résultats montrent clairement que la minéralisation des antibiotiques étudiés par le procédé électro-Fenton passe par la formation d'acides carboxyliques issus de l'oxydation des dérivés aromatiques polyhydroxylés sous l'action des radicaux hydroxyles. Cette affirmation est en accord avec les études de Brillas et al. (2004) et Diagne et al. (2007) qui ont appliqué cette méthode sur d'autres molécules organiques. Malgré la résistance de certains acides carboxyliques à l'oxydation par des radicaux hydroxyles, le taux de minéralisation atteint des valeurs assez élevées et la minéralisation du COT résiduel (matière organique difficilement oxydable mais non toxiques telle que l'acide oxalique), peut être achevée par des procédés de traitement biologiques.

IV-4. IDENTIFICATION ET ÉVOLUTION DES IONS INORGANIQUES FORMÉS LORS DE L'OXYDATION DES ANTIBIOTIQUES

IV-4-1. MINÉRALISATION DES ANTIBIOTIQUES AVEC UNE ANODE Pt

Le processus de minéralisation des antibiotiques implique la conversion de la matière organique en dioxyde de carbone et ions minéraux provenant de la présence des hétéroatomes dans la molécule de départ; le soufre et l'azote (SMX, AMX et SCP) et le chlore (SCP). Par ailleurs, des travaux antérieurs (Joseph et al., 2000; Stylidi et al., 2003; Stylidi et al., 2004) ont montré que les molécules organiques contenant de l'azote, du soufre et du chlore sont minéralisées respectivement avec la formation de NH_4^+ et/ou NO_3^- , SO_4^{2-} et Cl^- . Ce comportement a été vérifié dans ce travail pour la dégradation des trois antibiotiques étudiés. Ainsi, la libération des ions nitrate, ammonium, sulfate et chlorure pendant le traitement électro-Fenton est déterminée par chromatographie ionique. Un suivi par chromatographie ionique des concentrations de ces ions formés lors de la dégradation des trois médicaments dans les conditions optimales est représenté sur les figures IV-12 a, b et c. Le Tableau IV-3 donne les temps de rétention de ces différents ions identifiés et suivis.

Tableau IV-3. Temps de rétention des ions minéraux suivis par chromatographie ionique.

Ions	Cl^-	NO_3^-	NH_4^+	SO_4^{2-}
t_R (min)	1.7 ± 0.2	3.2 ± 0.1	5.7 ± 0.2	6.7 ± 0.3

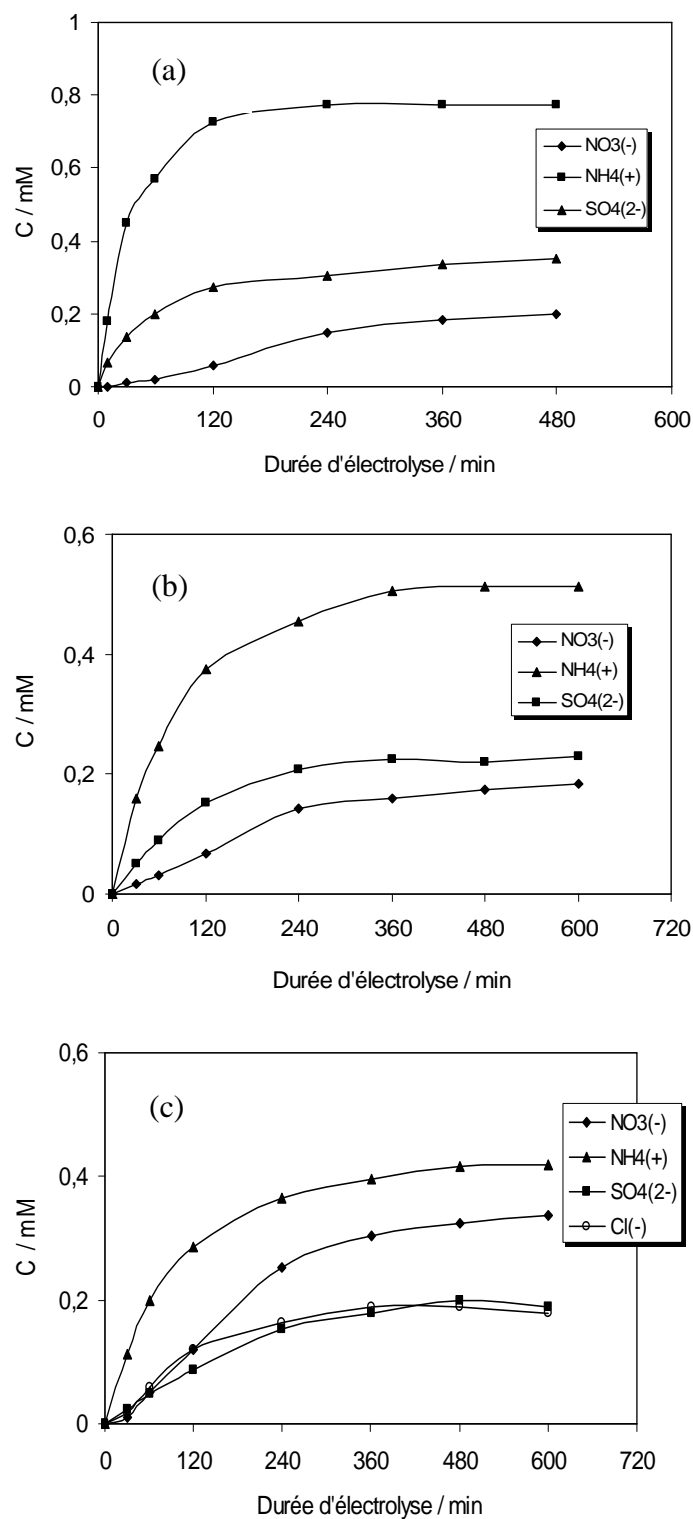


Figure IV-12. Evolution des ions nitrate, ammonium, sulfate et chlorure lors du traitement électro-Fenton des solutions aqueuses de SMX, AMX et SCP. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = 0.42 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.26 mmol L⁻¹, [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

La Figure IV-12a présente les résultats obtenus lors de traitement d'une solution aqueuse du SMX d'une concentration initiale de 0.42 mmol L^{-1} . Aucune trace des ions nitrites n'a été trouvée. Les limites maximales (théoriques) du bilan azote ($\text{NO}_3^- + \text{NH}_4^+$) et de soufre (SO_4^{2-}) sont 1.248 et 0.42 mmol L^{-1} , respectivement. Les trois ions commencent à se former dès le début de l'électrolyse. La libération des ions ammonium au cours de l'électrolyse est beaucoup plus importante que celle des ions nitrate, et sa concentration atteint une valeur de 0.78 mmol L^{-1} après 10 h d'électrolyse, alors que celle de nitrate n'est que 0.22 mmol L^{-1} . Le bilan total de l'azote en fin de minéralisation est égale à 1 mmol L^{-1} , représentant 80% de l'azote total théorique. Cette non conservation de masse peut s'expliquer par la formation des divers composés azotés réfractaires liés au COT restant ou des molécules gazeuses telle que N_2 ou encore le NH_3 ou de gaz NO_x , qui ont été détectés dans d'autres études (Stylidi et al., 2003; Vinodgopal et al., 2003). Il a été déjà démontré que lors de l'oxydation des composés organiques azotés, les groupes amines s'oxydent en ammonium (Nohara et al., 1995), ce qui concorde avec les résultats de notre étude, parce que le SMX possède deux atomes d'azote susceptibles de générer l'ammonium (le groupe amine $-\text{NH}_2$ de la partie sulfanilique et l'atome d'azote du groupe sulfonamide), et un seul atome d'azote pouvant se convertir en nitrate (l'atome d'azote qui se trouve sur la position 2 du cycle isoxazole). D'autre part, la libération de sulfate est importante durant l'électrolyse; ceci laisse suggérer l'attaque rapide du groupe $-\text{SO}_2-$ par les radicaux hydroxyles. Ce résultat est prouvé dans d'autres travaux s'intéressant à la dégradation par les radicaux hydroxyles de diverses molécules organiques contenant d'atomes S (Diagne et al., 2007; Hammani et al., 2007). On constate que la conversion du soufre organique en ion sulfate est quasi complète avec un taux de 95% à la fin d'électrolyse, ce taux étant 50% en 60 min de traitement.

Dans le cas de l'AMX, on a deux atomes d'azote susceptibles de se convertir en NH_4^+ et un seul en NO_3^- . Les résultats sont donnés dans la Figure IV-12b. Les bilans matières d'azote et de soufre représentent 90 et 88%, respectivement (par rapport aux concentrations théoriques) après 10 h de traitement. La libération des ions nitrates et ammonium suivent une évolution similaire à celle des ions sulfate, leurs accumulations se font sur des longues durées de traitement.

En ce qui concerne la SCP (Figure IV-12c), les quatre ions commencent à se former rapidement dès le début de l'électrolyse. Le rapport $\text{NH}_4^+/\text{NO}_3^-$ plus faible par rapport à celui obtenu dans le cas du SMX puisque le SCP possède deux atomes d'azote du fonction

pyridazine susceptible de se convertir en nitrate et deux autres atomes d'azote capables de générer l'ammonium (le groupe amine $-NH_2$ de la partie sulfanilique et l'atome d'azote du groupe sulfonamide). Après 10 h de traitement, les bilans matières d'azote, de soufre et de chlore sont 91%, 91% et 86 %, respectivement, par rapport à la concentration théorique.

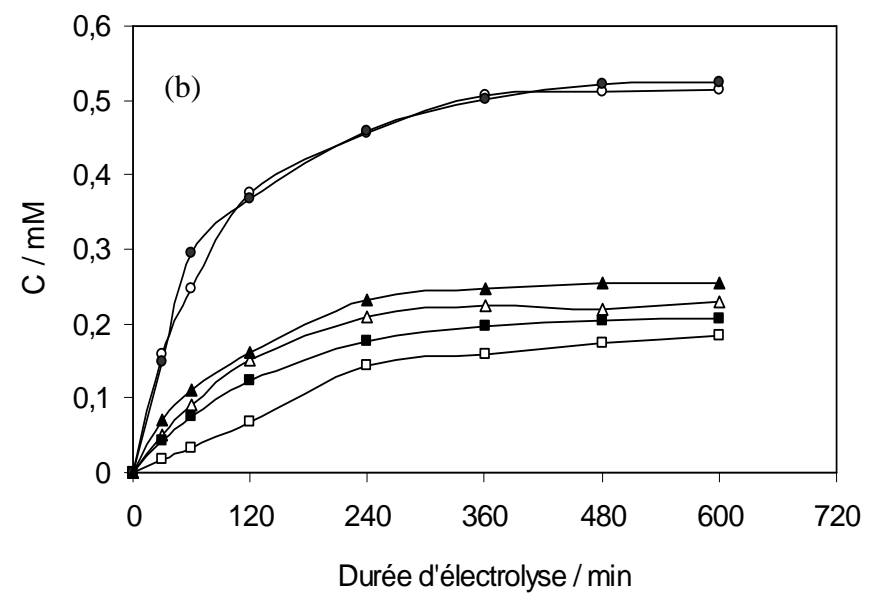
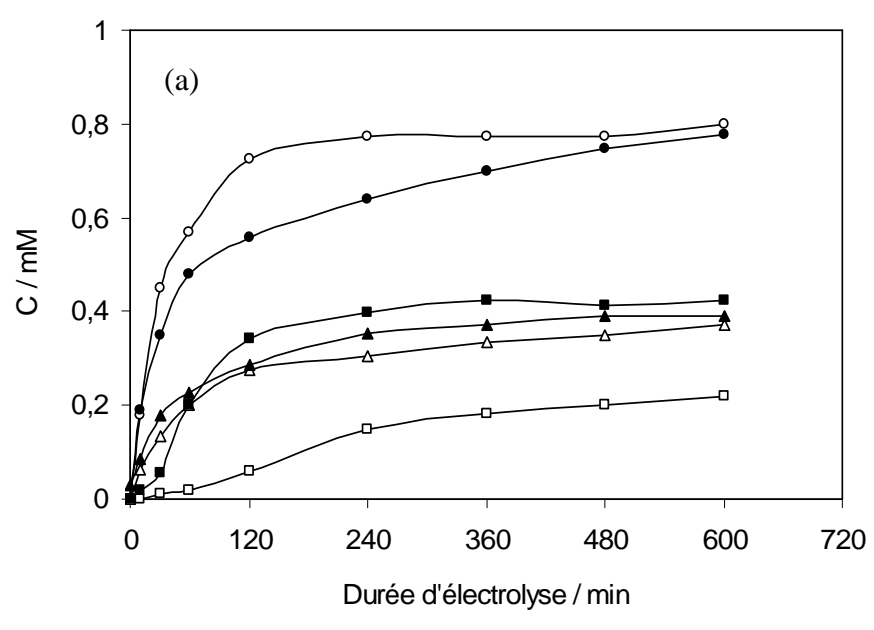
La libération et donc l'accumulation des ions minéraux dans le milieu constituent une évidence supplémentaire (des mesures du COT ou de la DCO) de la minéralisation de la matière organique par le procédé électro-Fenton.

IV-4-2. EFFET DE LA NATURE DE L'ANODE (Pt OU BDD) SUR LA MINÉRALISATION

Afin de compléter l'étude de la minéralisation des antibiotiques par le procédé électro-Fenton avec une anode de BDD, nous avons suivi l'évolution des ions minéraux libérés au cours de l'électrolyse. Les Figures IV-13-a, b et c résument, à titre comparatif, les résultats obtenus avec anodes Pt et BDD.

L'analyse de ces figures montre que généralement la libération des ions NO_3^- et SO_4^{2-} est plus importante avec une anode BDD qu'avec Pt, ce qui est en bon accord avec les résultats de l'abattement du carbone organique total (section IV-2-2). Par contre, la vitesse de libération et d'accumulation des ions NH_4^+ semble presque identique sur les deux anodes. L'azote total en fin de minéralisation (10 h) formé par les ions NH_4^+ et NO_3^- représente 97% de l'azote théorique dans le cas de l'anode BDD comparé à 81% obtenu avec l'anode Pt dans le cas du SMX, 94 % contre 90% dans le cas de l'AMX et 94% contre 91% dans le cas de la SCP. Ces résultats montrent clairement l'efficacité de l'anode BDD par rapport à l'anode Pt dans la minéralisation des antibiotiques étudiés.

Il est à noter que les ions NH_4^+ ne s'oxydent pas en NO_3^- avec le système BDD/feutre de carbone. Ces résultats sont déjà obtenus par Flox et al. (2006) et confirmé dans notre étude par la concentration qui reste constante lors de l'électrolyse d'une solution 1 mmol L^{-1} en NH_4^+ (oxalate d'ammonium) dans les conditions optimales de minéralisation ($[Fe^{2+}] = 0.2 \text{ mmol L}^{-1}$, $V = 0.25 \text{ L}$, $I = 300 \text{ mA}$) avec le système BDD/feutre de carbone.



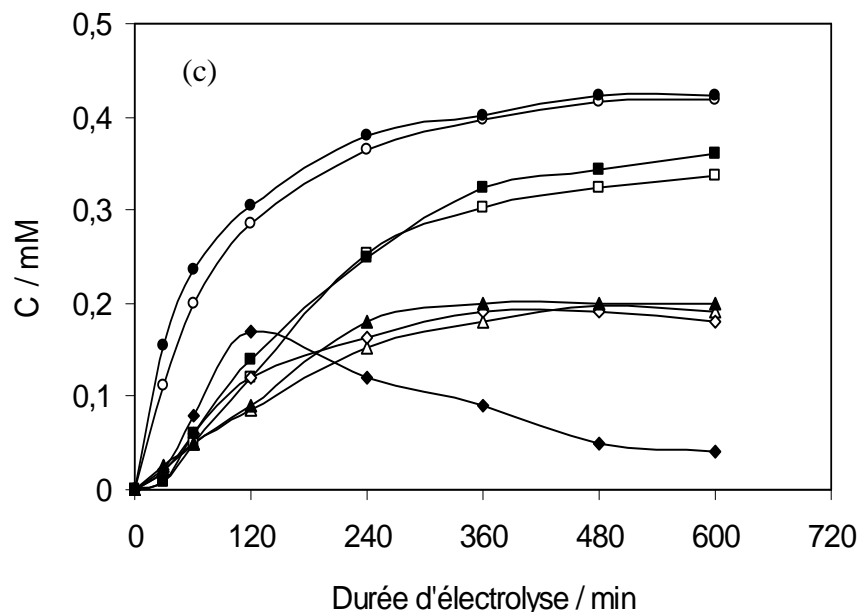
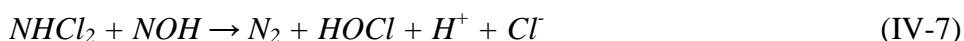


Figure IV-13. Evolution des ions inorganiques lors de la minéralisation du SMX, AMX et SCP par procédé électro-Fenton avec une anode de Pt ($\circ, \square, \Delta, \diamond$) et BDD ($\bullet, \blacksquare, \blacktriangle, \blacklozenge$). Ion : NH_4^+ (\bullet, \circ); NO_3^- (\square, \blacksquare); SO_4^{2-} (Δ, \blacktriangle); Cl^- (\diamond, \blacklozenge). $[\text{SMX}] = 0.42 \text{ mM}$, $[\text{AMX}] = 0.26 \text{ mM}$, $[\text{SCP}] = 0.21 \text{ mM}$, $[\text{Fe}^{2+}] = 0.2 \text{ mM}$, $V = 0.25 \text{ L}$, $I = 300 \text{ mA}$, (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP.

Dans le cas de SCP, la libération d'ions Cl^- est plus importante au début de l'électrolyse avec le BDD et atteint son maximum après 120 min, puis sa concentration baisse progressivement et atteint une valeur de 0.04 mmol L^{-1} à la fin d'électrolyse. Cette manifestation peut s'expliquer par oxydation à l'anode de l'ion Cl^- en dichlore Cl_2 et/ou en hypochlorite ClO^- selon les réactions suivantes:



La présence de HOCl favorise l'élimination de NH_4^+ par la formation des chloroamines, et peut conduire à la formation de N_2 selon les réactions IV-4 - IV-7 (Chiang et al., 1995), ce qui n'est pas le cas de la SCP puisque la concentration de NH_4^+ ne diminue pas durant le traitement.



IV-5. MÉCANISME DE MINÉRALISATION POUR LE SMX ET LA SCP

L'identification des intermédiaires aromatiques, des acides carboxyliques et des composés minéraux formés au cours de réaction de minéralisation, ainsi que leur évolution au cours du temps lors du traitement des solutions aqueuses, nous permet de proposer un mécanisme de minéralisation pour le SMX et la SCP par le procédé électro-Fenton avec une cathode en feutre de carbone. Un mécanisme de réaction plausible en accord avec les intermédiaires détectés et leur ordre d'apparition a été proposé pour la minéralisation du SMX et de la SCP (Figures IV-14 et IV-15). A noter que la constante absolue (k_{abs}) de réaction avec les $\bullet\text{OH}$ pour chaque composé est indiquée dans le mécanisme pour donner une idée sur leur différence de réactivité avec les $\bullet\text{OH}$. Pour les intermédiaires aromatiques, les constantes sont calculées dans ce travail par la méthode de cinétique de compétition (section III-4), alors que celles des acides carboxyliques ont été déterminées dans la littérature (Ervens et al., 2003; Oturan et al., 2008b). On observe que la réactivité des intermédiaires aromatiques est nettement supérieure à celles des acides carboxyliques qui sont réfractaires à l'oxydation par les $\bullet\text{OH}$. Deux hypothèses sont suggérées par attaque des radicaux hydroxyles en présence d' O_2 sur le SMX:

- (i) L'attaque directe sur la liaison N-S du groupement sulfonamide pour donner le 3-amino-5-méthylisoxazole (AMI) et l'acide sulfanilique (SFN, avec $k_{abs,SFN} = 6.1 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$);
- (ii) L'attaque sur le groupe $-\text{NH}_2$ pour donner le SMX-hydroxylé avec libération de NH_4^+ , le SMX-hydroxylé étant oxydé ultérieurement pour donner AMI et BZQ.

La réactivité du SFN est similaire à celle de la benzoquinone (BZQ), puisqu'ils ont la même constante absolue. D'après les chromatogrammes HPLC, le SFN n'est pas détecté durant l'électrolyse et donc il n'est pas formé; cela suggère d'accepter la deuxième hypothèse. L'attaque des radicaux hydroxyles sur le SMX-hydroxylé va donner ensuite le 3-amino-5-méthylisoxazole et la benzoquinone avec la libération des ions sulfates (Figure IV-14). En effet, le passage direct au BZQ s'explique par l'oxydation successive du cycle sulfanilique sur les positions $-\text{N}$ et $-\text{S}$. Hu et al. (2007) ont aussi détecté l'AMI lors de la dégradation du SMX par photocatalyse hétérogène en présence de TiO_2 , et ont identifié la formation de NH_4^+ , NO_3^- et SO_4^{2-} . L'oxydation de la BZQ par ouverture du cycle aromatique donne lieu à la formation des acides maléique et malique; par contre l'oxydation de l'AMI génère les acides pyruvique

et glyoxylique, avec la libération de NH_4^+ et NO_3^- . L'oxydation des acides maléique, pyruvique et glyoxylique conduit à la formation de l'acide oxalique, ce qui explique sa formation en grande quantité. Les acides carboxyliques sont les derniers sous-produits avant la minéralisation en CO_2 et eau. La même approche est utilisée pour décrire le mécanisme de minéralisation de la SCP (Figure IV-15), mais avec la formation du 3-amino-6-chloropyridazine (ACP) à la place de l'AMI et la libération de Cl^- . Les deux sulfonamides présentent des structures chimiques identiques, mais la partie isoxazole de SMX est remplacée par un cycle pyridazine dans le cas de la SCP.

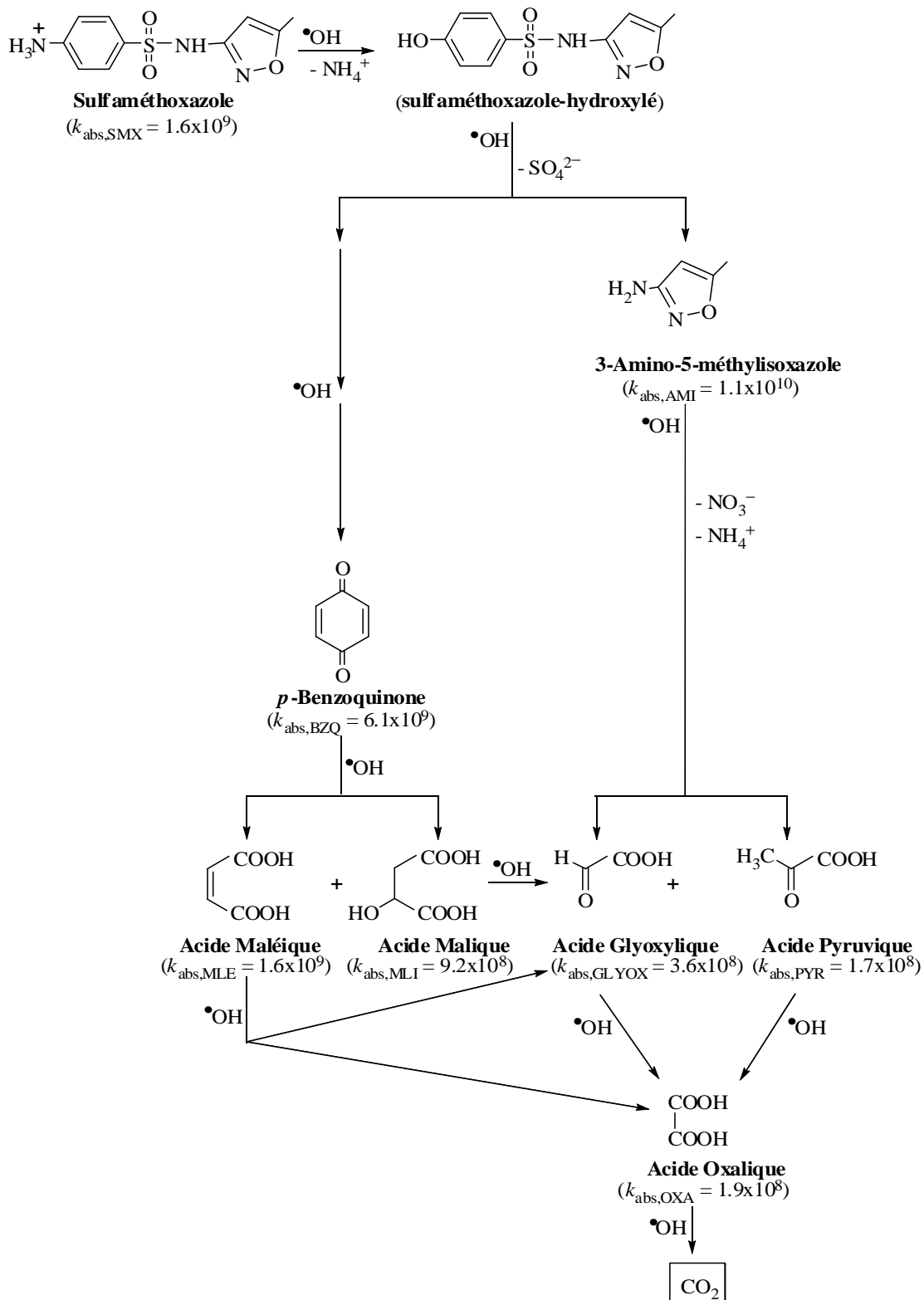


Figure IV-14. Mécanisme séquentiel de minéralisation du SMX par les $\bullet\text{OH}$, suivant l'évolution des intermédiaires réactionnels identifiés lors du traitement par électro-Fenton.

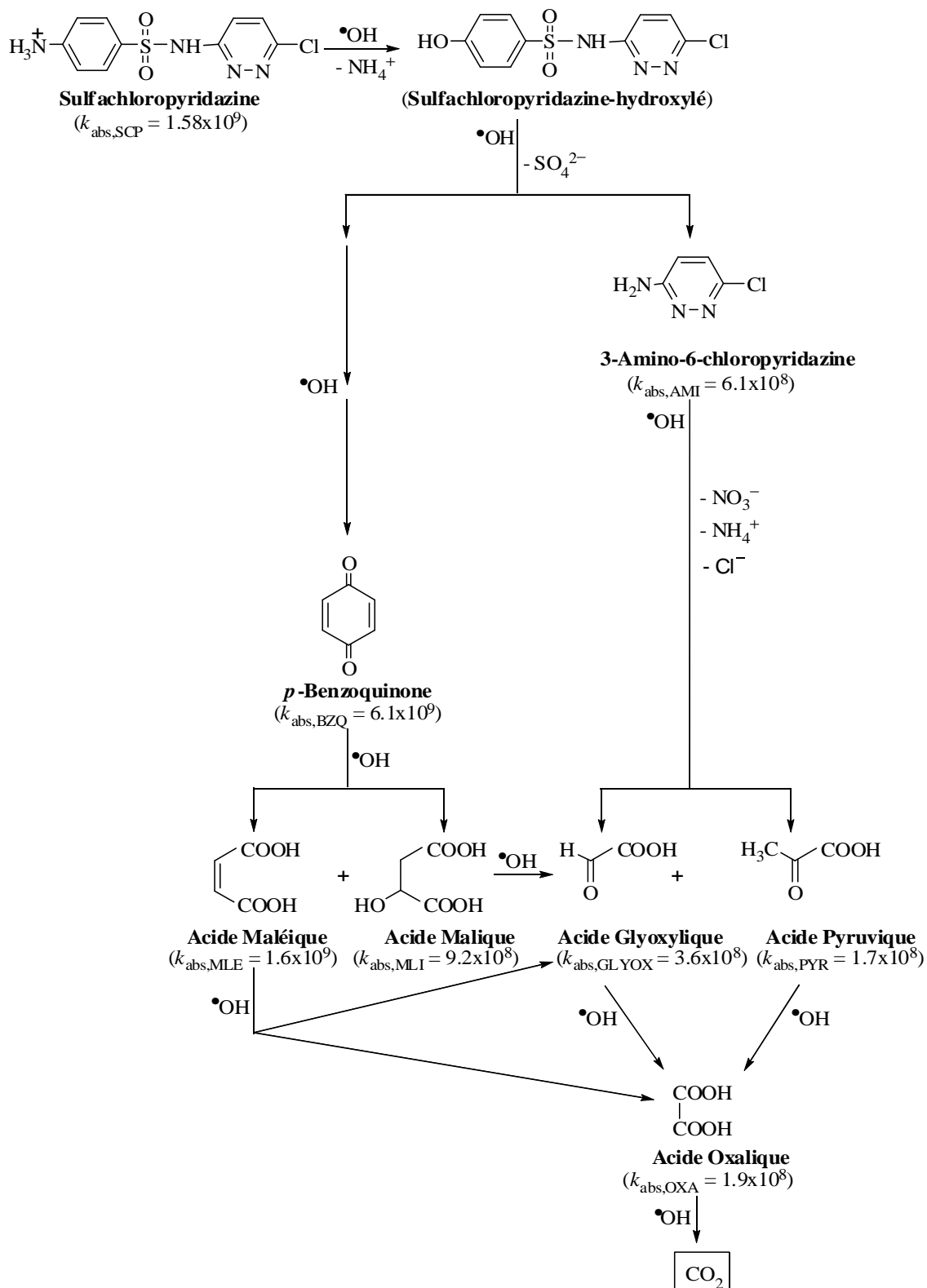


Figure IV-15. Mécanisme séquentiel de minéralisation de la SCP par les $\bullet\text{OH}$ à partir d'identification et évolution des intermédiaires réactionnels lors du traitement électro-Fenton.

IV-6. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que les solutions aqueuses de SMX, AMX et SCP peuvent être minéralisées de façon efficace par le procédé électro-Fenton, le taux de minéralisation des solutions traitées pouvant dépasser 95%.

Cette étude a été aussi complétée par l'application du procédé électro-Fenton avec l'anode Pt et BDD dans les mêmes conditions opératoires afin de comparer leur efficacité de minéralisation. L'utilisation de l'anode BDD a légèrement amélioré l'efficacité du procédé à courant élevé (300 mA). Par contre, cette amélioration est beaucoup plus nette à faible courant (60 mA) en accélérant la cinétique de minéralisation au début d'électrolyse. L'utilisation de l'anode BDD permet d'atteindre un taux d'enlèvement du COT supérieur à 95% à la fin du traitement.

L'utilisation de Cu(II) seul (catalyseur) ou en association avec le Fe(II) (co-catalyseur) n'apporte pas une amélioration à l'efficacité du procédé par rapport au catalyseur classique (ions Fe^{2+} ou Fe^{3+}). L'effet co-catalytique de Cu(II) est négatif sur la minéralisation du SMX et SCP. Les résultats obtenus montrent aussi que le procédé électro-Fenton est efficace dans une large gamme de concentration d'antibiotiques.

La totalité des résultats contenus dans ce chapitre montrent que le procédé électro-Fenton est capable de minéraliser efficacement les antibiotiques appartenant à des familles différentes. Le COT résiduel est composé d'acides carboxyliques récalcitrants au $\bullet\text{OH}$ tels que l'acide oxalique, mais il ne présentent pas de danger pour l'environnement et son élimination total peut être achevée par la biodégradation.

CHAPITRE V

TRAITEMENT DES SOLUTIONS AQUEUSES D'ANTIBIOTIQUES SULFAMÉTHOXAZOLE, AMOXICILLINE, ET SULFACLOROPYRIDAZINE PAR OXYDATION ANODIQUE : COMPARAISON DU POUVOIR OXYDANT DES ANODES Pt ET BDD

V-1. PRINCIPE DE L'OXYDATION ANODIQUE

L'oxydation anodique des composés organiques est théoriquement possible avant le dégagement d'oxygène, due à l'oxydation de l'eau (Rajewshwar et Ibanez, 1997; Comninellis, 1999). Cependant en pratique, la réaction d'oxydation des substances organiques est souvent très lente, cette limitation étant d'ordre cinétique plutôt que thermodynamique.

Les anodes électrocatalytiques (Pt, Pd,...) permettent d'augmenter la cinétique d'oxydation électrochimique des composés organiques. Malheureusement, lors de l'oxydation de ces composés à un potentiel anodique fixé en dessous de celui du dégagement de l'oxygène, l'activité anodique diminue suite à l'empoisonnement de la surface anodique (Rajewshwar et Ibanez, 1997; Comninellis et Pulgarin, 1991; Comninellis, 1994). Cet empoisonnement est généralement provoqué par la polymérisation, à la surface de l'électrode, de certains composés organiques. Seuls, des potentiels anodiques élevés, supérieurs au potentiel théorique de décomposition de l'eau, permettent l'oxydation des espèces empoisonnantes, régénérant ainsi la surface anodique durant l'oxydation. Si l'on veut obtenir un rendement faradique élevé, il apparaît donc nécessaire de recourir à une électrode à forte surtension de dégagement d'oxygènes, permettant de travailler à un potentiel élevé de manière à éviter la passivation de l'électrode durant l'électro-oxydation, sans entraîner une décomposition importante de l'eau.

Par ailleurs, l'anode doit présenter aussi une bonne conductivité électrique de manière à limiter la chute de potentiel lors du passage du courant et la consommation énergétique, ainsi qu'une grande stabilité chimique afin de limiter les coûts liés à sa dégradation. Actuellement, les anodes remplissant au mieux ces impératifs sont des électrodes d'oxyde métallique telles que SnO₂, PbO₂ ou d'oxyde mixte comme TiO₂/RuO₂ ou encore le diamant synthétique dopé au bore (Iniesta et al., 2001), noté BDD pour "Boron Doped Diamond" en anglais.

V-2. OXYDATION ANODIQUE DIRECTE AVEC ANODE Pt ET BDD

Les radicaux $\bullet\text{OH}$ peuvent être formés sur une électrode Pt par l'oxydation de l'eau:



mais ces radicaux sont fortement adsorbés (chimisorption) à la surface de Pt et donc sont peu mobiles. De plus, la concentration des $\bullet\text{OH}$ étant faible (surtension faible), la dégradation des molécules organiques est peu étendue et peut présenter une sélectivité. Ainsi, pour le phénol, bien que les intermédiaires réactionnels produits lors de l'oxydation sur une anode en Pt soient les mêmes que ceux intervenant dans l'oxydation sur une anode SnO_2 , il a été mis en évidence que cette électrode est pratiquement inactive vis-à-vis de l'oxydation des composés aliphatiques (Comninellis et Pulgarin, 1993; Comninellis, 1994; Foti et al., 1999; Iniesta et al., 2001). En outre, comme nous l'avons signalé ci-dessus, sur une électrode de Pt, il se pose le problème de l'empoisonnement de l'électrode suite à la formation d'un film polymérique à sa surface.

Sur une anode de BDD, les composés organiques subissent une combustion, à des surtensions importantes (Tableau III-1) via la formation d'un intermédiaire actif, le radical hydroxyle électrogénéré et physisorbé à la surface par oxydation de l'eau dans un milieu acide ou neutre (Réaction III-6) ou de l'ion hydroxyde en milieu basique.

Comme on peut le constater sur ces deux exemples, l'efficacité du procédé d'oxydation anodique est basée essentiellement sur la nature de l'anode utilisée; les matériaux les plus efficaces étant ceux qui possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène (Tableau III-1), le BDD s'avère l'anode la plus active électrocatalytiquement pour le procédé d'oxydation anodique.

Dans ce chapitre de ce travail de thèse, nous avons étudié la cinétique de dégradation des antibiotiques SMX, AMX et SCP en milieux aqueux et également la cinétique de minéralisation de leur solution respective par l'oxydation anodique avec les anode Pt et BDD, la cathode étant toujours le feutre de carbone. Ainsi, le pH du milieu est fixé à 3 comme dans le cas de procédé électro-Fenton pour qu'on puisse faire des comparaisons dans les mêmes conditions expérimentales. De nombreuses recherches s'intéressant à l'étude du traitement des eaux polluées par l'oxydation anodique directe ont constaté le pH acide proche de 3 comme le pH optimal pour la dégradation et la minéralisation des polluants organiques, malgré que ce procédé fonctionne dans une gamme très large de pH (Hammani, 2008; Kesraoui Abdessalem, 2008).

V-3. CINÉTIQUE DE DISPARITION DU SMX, AMX ET SCP PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC UNE ANODE Pt ET BDD

La cinétique de disparition des trois antibiotiques à 25 mg L⁻¹ en COT est étudiée par oxydation anodique avec l'anode Pt et BDD dans les mêmes conditions opératoires que le procédé électro-Fenton ([Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹, pH = 3) en appliquant une intensité du courant de 200 mA, une intensité proche de la valeur optimal (300 mA) et assez efficace pour dégrader les antibiotiques par procédé électro-Fenton avec les anodes Pt et BDD. L'évolution de la concentration de chaque antibiotique a été suivie par CLHP. L'allure des courbes de cinétique de disparition montre que la vitesse de la réaction d'oxydation par le procédé d'oxydation anodique suit une cinétique de pseudo-premier ordre.

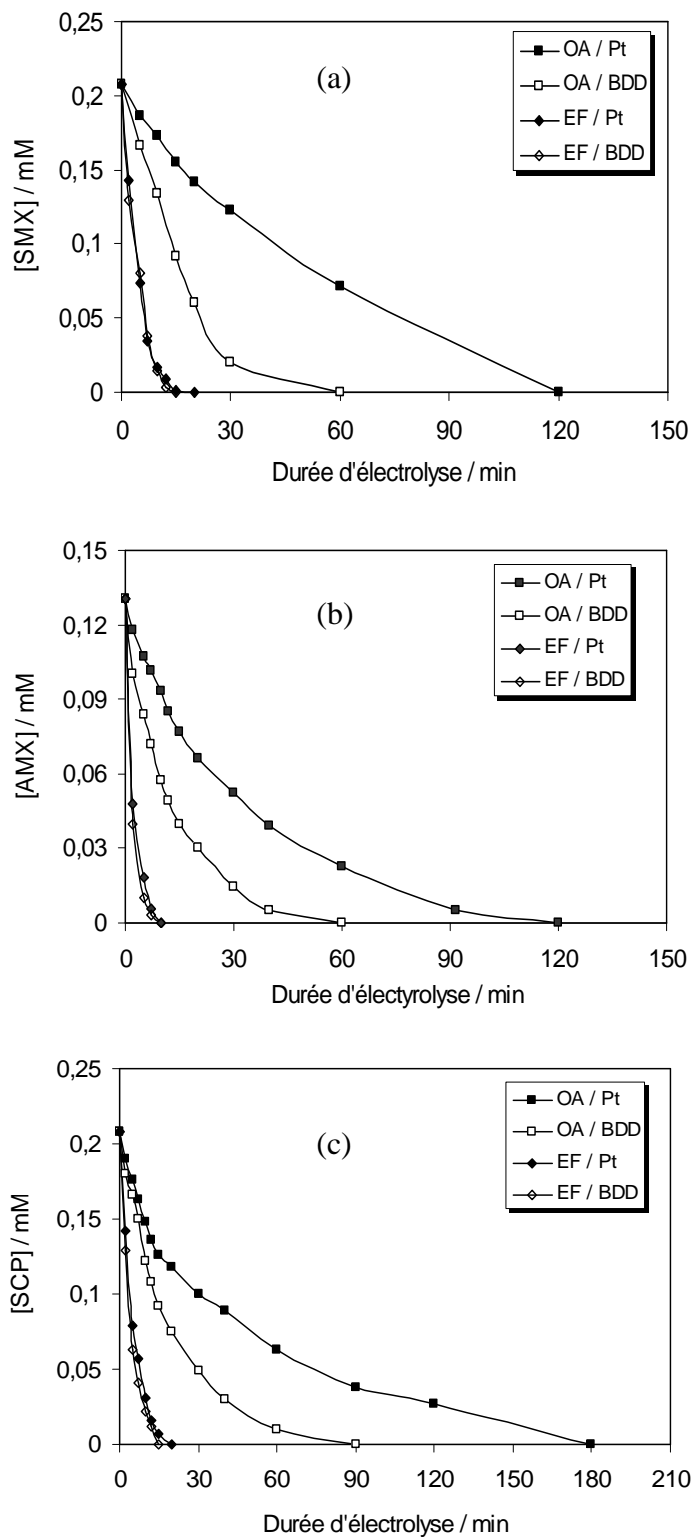


Figure V-1. Cinétique de dégradation des trois antibiotiques lors de leur minéralisation par les procédés d'oxydation anodique (OA) et électro-Fenton (EF) avec anodes Pt et BDD. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. $[SMX] = [SCP] = 0.21 \text{ mmol L}^{-1}$, $[AMX] = 0.13 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0.25 \text{ L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 200 \text{ mA}$.

La Figure V-1 met en évidence la différence entre le comportement des anodes Pt et BDD et la comparaison entre le procédé électro-Fenton avec anodes Pt et BDD. La disparition du SMX nécessite 15 min du traitement par procédé EF/Pt contre 120 min par OA/Pt, et 15 min par EF/BDD contre 60 min par OA/BDD. Les temps de disparition pour chaque antibiotique ainsi que les constantes apparentes pour la dégradation de chaque molécule sont donnés dans le Tableau V-1 en fonction du procédé d'oxydation utilisé.

Tableau V-1. Comparaison des temps d'électrolyse nécessaires pour la disparition totale de chaque antibiotique et les constantes apparentes correspondant au procédé électro-Fenton (EF/Pt et EF/BDD) et oxydation anodique (OA/Pt et OA/BDD). Les conditions expérimentales sont montrées dans la Figure V-1.

Procédés		SMX	AMX	SCP
Oxydation anodique (Pt)	<i>t</i> (min)	120	120	180
	$k_{app} \times 10$ (min ⁻¹)	0.18	0.36	0.34
	R ²	0.98	0.99	0.99
Oxydation anodique (BDD)	<i>t</i> (min)	60	60	90
	$k_{app} \times 10$ (min ⁻¹)	0.56	0.85	0.53
	R ²	0.98	0.99	0.98
Électro-Fenton (Pt)	<i>t</i> (min)	20	10	20
	$k_{app} \times 10$ (min ⁻¹)	2.10	5.20	1.70
	R ²	0.99	0.99	0.99
Électro-Fenton (BDD)	<i>t</i> (min)	15	10	15
	$k_{app} \times 10$ (min ⁻¹)	2.55	5.50	2.30
	R ²	0.99	0.99	0.99

Ce tableau met en évidence que le procédé d'oxydation indirecte «électro-Fenton» est nettement plus efficace que le procédé d'oxydation anodique. Le procédé OA/Pt ne semble pas efficace à cause de la faible surtension de dégagement d'oxygène de Pt (0.27 V); par contre, le remplacement du Pt par BDD (1.27 V) augmente l'efficacité de l'oxydation anodique. De même, le remplacement de l'anode Pt par BDD semble améliorer l'efficacité d'oxydation.

V-4. CINÉTIQUE DE MINÉRALISATION PAR OXYDATION ANODIQUE AVEC UNE ANODE Pt ET BDD

La minéralisation des antibiotiques étudiés par procédé d'oxydation anodique avec une anode de Pt et de BDD est présentée dans la Figure V-2.

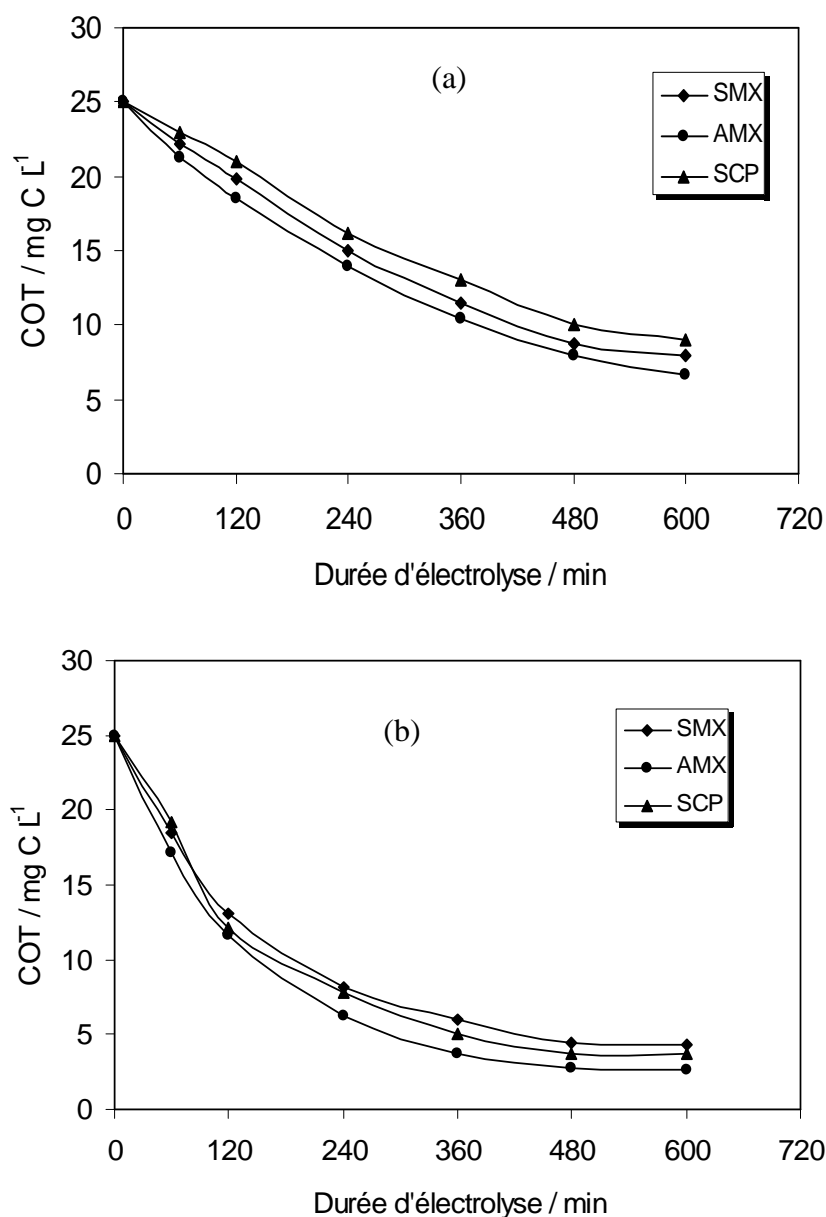


Figure V-2. Cinétique d'abatement du COT en fonction du temps au cours du traitement par oxydation anodique des antibiotiques SMX, AMX et SCP avec anode Pt (a) et BDD (b). [SMX] = [SCP] = 0.21 mM, [AMX] = 0.13 mM; $V = 0.25$ L; pH = 3; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.05$ mol L⁻¹; $I = 200$ mA.

Il ressort de cette figure que l'abatement du carbone organique total suit une décroissance exponentielle. L'utilisation d'une anode BDD conduit à une cinétique de minéralisation plus rapide qu'une anode Pt. La figure V-2 montre que le taux d'abatement du

COT est de l'ordre de 83, 89 et 85% pour SMX, AMX et SCP respectivement après 10 h d'électrolyse avec une anode BDD. Ce taux est de l'ordre seulement de 64% dans le cas d'oxydation anodique avec anode Pt. Ces résultats prouvent que la minéralisation, des médicaments étudiés et des leurs dérivés aromatiques et aliphatiques est efficace avec le procédé anodique utilisant l'anode BDD.

D'autre part, la figure V-2 montre que la cinétique de minéralisation par OA/BDD présente deux étapes : la première correspond à la minéralisation de la molécule mère et de ses dérivés aromatiques facilement oxydables par les radicaux hydroxyles et la seconde est attribuée aux dérivés aliphatiques qui résistent à l'oxydation par les radicaux hydroxyles. Ce phénomène a été aussi observé lors de l'étude de l'oxydation de ces médicaments par le procédé électro-Fenton (chapitres III et IV).

V-5. CONCLUSION

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que les taux de minéralisation des solutions d'antibiotiques SMX, AMX et SCP à 25 mg L⁻¹ en COT sont plus grand que 85% (85, 89 et 92% respectivement pour AMX, SMX et SCP) après 10 h d'électrolyse pour le procédé d'oxydation anodique avec une anode BDD. Ces taux de minéralisation nous permettent de dire que le procédé OA/BDD est efficace pour traiter efficacement une solution de médicaments. Le procédé OA/Pt présente une faible efficacité de minéralisation des solutions étudiées dû à la faible surtension de l'anode Pt.

L'étude de la cinétique de disparition des antibiotiques étudiés a montré que l'oxydation des composés de départ et la minéralisation des solutions aqueuses est significativement plus rapide avec procédé électro-Fenton (EF/Pt et EF/BDD) qu'avec oxydation anodique (OA/Pt et OA/BDD).

CHAPITRE VI

ÉTUDE ET SUIVIE DE LA TOXICITÉ LORS DU TRAITEMENT DES ANTIBIOTIQUES PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

VI-1. INTRODUCTION

La pollution de l'environnement aquatique par les produits pharmaceutiques pose la question des effets potentiels de ces composés biologiquement actifs sur les organismes aquatiques et terrestres (bactéries, poissons, etc.). Compte tenu non seulement du manque de données sur l'écotoxicité des médicaments et des spécificités physiologiques et métaboliques des espèces aquatiques, mais aussi du nombre important de substances actives retrouvées dans les eaux de surface et souterraines, il est indispensable d'évaluer les risques de leurs présence dans l'environnement. Toutefois, l'évaluation du risque écotoxicologique des médicaments reste difficile en raison du nombre insuffisant de données relatives à leur toxicité sur les organismes aquatiques. Des études récemment publiées vont dans le sens d'une faible toxicité aiguë des composés pharmaceutiques vis-à-vis des organismes aquatiques (Ferrari et al., 2004). Néanmoins, les espèces aquatiques étant exposés de manière continue à ces produits, l'apparition d'effets chroniques et leur possible bioaccumulation doivent être considérées. Par exemple, à des concentrations environnementales, certains médicaments possèdent des effets féminisants chez le poisson conduisant à une altération des capacités de reproduction (Nash et al., 2004). Une autre étude récente montre la capacité de certains médicaments retrouvés dans les eaux de surface, à s'accumuler et à induire des altérations histopathologiques dans les reins et les branchies de la truite arc-en-ciel (Schwaiger et al., 2004). Aux niveaux cellulaire et moléculaire, les médicaments sont susceptibles d'interagir avec des cibles spécifiques impliquées dans divers processus métaboliques comme par exemple les systèmes de détoxification hépatique qui représentent un mécanisme adaptatif important chez les poissons (Hahn, 2002).

Ainsi, Ce chapitre a pour objectif de suivre l'évolution de la toxicité des antibiotiques étudiés lors du traitement par le procédé électro-Fenton ainsi celle de leurs sous produits de dégradation par la méthode Microtox[®], une méthode basée sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri*, qui sont des bactéries non pathogènes pour l'homme.

VI-2. SUIVI DE L'ÉVOLUTION DE LA TOXICITÉ LORS DU TRAITEMENT DES ANTIBIOTIQUES SMX, AMX, ET SCP PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

Des solutions de 25 mg L^{-1} en carbone organique totale (COT) des antibiotiques SMX, AMX et SCP ont été traitées par procédé électro-Fenton à différentes intensités de courant (30, 60, 120, 300 mA) avec une anode Pt ou BDD. Les échantillons ont été prélevés à différents temps de traitement, et les mesures de toxicité de ces échantillons ont été effectuées par le test Microtox[®], après exposition des échantillons aux bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* pendant 5 et 15 min, afin de mesurer leur bioluminescence. Les résultats de l'inhibition de la luminescence, obtenus suivant les relations citées au chapitre II, sont représentés sur les figures VI-1, VI-2 et VI-3.

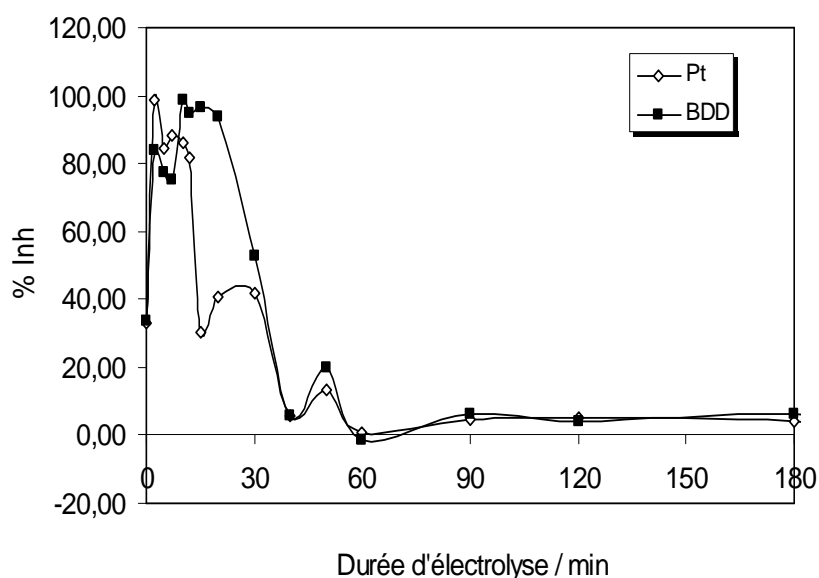


Figure VI-1. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries lors de la minéralisation du SMX par électro-Fenton avec anode Pt et BDD après 15 min d'exposition. $[\text{SMX}] = 0,21 \text{ mmol L}^{-1}$; $V = 0,25 \text{ L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,2 \text{ mmol L}^{-1}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0,05 \text{ mol L}^{-1}$; $I = 300 \text{ mA}$.

La Figure VI-1 présente le pourcentage d'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* en fonction du temps d'électrolyse après 15 min d'exposition avec les anodes Pt et BDD lors de la minéralisation du SMX. On observe une augmentation importante de l'inhibition de la luminescence lors des premiers 10-15 min, suivi par une diminution rapide indiquant l'élimination de la toxicité de la solution vis-à-vis de ces bactéries. L'apparition d'autres pics à 30 et 50 min est en relation avec la formation des dérivés secondaires du SMX. La comparaison des courbes de deux anodes indique qu'elles présentent des comportements quasi-semblables. A cause de cette similitude, nous avons choisi de travailler avec le Pt pour les essais qui suivent à cause de sa facilité d'utilisation.

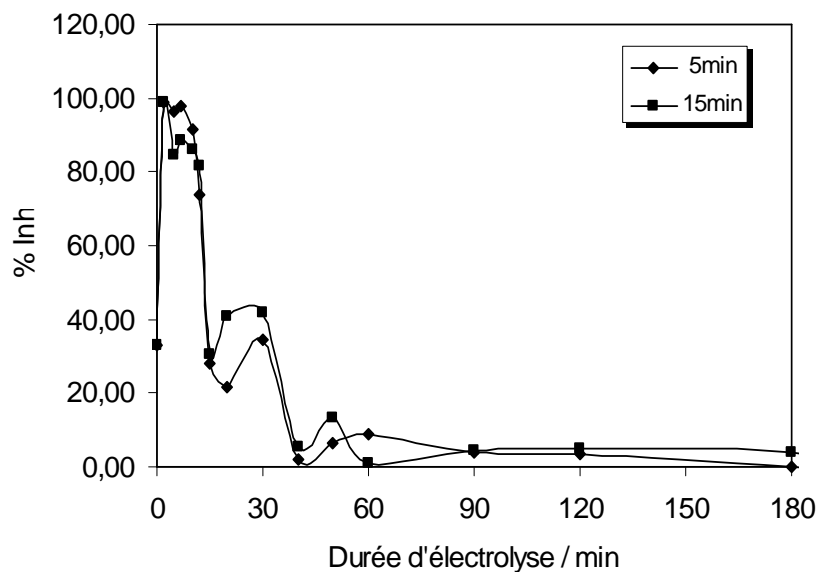


Figure VI-2. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries après 5 et 15 min d'exposition lors de la minéralisation du SMX par électro-Fenton avec anode Pt. [SMX] = 0.21 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA.

La Figure VI-2 montre l'évolution de la toxicité d'une solution de SMX à 300 mA avec l'anode Pt après un temps d'exposition de 5 et 15 min aux bactéries *Vibrio fischeri* lors de traitement électro-Fenton. Nous avons constaté qu'il n'y a pas une importante différence (sauf le décalage des pics d'inhibition) entre les courbes représentant 5 et 15 min d'exposition. Par conséquent nous avons utilisé la durée d'exposition de 15 min dans tous ce qui suit.

La Figure VI-3a, b et c présente l'évolution de pourcentage d'inhibition des bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* en fonction du temps d'électrolyse à 30, 60, 120 et 300 mA et après 15 min d'exposition des échantillons lors de traitement de SMX, AMX et SCP. Dans le cas du SMX (Figure VI-3a), et pour tous les courants appliqués, le taux d'inhibition de la luminescence des bactéries augmente dès le début de l'électrolyse et atteint des valeurs maximales de 98 à 100%. Cette inhibition reste maximale pendant 10 min pour 300 mA et 60 min pour 30 mA, suivie d'une diminution rapide indiquant une chute de la toxicité. La toxicité de la solution augmente de nouveau à 30 min (300 mA) et à 90 min (30 mA), mais sa valeur maximale est nettement inférieure à celle de la première augmentation; elle est de l'ordre de 40 à 60%. Après 120 min de traitement, le taux d'inhibition atteint sa valeur minimale; ce qui peut s'expliquer par la destruction du SMX et de ses intermédiaires aromatiques.

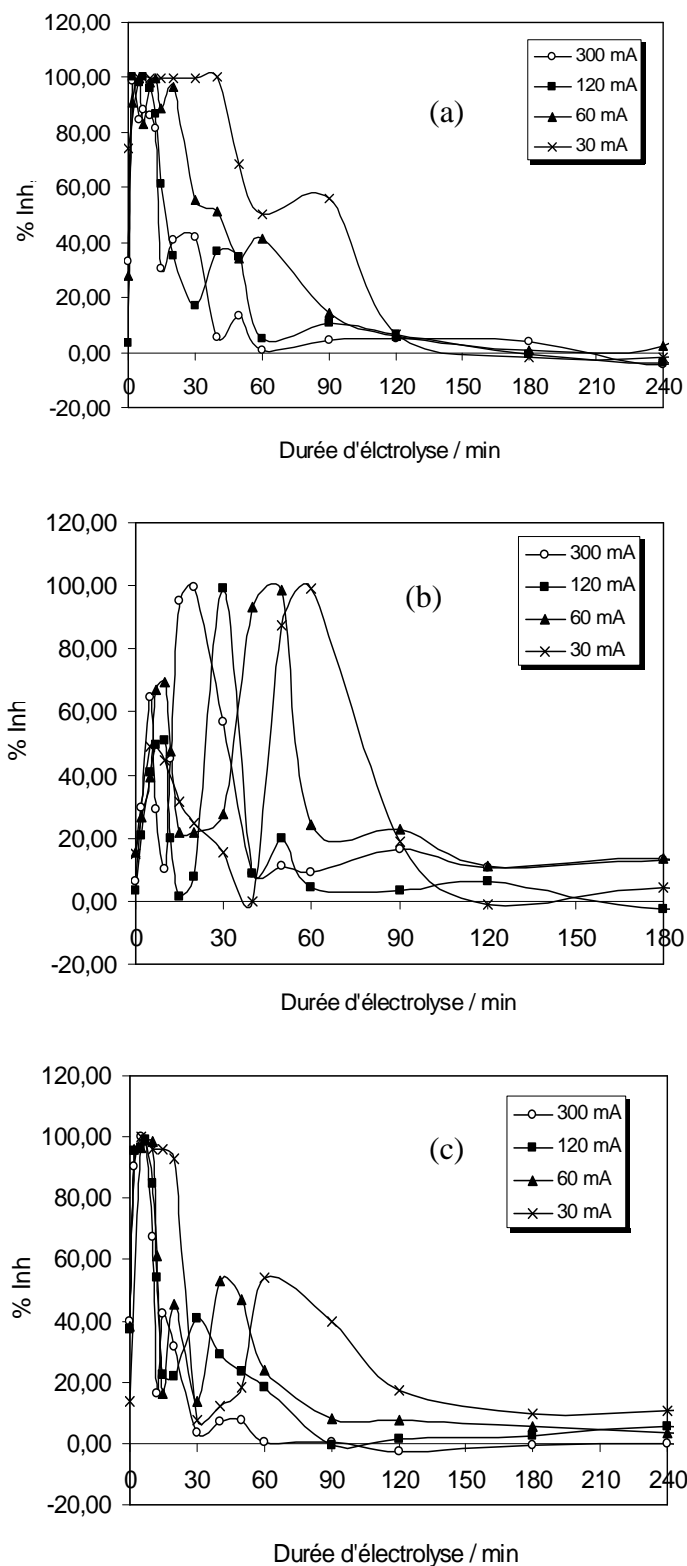


Figure VI-3. Évolution de la toxicité (inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri*) après 15 min d'exposition lors de la minéralisation des trois antibiotiques. (a) SMX; (b) AMX; (c) SCP. [SMX] = [SCP] = 0.21 mmol L⁻¹, [AMX] = 0.13 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 300 mA. Anode: Pt.

Quant à l'AMX (Figure VI-3b), le taux d'inhibition augmente dès le début de l'électrolyse et atteint une valeur de l'ordre de 40 à 60% après 10 min de traitement à 300 mA et 15 min à 30 mA. Pour des temps d'électrolyse élevés, l'inhibition de la luminescence diminue pour ré-augmenter et atteindre la valeur de toxicité maximale (100%) aux temps de traitement de 15, 30, 45 et 60 min pour 300, 120, 60 et 30 mA, respectivement. Après 120 min d'électrolyse, la toxicité de la solution est minimale.

L'évolution de la toxicité des solutions de la SCP (Figure VI-3c) se fait à peu près pareil que celle de SMX, ce qui peut s'expliquer par des structures chimiques proches. La solution de SCP présente une toxicité maximale de 99 à 100% dès le début de l'électrolyse. La toxicité de la solution diminue ensuite et atteint une valeur dans l'ordre de celle de la solution initiale non traitée, puis augmente pour de temps d'électrolyse de 20 min (300 mA) et 60 min (30 mA) pour être éliminée en grande partie après 120 min de traitement dans tous les cas.

A la fin du traitement, le taux d'inhibition reste assez faible pour les trois antibiotiques étudiés, ce qui met en évidence l'efficacité du procédé électro-Fenton quant à la dégradation des produits organiques toxiques (molécule mère et de ses intermédiaires) jusqu'à leur stade final de minéralisation en CO₂, H₂O et ions minéraux. En effet, la variation de la toxicité des solutions traitées, qui se présente par différents pics d'inhibition de la luminescence des bactéries, est liée à la formation des intermédiaires de dégradation plus toxiques que la molécule mère. Il faut remarquer que les pics de toxicité de chaque antibiotique se déplacent et s'élargissent en fonction de temps de traitement dû à la formation des mêmes intermédiaires plus tardivement mais aussi avec temps de vie plus importante avec les faibles courant.

La toxicité est minimale à la fin de l'électrolyse, ce qui indique que la minéralisation de la solution (molécule mère et ses intermédiaires) est achevée. La toxicité des intermédiaires aromatiques identifiés sera dans la section suivante.

VI-3. SUIVI DE LA TOXICITÉ DES INTERMÉDIAIRES AROMATIQUES DE SMX ET SCP AU COURS DU TRAITEMENT PAR LE PROCÉDÉ ÉLECTRO-FENTON

La dégradation des composés organiques par des procédés d'oxydation avancée tels que le procédé électro-Fenton peut engendrer des intermédiaires réactionnels pouvant être plus toxiques que la molécule mère. Il est donc très important de suivre la toxicité potentielle de ces médicaments étudiés et de leurs intermédiaires générés au cours de l'électrolyse par le procédé électro-Fenton. Ce phénomène a été observé dans d'autres travaux de recherche du traitement des polluants organiques par procédés d'oxydation avancée (Dantas et al., 2008; Oturan et al., 2008; Trovó et al., 2009a; Trovó et al., 2009b). Dantas et al. (2008) ont utilisé le test de bioluminescence Microtox[®] avec les bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri* ou le test *Daphnia magna*. Il a été constaté que les intermédiaires formés par l'ozonation du SMX sont plus toxiques que SMX lui-même. González et al. (2007) ont trouvé qu'après 30 h de photolyse directe, le SMX conduit à la formation des plusieurs photoproduits intermédiaires responsable de l'augmentation de la toxicité du milieu réactionnel. Ils ont aussi observé une augmentation importante de la toxicité lors de la dégradation du SMX par le procédé photo-Fenton avec une concentration initiale de H₂O₂ égale à 50 mg L⁻¹, par contre, Trovó et al. (2009b) n'ont pas trouvé une augmentation significative de la toxicité avec *Vibrio fischeri* lors du traitement du SMX par le procédé photo-Fenton avec une concentration initiale de H₂O₂ égale à 210 mg L⁻¹. Par contre ils ont remarqué une diminution de la toxicité de 85% à 20% par test *Daphnia magna* après le traitement par le procédé photo-Fenton. Malheureusement, les données bibliographiques sur la suivie de la toxicité de AMX et SCP lors du traitement par les procédés d'oxydation avancée sont rares.

Ce qui suit est alors consacré à l'étude d'évolution de la toxicité des intermédiaires réactionnels formés lors du traitement des antibiotiques étudiés par procédé électro-Fenton. Toutes les électrolyses ont été effectuées à 60 mA, et la toxicité est suivie après 15 min d'exposition aux bactéries *Vibrio fischeri*. Les figures (VI-4 et VI-5) décrivent l'évolution de la toxicité lors du traitement des solutions de 3-amino-5-methylisoxazole (AMI), *p*-benzoquinone (BZQ) et 3-amino-6-chloropyridazine (ACP) par le procédé électro-Fenton. L'AMI a été identifié lors du traitement du SMX et de l'ACP lors d'oxydation du SCP. Quant au BZQ, il a été identifié à la fois pendant le traitement électro-Fenton des solutions aqueuses du SMX et celles du SCP. Les électrolyses des solutions BZQ, AMI et SCP ont été effectuées à 60 mA avec une anode Pt.

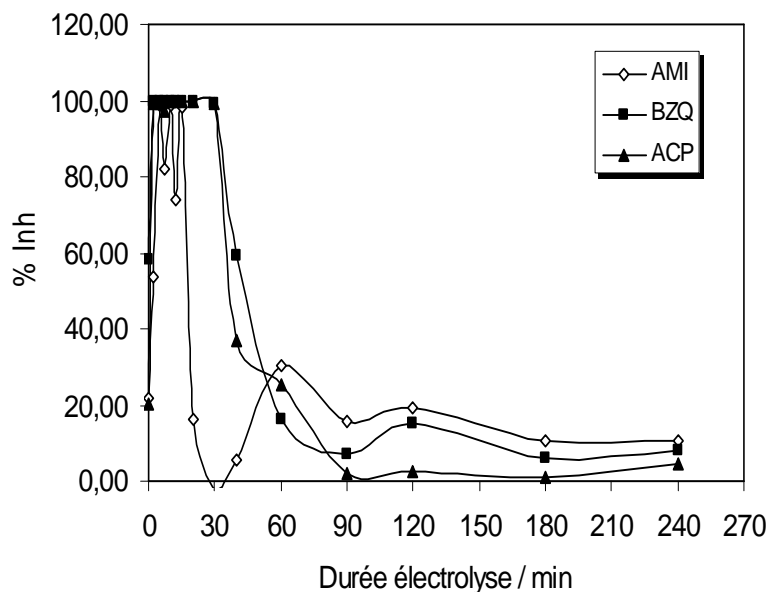


Figure VI-4. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* après 15 min d'exposition lors du traitement des intermédiaires cycliques AMI (provenant de l'oxydation du SMX), ACP (provenant de l'oxydation de la SCP) et BZQ (détecté lors de l'oxydation du SMX et SCP) par le procédé électro-Fenton. [AMI] = 0.016 mmol L⁻¹, [BZQ] = 0.018 mmol L⁻¹, [ACP] = 0.018 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt.

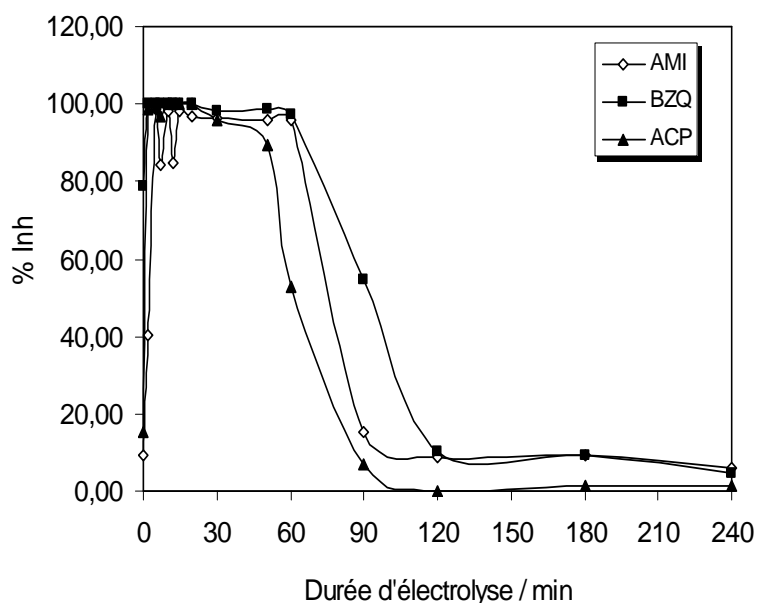


Figure VI-5. Évolution de l'inhibition de la luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* après 15 min d'exposition lors du traitement des intermédiaires cycliques AMI (provenant de l'oxydation du SMX), ACP (provenant de l'oxydation de la SCP) et BZQ (détecté lors de l'oxydation du SMX et SCP) par le procédé électro-Fenton.

[AMI] = [BZQ] = [ACP] = 0.2 mmol L⁻¹; V = 0.25 L; [Fe²⁺] = 0.2 mmol L⁻¹; pH = 3; [Na₂SO₄] = 0.05 mol L⁻¹; I = 60 mA. Anode: Pt.

La Figure VI-5 montre que les trois intermédiaires sont plus ou moins toxiques vis-à-vis des bactéries *Vibrio fischeri*, même à faible concentration, avant le début de l'électrolyse. Toutefois, après seulement quelques minutes d'électrolyse, le taux d'inhibition de la luminescence des bactéries augmente dans les trois cas, et forme un plateau d'inhibition maximale entre 0 et 60 min, suivi d'une diminution rapide, correspondant à la formation des molécules aliphatiques lors de l'oxydation de ces intermédiaires. On peut donc en conclure que ces intermédiaires sont responsables de l'augmentation de la toxicité lors de la dégradation des médicaments par procédé électro-Fenton.

Afin de compléter notre étude, nous avons suivis la toxicité de ces intermédiaires avec les concentrations maximales déterminées lors de l'étude d'oxydation par électro-Fenton, à savoir 0.016 mmol L⁻¹ pour AMI, 0.018 mmol L⁻¹ pour BZQ et ACP. Les résultats sont présentés dans la Figure VI-4. On peut constater que, la toxicité (taux d'inhibition de la luminescence) augmente rapidement au début de l'électrolyse en formant un plateau entre 0 et 20 min pour AMI et ACP, et 0-30 min pour BZQ, suivi d'une diminution rapide du taux d'inhibition de la luminescence des bactéries. Ces résultats confirment que la dégradation des antibiotiques SMX et SCP par le procédé électro-Fenton forme des sous-produits d'oxydation qui sont plus toxiques que les molécules initiales, ce qui est en accord avec beaucoup d'études récentes (Dantas et al., 2008; Oturan et al., 2008; Trovó et al., 2009a; Trovó et al., 2009b;). De plus, la comparaison des valeurs EC₅₀ (concentration inhibitrice en mg L⁻¹ de 50% des individus testés, les bactéries *Vibrio fischeri* dans notre cas) des antibiotiques et de leurs intermédiaires a été déterminé par plusieurs auteurs (Escher et al., 2005a; Trovó et al., 2009a; Zazo et al., 2007). Escher et al., (2005a et 2005b) ont montré que l'EC₅₀ dépend fortement de la nature du test biologique, par exemple ils ont trouvé que la valeur de l'EC₅₀ de SMX était égale à 8.31 × 10⁻¹ mM (210 mg L⁻¹) et 7.07 × 10⁻¹ mM (179 mg L⁻¹) pour les tests de fluorescence de chlorophylle (*Desmosdesmus subspicatus*) et Microtox[®] respectivement, mais aussi de la nature d'organisme utilisé lors du test, par exemple, la valeur de l'EC₅₀ de SMX a été trouvée égale à 6.2 × 10⁻³ mmol L⁻¹ (1.57 mg L⁻¹) et 12.3 × 10⁻³ mmol L⁻¹ (3.11 mg L⁻¹) sur *Cholro vulgaris* et *Escherichia coli* respectivement (Baran et al., 2004; Wammer et al., 2006) et 74.2 mg L⁻¹ sur *Vibrio fischeri* après 5 min d'exposition (Boxall et al., 2002). Pour la SCP, EC₅₀ est égale à 6.9 × 10⁻³ mM (1.96 mg L⁻¹) sur *Escherichia coli* (Wammer et al., 2006) et 53.7 mg L⁻¹ sur *Vibrio fischeri* (Boxall et al., 2002). Aussi il est intéressant de

déterminer la valeur de EC_{50} pour chaque intermédiaire aromatique détecté lors de la dégradation des composés pharmaceutiques. D'après la littérature, la valeur de l' EC_{50} pour BZQ est égale à 0.1 mg L^{-1} (Santos et al., 2004) et varie entre $0.022\text{-}0.08 \text{ mg L}^{-1}$ (Kaiser et al., 1991) et $< 0.01 \text{ mg L}^{-1}$ (Zazo et al., 2007) sur les bactéries luminescentes *Vibrio fischeri*. Malheureusement, nous n'avons pas trouvé des données bibliographiques sur les valeurs de l' EC_{50} pour l'AMI et l'ACP, mais la valeur de l' EC_{50} de BZQ, confirme que les intermédiaires d'oxydation présentent une toxicité largement supérieure à celles de SMX et SCP vis-à-vis des bactéries marines *Vibrio fischeri*. Enfin, on peut conclure que ces intermédiaires sont responsables de l'augmentation du taux d'inhibition de luminescence des bactéries *Vibrio fischeri* et donc de la toxicité lors de la dégradation des antibiotiques par procédé électro-Fenton. Il faut aussi noter que les acides carboxyliques formés lors des traitement par des procédés d'oxydation avancée présentent une très faible toxicité contre les bactéries *Vibrio fischeri*, car les valeurs de l' EC_{50} varie entre $250 \text{ et } 450 \text{ mg L}^{-1}$ (Santos et al., 2004; Zazo et al., 2007).

VI-4. CONCLUSION

Le traitement des solutions d'antibiotiques par le procédé électro-Fenton conduit à la formation des intermédiaires aromatiques tels que le BZQ et l'AMI dans le cas du SMX, le BZQ et l'ACP dans le cas de la SCP, suivis de la génération des acides carboxyliques. Tous ces produits d'oxydation possèdent des valeurs très différentes de toxicité sur les bactéries marines luminescentes *Vibrio fischeri*. Les données bibliographiques montre que les acides carboxyliques ne sont pas toxiques pour ces bactéries, car ils possédant des valeurs EC_{50} très élevées, entre $250\text{-}450 \text{ mg L}^{-1}$. Par contre, la méthode Microtox[®] de bioluminescence nous a permis de démontrer que les intermédiaires réactionnels comme le BZQ, l'AMI et l'ACP sont responsables de l'augmentation de la toxicité des solutions pendant le traitement des médicaments par procédé électro-Fenton. Par exemple, nous avons montré que le BZQ est beaucoup plus toxique que les antibiotiques SMX et SCP dont il dérive. Le taux d'inhibition de la luminescence est assez faible à la fin du traitement pour les trois médicaments étudiés, ce qui indique l'élimination de la toxicité des solutions initiales et met ainsi en évidence l'efficacité du procédé électro-Fenton qui conduit l'oxydation des polluants organiques toxiques jusqu'à l'étape final d'oxydation, c'est-à-dire la minéralisation en CO_2 , H_2O et ions minéraux.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution d'eaux résiduelles et industrielles, a eu pour objectif d'appliquer le procédé électrochimique d'oxydation avancée "électro-Fenton" au traitement des solutions aqueuses synthétiques chargées en substances médicamenteuses. Cette technique, basée sur la génération *in situ* des radicaux hydroxyles à travers la réaction de Fenton électrochimiquement assistée, a été appliquée à trois antibiotiques : deux antibiotiques de la famille des sulfonamides (sulfaméthoxazole et sulfachloropyridazine) et un antibiotique de la famille de β -lactame (amoxicilline). Ces antibiotiques comme nous avons pu le constater au cours de l'introduction générale de ce mémoire, ont été choisis à cause de leur forte utilisation sur l'échelle mondiale, leur impact environnemental et leur non élimination par les stations d'épurations (STEP), puisqu'ils quittent les STEP presque inchangés.

Après l'étude des procédés de traitement envisageables, nous avons choisi d'opter pour le procédé électro-Fenton. Nos objectifs étaient d'une part de démontrer l'efficacité de ce procédé pour le traitement des antibiotiques, d'étudier les effets de l'ensemble des paramètres expérimentaux affectant la vitesse de dégradation des molécules étudiées, ainsi que la minéralisation de leur solution aqueuse, et d'autre part de déterminer le mécanisme de minéralisation de antibiotiques étudiés.

Nous avons montré dans ce travail que le procédé électro-Fenton, qui mène à la dégradation quasi-totale des antibiotiques SMX, AMX et SCP, avec libération des ions nitrates, sulfates, ammonium et chlorure (cas du SCP), peut constituer une alternative intéressante pour la décontamination des eaux usées polluées par les produits pharmaceutiques. La minéralisation efficace des solutions aqueuses des antibiotiques SMX, AMX et SCP, consolide le caractère non sélectif de ce procédé. Ces résultats constituent une nouvelle preuve de la généralisation de ce procédé en respectant les normes européennes (PEC = Predicted Environmental Concentration $< 0.01 \mu\text{g L}^{-1}$) sur la dépollution des eaux.

L'étude expérimentale effectuée sur SMX a permis de démontrer que la concentration optimale du catalyseur Fe^{2+} était égale à 0.2 mM. Cette concentration a été utilisée lors de la dégradation oxydative des deux autres antibiotiques. Ainsi nous avons démontré que le procédé électro-Fenton est efficace et applicable à une large gamme de concentration. Les

analyses réalisées sur les trois antibiotiques ont démontré que la vitesse de la réaction d'oxydation avec les $\cdot\text{OH}$ et de minéralisation des solutions aqueuses augmente avec l'intensité du courant appliqué par augmentation de la production du réactif de Fenton, mais cette hausse du courant s'accompagne d'une perte importante de l'efficacité électrique du système aux valeurs élevées. Nous avons démontré que la valeur du courant appliqué devait être limité à 300 mA pour nos conditions expérimentales afin de prévenir l'évolution des réactions parasites telles que la production de H_2 .

Nos résultats sur la nature de l'anode (Pt ou BDD) ont mis en évidence que le remplacement de l'anode Pt par l'anode BDD augmente considérablement l'efficacité de ce procédé. Cette efficacité est encore plus prononcée en travaillant avec des faibles intensités de courant (par exemple 60 mA). Ce phénomène est dû au pouvoir oxydant plus élevée de l'anode BDD (qui favorise la génération des radicaux hydroxyles faiblement adsorbés à la surface suite à l'oxydation de l'eau) par rapport à l'anode Pt sur laquelle $\cdot\text{OH}$ sont chimisorbés.

Les études sur l'effet catalytique et co-catalytique de Cu^{2+} avec ou sans Fe^{2+} ont mis en évidence que le Fe^{2+} seul comme catalyseur conduit aux meilleures performances. La présence de Cu^{2+} présente un effet synergétique négatif sur la cinétique de dégradations et de minéralisation du SMX et SCP, un léger effet positif s'est observé dans le cas de l'AMX.

Les mesures cinétiques réalisées sur les trois antibiotiques et leurs intermédiaires par la méthode de la cinétique de compétition (en prenant l'acide *p*-hydroxybenzoïque comme composé référence) ont démontré que la réaction d'oxydation par les radicaux hydroxyles était une réaction très rapide, les constantes cinétiques étant de l'ordre de $10^9 \text{ mol}^{-1}\text{L}^{-1}\text{s}^{-1}$. Les valeurs pour les constantes de vitesse absolues sont de : $(1.60 \pm 0.01) \times 10^9$, $(1.58 \pm 0.02) \times 10^9$, et $(2.07 \pm 0.01) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ respectivement pour SMX, AMX et SCP. L'identification des intermédiaires aromatiques ainsi que des acides carboxyliques du SMX et SCP nous a permis de proposer des mécanismes plausibles de minéralisation.

Les résultats obtenus au cours de cette étude montrent que le taux de minéralisation des solutions d'antibiotiques SMX, AMX et SCP à 25 mg L^{-1} en COT sont supérieurs à 85% (85, 89 et 92% respectivement pour AMX, SMX et SCP) après 10 h d'électrolyse par procédé d'oxydation anodique avec une anode BDD. Ces taux de minéralisation nous permettent de

dire que le procédé d'oxydation anodique avec anode BDD est un procédé efficace pour traiter une solution de médicaments. Par contre l'oxydation anodique avec anode BDD présente une faible efficacité de minéralisation des solutions étudiées à cause de son la faible surtension.

L'étude de la toxicité des trois antibiotiques par la méthode Microtox[®] basée sur la mesure de la luminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* a montré la formation des intermédiaires plus toxique que les molécules mères elles-mêmes. Les données bibliographiques montre que les acides carboxyliques ne sont pas toxiques possédant des valeurs EC₅₀ très élevés, entre 250-450 mg L⁻¹. Par contre, nous avons montré que l'intermédiaire *p*-benzoquinone (BZQ) est largement plus toxique que le SMX et SCP de départ. Le taux d'inhibition est assez faible à la fin du traitement pour les trois antibiotiques étudiés, ce qui met en évidence l'efficacité du procédé électro-Fenton qui conduit l'oxydation des polluants organiques toxiques jusqu'à l'étape final d'oxydation, passant par la destruction des intermédiaires, c'est-à-dire la minéralisation en CO₂, H₂O et ions minéraux.

En conclusion, la génération *in situ* du réactif de Fenton constitue d'un point de vue écologique, un avantage significatif comparé aux procédés classiques de traitement des eaux contenant les polluants organiques persistants. L'application du procédé électro-Fenton dans cette étude a démontré son efficacité pour la dépollution des eaux contaminées par des antibiotiques.

En perspectives, nous proposons de coupler ce procédé avec les procédés biologiques, et de construire un réacteur prototype pour le procédé « Bio-électro-Fenton ». Nous allons essayer également d'identifier et suivre les intermédiaires aromatiques formés suites à la dégradation d'amoxicilline (AMX) (qui ne sont pas encore identifiés) par analyse CLHP-MS ou GC-MS.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Abdessalem_Kesraoui, A., Dégradation des pesticides en milieu aqueux par les procédés d'oxydation avancée (POA). Thèse, Université Paris Est, octobre 2008.

Al-Ahmad, A., Dashner, F. D, Kummerer, K., Biodegradability of cefotiam, ciprofloxacin, meropenem, penicillin G, and sulfamethoxazole and inhibition of waste water bacteria. *Archives Environmental Contamination and Toxicology*, 37 (1999), 158-163.

Alderman, D. J., Hastings, T. S., Antibiotic use in aquaculture: development of antibiotic resistance-potential for consumer health risks. *International Journal of Food Science Technology*, 33 (1998), 139-155.

Alvarez-gallegos, A., Pletcher, D., The removal of low organics via hydrogen peroxide formed in a reticulated vitreous carbon cathode cell. Part 2: The removal of phenols and related compounds from aqueous effluents. *Electrochimica Acta*, 44 (1999), 2483-2492.

Andreozzi, R., Marotta, R., Praéxus, N. A., Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodergradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50 (2003), 1319-1330.

Andreozzi, R., Canterino, M., Marotta, R., Paxeus, N., Antibiotic removal from wastewaters: The ozonation of amoxicillin. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005), 243-250

Arnold, S., Hickey, W. J, Harris, R. F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environment Science & Technology*, 29 (1995), 2083-2089.

Ashelford, K., Fry, J. C., Day, M. J., Hill, K. E., Learner, M. A., Marchesi, J. R., Perkins, C. D., Weightman, A. J., Using microsoms to study gene transfer in aquatic habitats. *FEMS Microbiology Ecology*, 23 (1997), 81-94.

Bandara. J., Morrison, C., Kiwi, J., Pulgarin, C., Peringer, P. Degradation / decoloration of concentrated solutions of Orange II- Kinetics and quantum yield for sunlight-induced reactions via Fenton type reagents. *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 99 (1996), 57-66

Baran, W., Sochacka, J., Wardas, W., Toxicity and biodegradation of sulfonamides and products of their photocatalytic degradation in aqueous solutions. *Chemosphere*, 65 (2006), 1295-1299.

Barb, W. G., Baxendale, J. H., George, P., Hargrave, K. R., Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide: Part I, The ferrous ion reaction. *Transactions of the Faraday Society*, 47 (1995), 462-500.

Barbeni, M., Minero, C., Pellizzetti, L., Chemical degradation of chlorophenols with Fenton's reagent. *Chemosphere*, 16 (1987), 2225-2232.

Bautista, P., Mohedano, A. F., Gilarranz, M. A., Casas, J. A., Rodriguez, J. J., Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment. *Journal of Hazardous Materials*, 143 (2007), 128-134

Behnajady, M. A., Modirshahla, N., Ghanbary, F. A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007), 98-102

Belhadj Tahar, N., Savall, A. Mechanistic aspects of phenol electrochemical degradation by oxidation on a Ta/PbO₂ anode. *Journal of Electrochemical Society*, 145 (1998), 3427-3434.

Bellakhal, N., Oturan, M. A., Oturan, N., Dachraoui, M., Olive oil mill wastewater treatment by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry*, 3 (2006), 345-349.

Beltran de Heredia, J., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A., kinetic model for phenolic compound oxidation by Fenton's reagent. *Chemosphere*, 45 (2001), 85-90.

Berogne Bérézin et Dellamonica. *Antibiotique en pratique clinique*, 2^e édition. 1995, ISBN 2-225-85691-5.

Bielski, B. H. J., Cabelli, D. E., Arudi, R. J., Ross, A. B., Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry*, 14 (1985), 1041-1100

Binh, C. T., Heuer, H., Gomes, N. C., Kotzerkr, A., Fulle, M., Wilke, B. M., Schlöter, M., Smalla, K., Short-Term effects of amoxicillin on bacterial communities in manured soil. *FEMS Microbiology Ecology*, 62 (2007), 290-302.

Bisson, M., Dujardin, R., Rose, M., Lambre, C., Gabarda, M., Elimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME-94-04-0223, 1995.

Blieffert, C., Perraud, R., *Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets*. Paris: Editions DeBoek Université, Paris 2001, p. 102-477

Blackwell, P. A., Boxall, A. B. A., Kay, P., Noble, H., Evaluation of a lower tier exposure assessment model for veterinary medicines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005), 2192-2201.

Blackwell, P. A., Lutzhoft, H. C. H., Ma, H. P., Halling-Sørensen, B., Boxall, A. B. A., Kay, P., Fast and robust simultaneous determination of three veterinary antibiotics in groundwater and surface water using a tandem solid-phase extraction with high-performance liquid chromatography-UV detection. *Journal of Chromatography A*, 1045 (2004), 111-117.

Bosman, S. H., Oliveros, E., Gob, S., Siegwart, S., Dahlen, E.P., Payawan, Jr. L. P., Strawb, M., Worner, M., Braun, A. M., New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reaction. *Journal of Physical Chemistry A*, 102 (1998), 5542-5550.

Bouafia-Chergui, S., Oturan, N., Khalaf, H., Oturan, M. A., Parametric study on the effect of the ratios $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ and $[H_2O_2]/[substrate]$ on the photo-Fenton degradation of cationic azo dye Basic Blue 41. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 45 (2010), 622-629.

Boxall, A. B., Blackwell, P., Cavallo, R., Kay, P., Tolls, J., The sorption of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters*, 131 (2002), 19-28.

Boxall, A. B., Fogg, L. A., Baird, D. J., Lewis, C., Telfer, T. C., Kolpin, D., Gravell, A., Targeted monitoring study for veterinary medicines in the UK environment. 2005, Final Report to the UK Environmental Agency.

Boye, B., Dieng, M. M., Brillas, E., Degradation of herbicide 4-chlorophenoxyacetic acid by advanced electrochemical oxidation methods. *Environmental Science & Technology*, 36 (2002), 3030-3035.

Boye, B., Dieng, M. M., Brillas, E., Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectron-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 557 (2003), 35-146.

Braschi, I., Blasioli, S., Gigli, L., Gessa, C. E., Alberti, A., Martucci, A., Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178 (2010), 218-225.

Brillas, E., Bastida, R. M., Losa, E., Casado, F., J. Electrochemical destruction of aniline and 4-chloroaniline for wastewater treatment using a carbon-PTFE O_2 -Fed cathode. *Journal of Electrochemical Society*. 142 (1995), 1733-1741.

Brillas, E., Banos, M. A., Garrido, J. A., Mineralization of herbicide 3,6-dichloro-2-methoxybenzoic acid in aqueous medium by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton. *Electrochimica Acta*, 48 (2003a), 1697-1705.

Brillas, E., Banos, M. A., Skoumal, M., Cabot, P. L., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Degradation of the herbicide 2,4-DP by anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton using platinum and boron-doped diamond anodes. *Chemosphere*, 68 (2007), 199-209.

Brillas, E., Boye, B., Dieng, M. M., Peroxi-coagulation and photoperoxi-coagulation treatments of the herbicides 4-chlorophenoxyacetic acid in aqueous medium using an oxygen diffusion cathode. *Journal of Electrochemical Society*, 150 (2003b), 148-154.

Brillas, E., Boye, B., Sirès, I., Garrido, J. A., Rodriguez, R. M., Arias, C., Cabot, P. L., Comninellis, C., Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode. *Electrochimical Acta*, 49 (2004), 4487-4496.

Brillas, E., Calpe, J. C., Casado, J., Mineralization of 2,4-D by advanced electrochemical oxidation processes. *Water Research*, 34 (2000), 2253-2262.

Brillas, E., Casado, J., Aniline degradation by electro-Fenton and peroxi-coagulation process using a flow reactor for wastewater treatment. *Chemosphere*, 47 (2002), 241-248.

Brillas, E., Oturan, M. A., Pesticides: Impacts environnementaux, gestion et traitements, M. A. Oturan et J. M. Mouchel, Editors (2007), Chapitre 2, pp 66-73.

Brillas, E., Mur, E., Sauleda, R., Sanchez, L., Peral, J., Domenech, X., Casado, J., Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 16 (1998), 31-42.

Brillas, E., Sirès, I., Arias, C., Cabot, P. L., Contellas, F., Rodriguez, R. M., Garrido, J. A., Mineralization of paracetamol in aqueous medium by anodic oxidation with a boron-doped diamond electrode. *Chemosphere*, 58 (2005), 399-406.

Brillas, E., Sirès, I., Oturan, M. A., Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. *Chemical Reviews*, 109 (2009), 6570-6631.

Bruno, D. W., An investigation into oxytetracycline residues in atlantic salmon, *Salmo salar* L. *Journal of Fish Diseases*, 12 (1989), 77-86.

Bui, T. X., Choi, H., Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 602-608.

Buxton, G. V., Greenstock, C. L., Helman, W. P., Ross, A. B., Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\text{HO}^\bullet/\text{O}^\bullet$) in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry Reference Data*, 17 (1988), 613-759.

Cabello, F. C., Antibiotics and aquaculture in Chile: implications for human and animal health. *Revista Medica de Chile*, 132 (2004), 1001-1006.

Cabello, F. C., Heavy use of prophylactic antibiotics in aquaculture: a growing problem for human and animal health and for the environment. *Environmental Microbiology*, 8 (2006), 1137-1144.

Carballa, M., Omil, F., Lema, J. M., Llombart, M., García-Jares, C., Rodriguez, I., Gómez, M., Ternes, T., Behavior of pharmaceuticals cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38 (2004), 2918-2926.

Carey, J. J., Christ, C. S., Lowery, S. N. 1995, Brevet US 5399247.

Cater, S. R., Bricher, K. G., Stevens, R. D. S., A second generation enhanced oxidation process for groundwater remediation. In: *Proceeding of a symposium on advanced oxidation process for the treatment of contaminated water and air*, Toronto Canada, 1990.

Chiang, L. C., Chang, J. E., Wen, T. C., Indirect oxidation effect in electrochemical oxidation treatment of landfill leachate. *Water Research*, 29 (1995), 671-678.

Chou, S., Huang, Y. H., Lee, S. N., Treatment of high strength hexamine-containing wastewater by Electro-Fenton method. *Water Research*, 33 (1999), 751-759.

Christensen, A. M., Ingerslev, F., Baun, A., Ecotoxicity of mixtures of antibiotics used in aquacultures. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (2006), 2208, 2215.

Cohen, M. L., Epidemiology of drug resistance: implications for a post-antimicrobial era. *Science*, 257 (1992), 1050-1055.

Cominellis, C., Electrocatalysis in the electrochemical conversion/combustion of organic pollutants for waste water treatment. *Electrochimica Acta*, 39 (1994), 1857-1862.

Cominellis, C., Pulgarin, C., Anodic oxidation of phenol for waste water treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991), 703-708.

Cominellis, C., Pulgarin, C., Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 23 (1993), 108-112.

Czapski, G., Ilan Y.A., On the generation of the hydroxylation agent from superoxide radical. Can the Haber-Weiss reaction be the source of OH[•] radicals?. *Photochemistry and Photobiology*, 28 (1978), 651-653.

Dantas, R. F., Contreras, S., Sans, C., Esplugas, S., Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of Hazardous Materials*, 150 (2008), 790-794.

Daughton, C. G., Ternes, T. A., Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives*, 107 (1999), 907-938.

De Francesco, M., Costamagna, P., On the design of electrochemical reactors for the treatment of polluted water. *Journal of Cleaner Production*, 12 (2004), 159-163.

De Laat, J., Le G. T., Legube, B., A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe(II)/ H₂O₂ and Fe(III)/ H₂O₂. *Chemosphere*, 55 (2004), 715-723.

Diagne, M., Oturan, N., Oturan, M. A., Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent. *Chemosphere*, 66 (2007), 841-848.

Do, J. S., Chen, P., In situ oxidative degradation of formaldehyde with hydrogen peroxide electrogenerated on modified graphite. *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994), 936-942.

Duguet, J. P., Anselme, C., Mallevalle, J., New advances in oxidation processes: some examples of application of ozone/hydrogen peroxide combination for the removal of micropollutants for drinking water. *Water Supply*, 8 (1990), 465-474.

Drillia, P., Dokianakis, S. N., Foutoulakis, M. S., Karnaros, M., Stamatelatos, K., Lyberatos, G., On the occasional biodegradation of pharmaceuticals in the activated sludge process: The example of the antibiotic sulfamethoxazole. *Journal of Hazardous Materials*, 122 (2005), 259-265.

Edelahi, M. C., Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancées faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Thèse de Doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.

Ervens, B., Gligorovoski, S., Herrmann, H., Temperature-dependent rate constants for hydroxyl radical reactions with organic compounds in aqueous solution. *Physical Chemistry. Chemical Physics*, 5 (2003), 1811-1824.

Escher, B. I., Bramaz, N., Eggen, R. I. L., Richter, M., In-vitro Assessment of Modes of Toxic Action of Pharmaceuticals in Aquatic Life. *Environmental Science & Technology*, 39 (2005a), 3090-3100.

Escher, B. I., Bramaz, N., Maurer, M., Richter, M., Sutter, D., von Känel, C., Zschokke, M., Screening test battery for pharmaceuticals in urine and wastewater. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 24 (2005b), 750-758.

Fenet, H., Gomez, E., Leclerc, M., Casellas, C., Devenir des médicaments dans l'environnement. *Environnement, Risques & Santé*, 5 (2006), 243-247.

Ferrari, B., Mons, R., Vollat, B., Fraysse, B., Paxeus, N., Lo Giudice, R., Pollio, A., Garric, J., Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment?. *Environmental toxicology and chemistry*, 23 (2004), 1344-1354.

Ferreira, C. S. G., Nunes, B. A., De Melo Henriques-Almeida, J. M., Guilhermino, L., Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae *Tetraselmis chuii* and to the crustacean *Artemia parthenogenetica*. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 76 (2007), 452-458.

Florence, A. T., Attwood, D., *Physicochemical principles of pharmacy*, 4th edition, (ISBN: 0 85369 608X), pharmaceutical press 2006. Chapter 3: Physicochemical properties of drugs in solution, p 78.

Flox, C., Ammar, S., Arias, C., Brillas, E., Vargas-Zavala, A. V., Abdelhedi, R., Electro-Fenton and photoelectro-Fenton degradation of indigo Carmine in acidic aqueous medium. *Applied Catalysis B: Environmental*, 67 (2006), 93-104.

Fokedey, E., Van Lierde, A., Coupling and cathodic reactions for phenol electro-oxidation using three dimensional electrodes. *Water. Research*, 36 (2002), 4169-4175.

Foti, G., Gandini, D., Comninellis, C., Perret, A., Haenni, W., Oxidation of organics by intermediates of waster discharge on IrO₂ and synthetic diamond anodes. *Electrochemical and Solide-State Letters*, 2 (1999), 228-230.

Francony, A., Petrier, C., Sonochemical degradation of carbon tetrachloride in aqueous solution at two frequencies: 20 KHz and 500 KHz. *Ultrasonics Sonochemistry*, 3 (1996), 77-82.

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, 22 (1998), 263-268.

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Spectrophotometric study of the formation of iron(III)-hydroperoxycomplexes in homogeneous aqueous solution. *Water Research*, 33 (1999), 2929-2936.

Gallard, H., De Laat, J., Legube, B., Etude comparative de la vitesse de décomposition de H₂O₂ et de l'atrazine par les systèmes Fe(III)/H₂O₂, Cu(II)/H₂O₂ et Fe(III)/Cu(II)/H₂O₂. *Revue des Sciences de l'Eau*, 12 (2000), 713-728.

Gandini, D., Michaud, P. A., Duo, I., Mahé, E., Haenni, W., Perret, A., Comninellis, C., Electrochemical behavior of synthetic Boron-Doped Diamond thin film anodes. *New diamond and Frontier Carbon Technology*, 9 (1999), 303-316.

Gartiser, St., Brinkler, L., Erbe, T., Kümmerer, K., Willmund, R., Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG. *Acta hydrochimica et Hydrobiologica*, 24 (1996), 90-97.

Gauthier, H., Yargeau, V., Gooper, D. G., Biodegradation of pharmaceuticals by *Rhococcus rhodochrous* and *Aspergillus niger* by co-metabolism. *Science of the Total Environment*, 408 (2010), 1701-1706.

Genopole®: «Biotechnologie et médicaments du futur » www.genopole.fr.

Göbel, A., Mc Ardell, C. S., Joss, B., Siegrist, H., Giger, W., Fate of sulfonamide, macrolides, and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372 (2007), 361-371.

Goldburg, R., Naylor, R., Future seascapes, fishing and fish farming. *Frontiers in Ecology and the Environment*, 3 (2005), 21-28.

González, O., Sans, C., Esplugas, S., Sulfamethoxazole abatement by photo-Fenton: Toxicity inhibition and biodegradability assessment of intermediates. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007), 459-464.

Gözmen, B., Oturan, M. A., Oturan, N., Erbatur, O., Indirect electrochemical treatment of Bisphenol A in water via electrochemically generated Fenton's reagent. *Environmental Science & Technology*, 37 (2003), 3716-3723.

Grave, K., Markestad, A., Bangen, M., Comparison in prescribing patterns of antibacterial drugs in salmonid farming in Norway during the periods 1980-1988 and 1989-1994. *Journal of Veterinary Pharmacology & Therapeutics*, 19 (1996), 184-191.

Grave, K., Lingaas, E., Bangen, M., Ronning, M., Surveillance of the overall consumption of antibacterial drugs in humans, domestic animals and farmed fish in Norway in 1992 and 1996. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 43 (1999), 243-252.

Greenless, K. J., Animal drug human food safety toxicology and antimicrobial resistance - the square peg. *International Journal of Toxicology*, 22 (2003), 131-134.

Grimm, J., Bessarabov, D., Sanderson, R., Electro-assisted methods for water purification. *Desalination*, 115 (1998), 285-294.

Guivarch, E., Traitement des polluants organiques en milieu aqueux par le procédé électrochimique des colorants synthétiques, Thèse de doctorat de l'université de Marne La Vallée, 2004.

Guivarch, E., Trévin, S., Lahitte, C., Degradation of azo dyes in water by electro-Fenton process. *Environmental Chemistry Letters*, 1 (2003), 138-144.

Gulkaya, I., Surucu, G. A., Dilek, F. B., Importance of H_2O_2/Fe^{2+} ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater. *Journal of Hazardous Materials B*, 136 (2006), 763-769.

Haag, R. W., David Yao, C. C., Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants. *Environmental Science & Technology*, 26 (1992), 1005-1013.

Haber, F., Weiss, J. J., The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts. *Proceedings of the Royal Society London Series A*, (1943), 332.

Hahn, C., Aryl hydrocarbon receptors: diversity and evolution. *Chemico-Biological Interactive*, 141 (2002), 131-160.

Halling-Sørensen, B., Nors Nielsen, S., Lankzy, P. F., Ingerslev, F., Holten Lutzhoft, H. C., Jorgensen, S. E., Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment – A review. *Chemosphere*, 36 (1998), 357-393.

Hammami, S., Bellakhal, N., Oturan, N., Oturan, M. A., Dachraoui, M., Degradation of Acid Orange 7 by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals in acidic aqueous medium using a boron-doped diamond or platinum anode: a mechanistic study. *Chemosphere*, 73 (2008), 678-684.

Hammami, S., Oturan, N., Bellakal, N., Dachraoui, M., Oturan, M. A. Oxidative degradation of Direct Orange 61 by electro-Fenton process using a carbon felt electrode: application of the experimental design methodology. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 660 (2007), 75-84.

Hansen, P. K, Lunestad, B. T, Suelsen, O. B., Effects of oxytetracycline , oxolinic acid and flumequine on bacteria in an artificial fish farm sediment. *Canadian Journal of Microbiology*, 39 (1992), 1307-1312.

Hartmann, A., Alder, A. C., Koller, T., Widmer, R. M., Identification of fluoroquinone antibiotics as the main source of umuC genotoxicity in native hospital wastewater. *Environmental Toxicology & Chemistry*, 17 (1998), 377-382.

Heberer, T., Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: A review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131 (2002), 5-17.

Hernandez, R., Zappi, M., Colucci, J., Jones, R., Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (2002), 33-50.

Hernando, M. D., Mercua, M., Fernandez-Alba, A. R., Barcelo, D., Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments. *Talanta*, 69 (2006), 334-342.

Herrmann, J. M., Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, 53 (1999), 115-129.

Herrman, J. M., Guillard, C., Arguello, M., Aguera, A., Tejedor, A., Piedra, L., Fernandez-Alba, A., Photocatalytic degradation of pesticide pirimiphos-methyl. Determination of the reaction pathway and identification of intermediate products by various analytical methods. *Catalysis Today*, 54 (1999), 353-367.

Hignite. C et Azarnoff. D. L., Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20 (1977), 337-341.

Hirsch, R., Ternes, T., Haberer, K., Kratz, K. L., Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Science of the Total Environment*, 225 (1999), 109-118.

Hoffmann, M. R., Martin, S.T., Choi, W., Bahnemann, D.W., Environmental applications of semiconductor photocatalysis. *Chemical Reviews*, 95 (1995), 69-96.

Hoigné, J., Bader, H., The role of hydroxyl radical reactions in ozonation processes in aqueous solutions. *Water Research*, 10 (1976), 377-386.

Hoigné, J., Bader, H., Ozone initiated oxidations of solutes in wastewater: a reaction kinetic approach. *Progress in Water Technology*, 10 (1978), 657-671.

Hoigné, J., Bader, H., Ozonation of water: selectivity and rate of oxidation of solutes. *Ozone Science & Engineering*, 1 (1979), 73-85.

Hoigné, J., Bader, H., Rate constants of reactions of ozone with organic and inorganic compounds in water-I. Non-dissociating organic compounds. *Water. Research.*, 17 (1983), 173-183.

Horvath, M., Bilitzky, L., Hüttner, J., *Ozone.*, R. J. H. Clark (editor), Elsevier (1985).

Houeto, P., Réglementation et évaluation du risque environnemental des médicaments à usage humain. Résidus de médicaments dans l'eau, AFSSAPS, Colloque 1^{er} octobre 2008.

Hua, Z., Manping, Z., Zongfeng, X., Low, G., Titanium dioxide mediated photocatalytic degradation of monocrotophos. *Water Research*, 29 (1995), 2681-2688.

Huber, M. M., Canonica, S., Park, G. H., von Gunten, U., Oxidation of pharmaceuticals during ozonation and advanced oxidation processes. *Environmental Sciences & Technology*, 37 (2003), 1016-1024.

Igerslev, F., Toräng, L., Loke, M. L., Halling-Sørensen, B., Nyholm, N., Primary biodegradation of veterinary antibiotics in aerobic and anaerobic surface water simulation systems. *Chemosphere*, 44 (2001), 865-872.

IMS Health, 2006, IMS retail drug monitoring. Tracking 13 key global pharma markets, 12 months to June 2006, 7 Harewood Avenue, London, UK.

Iniesta, J., Michaud, P. A., Panizza, M., Cerisola, G., Aldaz, A., Comminelis, C., Electrochemical oxidation of phenol at boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta*, 46 (2001), 3573-3578.

Jacob, R., The integrated antioxidant system. *Nutrition Research*, 15 (1995), 755-766.

Janssen, L. J., Koene, L. The role of electrochemistry and electrochemical technology in environmental protection. *Chem. Eng. J*, 85 (2002), 137-146

Jones, O. A., Lester, J. N., Voulvoulis, N., Pharmaceuticals: a threat to drinking water? *Trends in Biotechnology*, 23 (2005), 163-167.

Jones, O. A. H., Voulvoulis, N., Lester, J. N., Aquatic environmental assessment of the top 25 english prescription pharmaceuticals. *Water Research*, 36 (2002), 5013-5022.

Jordan, A., Frank, H., Trifluoroacetate in the environment. Evidence for sources other than HCF/HCFCs. *Environment Sciences & Technology*, 33 (1999), 522-527.

Jørgensen, S. E., Halling-Sørensen, B., Drugs in the environment. *Chemosphere*, 40 (2000), 691-699.

Joseph, J. M., Destailats, H., Hung, H., Hoffman, M. R., The sonochemical degradation of azobenzene and related azo dyes: rate enhancements via Fenton's reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 104 (2000), 8930-8935.

Junco, T. T., Martin, M. G., Toledo, L. P., Gomez, P. L., Barrasa, J. L. M., Identification and antibiotic resistance of fecal enterococci isolated from waters samples. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 203 (2001), 363-368.

Kaiser, K. L. E., Palabrica, V. S., *Photobacterium phosphoreum* toxicity data index. *Water Pollution Research Journal of Canada*, 26 (1991), 361-431.

Kavitha, V., Palanivelu, K., Destruction of cresols by Fenton oxidation process. *Water Research*, 39 (2005), 3062-3072.

Kay, P., Blakwell, P. A., Boxall, A. B. A., Fate of veterinary antibiotics in a macroporous tile drained clay soil. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 23 (2004), 1136-1144.

Kemper, N., Veterinary antibiotics in the aquatic and terrestrial environment. *Ecological Indicators*, 8 (2008), 1-13.

Klavarioti, M., Mantzavinos, D., Kassinos, D., Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment International*, 35 (2009), 402-417.

Kochany, J., Maguire, R. J., Sunlight photodegradation of metalochlor in water. *Journal of Agricol Food & Chemistry*, 42 (1994), 406-412.

Koenraad, P. M., Hazeleger, W. C., Van der Laan., Beumer, R. R., Rombouts, F. M., Survey of *Campylobacter spp.* in sewage plants in the Netherlands. *Food Microbiology*, 10 (1994), 514-517.

Kolpin, D. W., Furlong, E. T., Meyer, M. T., Thurman, E. M., Zaugg, S. D., Barber, L. B., Buxton, H. T., Pharmaceuticals, hormones, and organic wastewater contaminants in US streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science & Technology*, 36 (2002), 1202-1211.

Kools, S. A. E., Moltmann, J. F., Knacker. T., Estimating the use of veterinary medicines in the european union. *Regulatory Toxicology & Pharmacology*, 50 (2008), 59-65.

Koppenol, W. H., Butler, J., Van Leeuwen, J., The Haber-Weiss cycle. *Photochemistry and Photobiology*, 28 (1978), 655-660.

Kötz, R., Stucki, S., Carcer, B., Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part I: Physical and electrochemical properties of SnO₂ anodes. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991), 14-20.

Krutzler, T., Bauer, K., Optimization of a photo-Fenton prototype reactor. *Chemosphere*, 38 (1999), 2517-2532.

Kümmerer, K., Meyer, M., Steger-Hartmann, T., Biodegradability of the anti-tumour agent ifosfamide and its occurrence in hospital effluents and communal sewage. *Water Research*, 31 (1997), 2705-2710.

Kümmerer, K. (Ed). *Pharmaceuticals in the environment. Sources, fate and risks.* Springer, Berlin, Germany, 2001.

L'Abée-Lund, T. M., Sørnum, H., Class 1 integrons mediate antibiotic resistance in the fish pathogen *Aeromonas salmonicida* worldwide. *Microbial Drug Resistance*, 7 (2001), 263-72.

Leclerc, H., Mizon, F., Eaux d'alimentation et bactéries résistantes aux antibiotiques. Incidence sur les normes. *Révue d'Epidémiologie et de Santé Publique*, 26 (1978), 137-146.

Legrini, O., Oliveros, E., Braun, A. M., Photochemical process for water. *Chemical Reviews*, 93 (1993), 671-698.

Levi, Y., Inquiétudes sur la présence d'antibiotiques et de bactéries antibiorésistantes dans les eaux. *Environnement, Risques et Santé*, 5 (2006), 261-265.

Levy, S. B., FitzGerald, G. B., Maccone, A. B., Changes in intestinal flora of farm personnel after introduction of tetracycline-supplemented feed on a farm. *The New England Journal of Medicine*, 295 (1976), 583-588.

Lide, D. R., CRC Handbook of Chemistry and Physics (CRC Handbook), 85th edition, 2003. CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C.

Lillehaug, A., Lunestad, B. T., Grave, K., Epidemiology of bacterial diseases in Norwegian aquaculture- a description based on antibiotic prescription data for the ten-year period 1991 to 2000. *Disease of Aquatic Organisms*, 13 (2003), 71-84.

Lin, C. E., Chang, C. C., Lin, W. C., Migration behaviour and separation of sulfonamids in capillary zone electrophoresis. *Journal of Chromatography A*, 768 (1997), 105-112.

Liu, F., Ying, G. G., Tao, R., Zhao, J. L., Yang, J. F., Zhao, L. F., Effects of six selected antibiotics on plant growth and soil microbial and enzymatic activities. *Environmental Pollution*, 157 (2009), 1636-1642

Loehr, R. C., Pollution Control for Agriculture. Academic Press, 1977, New York, NY, P. 382.

Loftsson, T., Hreinsdóttir, D., Determination of aqueous solubility by heating and equilibration: A technical note. *An Official Journal of the American Association of Pharmaceutical Scientists*, 7 (2006), 29-32.

MacKeon, D. M., Calabrese, J. P., Bissonnette, G. K., Antibiotic resistant Gram negative bacteria in rural groundwater supplies. *Water Research*, 29 (1995), 1902-1908.

Macounova, K., Klima, J., Bernard, C., Degrand, C., Ultrasound-assisted anodic oxidation of diuron. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 457 (1998), 141-147.

Markestad, A., Grave, K., Reduction of antibacterial drug use in Norwegian fish farming due to vaccination. *Fish Vaccinol*, 90 (1997), 365-369.

Martinez-Huitle, C. A., Ferro, S., De Battisti, A., Electrochemical incineration of oxalic acid: Role of electrode material. *Electrochimica Acta*, 49 (2004), 4027-4034.

Massa, S., Armuzzi, R., Trovatelli, F., Resistance to antibiotics in Gram negative non-fermentative bacteria isolated from natural mineral waters. *Annals of Microbiology & Enzimology*, 45 (1995), 159-163.

Mc Dermott, P. F., Zhao, S., Wagner, D. D., Simjee, S., Walker, R. D., White, D. G., The food safety perspective of antibiotic resistance. *Animal Biotechnology*, 13 (2002), 71-84.

Mezyk, S. P., Neubauer, T. J., Cooper, W. J., Peller, J. R., Free-radical-induced oxidative and reductive degradation of sulfa drugs in water: absolute kinetics and efficiencies of hydroxyl radical and hydrated electron reactions. *Journal of Physical Chemistry A*, 111 (2007), 9019-9024 .

Miller, R.M., Singer, G.M., Rosen, J.D., Bartha, R., Photolysis primes biodegradation of benzo[a]pyrene. *Applied and Environmental Microbiology*, 54 (1988), 1724-1730.

Moubarek, C., Bourgeois, N., Doucet-Populaire, F., L'utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine. *Environnement, Risques et Santé*, 2 (2003), 97-104.

Murati, M., Oturan, N., Van Hullebusch, E. D., Oturan, M. A., Electro-Fenton treatment of TNT in aqueous media in presence of cyclodextrin. Application to Ex-situ treatment of contaminated soil. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 12 (2009), 29-36.

Nash, J. P., Kime, D. E., Van der Ven, L. T. M., Wester, P. W., Brion, F., Maack, G., Stahlschmidt-Allner, P., Tyler, C. R., Long-Term exposure to environmental concentrations of the pharmaceutical ethynylestradiol causes reproductive failure in fish. *Environmental Health Perspectives*, 112 (2004), 1725-1733.

Neyens, E., Baeyens, J., A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 98 (2003), 33-50.

Nohara, K., Hidaka, H., Pelizzetti, E., Serpone, N., Dependence on chemical structure of the production of NH_4^+ and/or NO_3^- ions during the photocatalyzed oxidation of nitrogen-containing substances at the titania/water interface. *Catalysis Letters*, 36 (1995), 115-118.

Ollis, D. F., Pelizzetti, E., et Serpone, N., Photocatalyzed destruction of water contaminants. *Environmental Sciences & Technology*. 25 (1991), 1522-1529.

Oturan, M. A., An ecologically effective water treatment technique using electrochemically generated hydroxyl radicals for in situ destruction of organic pollutants. Application to herbicide 2,4-D. *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000), 477-478.

Oturan, M. A., Aaron, J. J., Oturan, N., Pinson, J., Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in aqueous media, using a novel electrochemical method. *Pesticide Science*, 55 (1999), 558-562.

Oturan, M. A., Brillas, E., Electrochemical advanced oxidation processes (EAOPs) for environmental applications. *Portugaliae Electrochemica Acta*, 25 (2007), 1-18.

Oturan, M. A., Edelahi, M. C., Oturan, N., El Kacemi, K., Aaron, J. J., Kinetics of oxidative degradation/mineralization pathways of the phenylurea herbicides diuron, monuron and fenuron in water during application of the electro-Fenton process. *Applied Catalysis B: Environmental*, 97 (2010), 82-89.

Oturan, M. A., Oturan, N., Lahitte, C., Trévin, S., Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic pollutant, pentachlorophenol. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 507 (2001), 96-102.

Oturan, M. A., Oturan, N., Aaron, J. J., Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée. *Actual Chimique*, 277-278 (2004), 57-63.

Oturan, M.A., Pimentel, M., Oturan N., Sirés I., Reaction sequence for the mineralization of the short-chain carboxylic acids usually formed upon cleavage of aromatics during electrochemical Fenton treatment. *Electrochimica Acta*, 54 (2008b) 173-182.

Oturan, M. A, Sirès, I., Oturan, N., Pérocheau, S., Laborde, J. L., Sonoelectro-Fenton process: A novel hybrid technique for the destruction of organic pollutants in water. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624 (2008a), 329-332.

Oturan, N, Panizza, M., Oturan, M. A., Cold incineration of chlorophenols in aqueous solution by advanced electrochemical process electro-Fenton. Effect of number and position of chlorine atoms on the degradation kinetics. *Journal of Physics Chemistry*, 113 (2009), 10988-10993.

Oturan, M. A, Pinson, J., Polyhydroxylation of salicylic acid by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals. *New Journal of Chemistry*, 16 (1992), 705-710.

Oturan, M. A., Pinson, J., Hydroxylation by electrochemically generated $\cdot\text{OH}$ radicals. Mono- and polyhydroxylation of benzoic acid: products and isomers' distribution. *Journal of Physical Chemistry*, 99 (1995), 13948-13954.

Oturan, M. A., Pieroten, J. L., Chartin, P., Acher, A. J., Complete destruction of p-nitrophenol in aqueous medium by electro-Fenton method. *Environmental Sciences & Technologies*, 34 (2000), 3474-3479.

Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A., Degradation of picloram by the electro-Fenton process. *Journal of Hazardous Materials*, 153 (2008), 718-727.

Özcan, A., Şahin, Y., Koparal, A. S., Oturan, M. A., A comparative study of the efficiency of electro-Fenton process in the removal of prophan from water. *Applied Catalysis B: Environmental*, 89 (2009), 620-626.

Panizza, M., Michaud, P. A., Cerisola, G., Comninellis, C., Electrochemical treatment of wastewaters containing organic pollutants on boron-doped diamond electrodes: Prediction of specific energy consumption and required electrode area. *Electrochemistry Communications*, 3 (2001), 336-339.

Pelizzetti, E., Maurino, V., Minero, C., Carlin, V., Pramauro, E., Zerbinati, O., Photocatalytic degradation of atrazine and other s-triazine herbicides. *Environmental Sciences & Technologies*, 24 (1999), 1559-1565.

Pelskov, Y. V., Sakharova, A. Y., Krotova, M. D., Bouilov, L. L., Spitsyn, P. V., Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 228 (1987), 19-27.

Pérez, M., Torrades, F., Domènech, X., Peral, J., Fenton and photo-Fenton oxidation of textile effluents. *Water Research*, 36 (2002), 2703-2710.

Piddock, L. J. V., Does the use of antimicrobial agents in veterinary medicine and animal husbandry select antibiotic-resistant bacteria that infect man and compromise antimicrobial chemotherapy? *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 38 (1996), 1-3.

Pignatello, J. J., Dark and photoassisted Fe^{3+} -catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Sciences & Technology*, 26 (1992), 944-951.

Pignatello, J. J., Sun, Y., Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 8 (1995), 1837-1844.

Pimentel, M., Oturan, N., Dezotti, M., Oturan, M. A., Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 83 (2008), 140-149.

Polcaro, A. M., Palmas, S., Renoldi, F., Mascia, M., On the performance of Ti/SnO_2 and Ti/PbO_2 anode in electrochemical degradation of 2-chlorophenol for wastewater treatment. *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999), 147-151.

Qiang, Z., Chang, J. H., Huang, C. P., Electrochemical regeneration of Fe^{2+} in Fenton oxidation processes. *Water Research*, 37 (2003), 1308-1319.

Rabiet, M., Togola, A., Brissaud, F., Seidel, J. L., Budzinski, H., Elbaz-Poulichet, F., Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchments. *Environmental Sciences & Technology*, 40 (2006), 5282-5288.

Ragaini, V., Selli, E., Bianchi, C. L., Pirola, C., Sono-photocatalytic degradation of 2-chlorophenol in water: Kinetic and energetic comparison with other techniques. *Ultrasonics Sonochemistry*, 8 (2001), 251-258

Rajeshwar, K., Ibanez, J., Fundamentals and application in pollution abatement. *Environmental Electrochemistry*. Academic Press, 1997

Rhodes, G., Huys, G., Swings, J., McGann, P., Hiney, M., Smith, P., Pickup, R. W., Distribution of oxytetracycline resistance plasmids between aeromonads in hospital and aquaculture environments: implication of Tn 1721 in dissemination of the tetracycline resistance determinant test A. *Applied & Environmental Microbiology*, 66 (2000a), 3883-3890.

Rhodes, G., Saunders, J. R., Pickup, R. W. Detection and distribution of insertion sequence 1 (IS1)-containing bacteria in the freshwater environment. *FEMS Microbiology Ecology*, 34 (2000b), 81-90.

Richardson, M. L., Bowron, J. M., The fate of pharmaceutical chemicals in the aquatic environment. *Journal of Pharmacy & Pharmacology*, 37 (1985), 1-12.

Rijkers, G. T., Teunissen, A. G., Van Oosteron, R., Van Muiswinkel, W. B., The immune system of cyprinid fish: the immunosuppressive effect of the antibiotic oxytetracycline in carp (*Cyprinus carpio* L.). *Aquaculture*, 19 (1980), 177-189.

Rivas, J. F., Beltran, J. F., Gimeno, O., Frades, J. Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 49 (2001), 1873-1880.

Rodrigo, M. A., Michaud, P. A., Duo, I., Panizza, M., Cerisola, G., Comminellis, C., Oxidation of 4-chlorophenol at boron-doped diamond electrode for wastewater treatment. *Journal of Electrochemical Society*, 148 (2001), 60-64.

Rodriguez, M., Abderrazik, N., Contreras, S., Chamarro, E., Jiménez, J., Esplugas, S., Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions. *Applied Catalysis. B: Environmental*, 37 (2002), 131-137.

Rook, J. J., Formation of haloforms during chlorination of natural waters. *Water Treatment. Exam*, 23 (1974), 234-243.

Rupert, G., Bauer, R., Heisler, G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process. *Journal of Photochemistry Photobiology A*, 73 (1993), 75-78.

Salyers, A. A., Gupta, A., Wang, Y., Human intestinal bacteria as reservoirs for antibiotic resistance genes. *Trends Microbiology*, 12 (2004), 412-316.

Samuelson, O. B., Lunestad, B. T., Husevag, B., Holleland, T., Ervik, A., Residues of oxolinic acid in wild fauna following medication in fish farms. *Disease of Aquatic Organisms*, 12 (1992), 111-119.

Samuelsen, O. B., Lunestad, B.T., Ervik, A., Fjeldes, S., Stability of antibacterial agents in an artificial marine aquaculture sediment studied under laboratory conditions. *Aquaculture*, 126 (1994), 283-290.

Santos, A., Yustos, P., Quintanilla, A., Garcia Ochoa, F., Casas, J. A., Rodriguez, J. J., Evaluation of toxicity upon wet catalytic oxidation of phenol. *Environmental Sciences & Technology*, 38 (2004), 133-138

Santos, A., Yustos, P., Rodriguez, S., Simon, E., Garcia-Ochoa, F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H₂O₂ dosage and temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007), 595-601.

Sanz, J., Lombrana, J. J., De Louis, A. M., Ortueta, M., Varona, F., Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, 1 (2003), 45-50.

Saravia, F., Frimmel, F. H., Role of NOM in the performance of adsorption-membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224 (2008), 168-171.

Sarria Muñoz, V. M. Coupled Advanced oxidation and biological processes for wastewater treatment. Thèse N° 2785 (2003), Ecole polytechnique Fédérale de Lausanne.

Sauleda, R., Brillas, E., Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation with Fe²⁺ and UVA light. *Applied Catalysis B: Environmental*, 29 (2001), 135-145.

Saye, J. D., Ogunseitan, O. A., Sayler, G. S., Miller, R. V., Transduction of linked chromosomal genes between *pseudomonas aeruginosa* strains during incubation in situ a freshwater habitat. *Applied and Environmental Microbiology*, 56 (1990), 140-145.

Schwaiger, J., Feling, H., Mallow, U., Wintermayr, H., Negele, R. D., Toxic effects on the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: part1: histopathological alterations and bioaccumulation in rainbow trout. *Aquatic Toxicology*, 68 (2004), 141-150.

Schwartzbrod, J., Block, J. C., Collomb, J., Surface water *Salmonellae*: serotypes and antibiotic resistance. *Arch Roum Pathol Exp Microbiol*, 42 (1983), 179-189.

Scott, M. A., Hickey, W. J., Harris, R. F., Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification. *Environmental Sciences & Technology*, 29 (1995), 2083-2089.

Sedlak, D. L., Andren, A. W., Oxidation of chlorobenzene with Fenton's reagent. *Environmental Sciences & Technology*, 25 (1991), 777-782.

Selvaratnam, S., Kunberger, J. D., Increased frequency of drug-resistant bacteria and fecal coliforms in an Indiana Creek adjacent to farmland amended with treated sludge. *Canadian Journal of Microbiology*, 50 (2004), 653-656.

Sirès, I., Oturan, N., Oturan, M. A., Rodriguez, R. M., Garrido, J. A., Brillas, E., Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban. *Electrochimica Acta*, 52 (2007a), 5493-5503.

Sirès, I., Garrido, A. J., Rodriguez, R. M., Brillas, E., Oturan, N., Oturan, M. A., Catalytic behavior of the Fe^{3+}/Fe^{2+} system in the electro-Fenton degradation of the antimicrobial chlorophene. *Applied Catalysis B: Environmental*, 72 (2007b), 382-394.

Smith, K. E., Besser, J. M., Hedberg, C. W., Leano, F. T., Bender, J. B., Wicklund J. H., Quinolone-resistant campylobacter jejuni infections in Minnesota, 1992-1998. *New England Journal of Medicine*, 340 (1999), 1525-1532.

Snyder, S. A., Adham, S., Redding, A. M., Cannon, F. S., DeCarolis, J., Oppenheimer, J., Wert, A. M., Yoon, Y., Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202 (2007), 156-181.

Sørum, H., Farming of atlantic salmon- an experience from Norway. *Acta Veterinaria Scandinavica*, 93 (2000), 129-134.

Sørum, H., Antimicrobial drug resistance in fish pathogens. In *Antimicrobial resistance in Bacteria of animal origin*, Aarestrup F. M (ed), Washington DC, USA. American Society for Microbiology Press, 2006, pp213-238

Sørum, H., L'Abée-Lund, T. M., Antibiotic resistance in food-related bacteria – a result of interfering with the global web of bacterial genetics. *International Journal of Food Microbiology*, 78 (2002), 43-56.

Sprehe, M., Geiben, S. U., Vogelpohl, A., Treat of AOX-containing wastewater from hospital-Degradation of iodized X-ray contrast medium. *Korrespondenz Abwasser*, 46 (1999), 548-558.

Staelin, J., Hoigné, J., Decomposition of ozone in water, rate of inhibition by hydroxide ions and hydrogen peroxide, *Environmental Sciences & Technology*, 16 (1982), 676-681.

Stucki, S., Kötz, R., Carcer, B., Suter, W., Electrochemical waste water treatment using high overvoltage anodes. Part II: Anode performance and application. *Journal of Applied Electrochemistry*, 21 (1991), 99-104.

Stylidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Pathways of solar light-induced photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 40 (2003), 271-286.

Stylidi, M., Kondarides, D. I., Verykios, X. E., Visible light-induced photocatalytic degradation of Acid Orange 7 in aqueous TiO₂ suspensions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 47 (2004), 189-201.

Suarez, S., Lema, J. M., Omil, F., Pre-treatment of hospital wastewater by coagulation-flocculation and flotation. *Bioresource Technology.*, 100 (2009), 2138-2146.

Sun, J. H., Sun, S. P., Fan, M. H., Guo, H. Q., Qiau, L. P., Sun, R. X., A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process. *Journal of Hazardous Materials*, 148 (2007), 172-177.

Sun, Y., Piganatello, J. J., Photochemical reactions involved in the total mineralization of 2, 4-D by Fe³⁺/H₂O₂/UV. *Environmental Sciences & Technology.*, 27 (1993), 304-310.

Sun, Y., Piganatello, J. J., Evidence for a surface dual hole radical mechanism in the TiO₂ photocatalytic oxidation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid. *Environmental Sciences & Technology*, 29 (1995), 2065-2072.

Tahar, N. B., Savall, A., Electrochemical degradation of phenol in aqueous solution on bismuth doped lead dioxide: a comparison of the activities of various electrode formulations. *Journal Applied Electrochemistry*, 29 (1999), 277-283.

Tanaka, K., Abe, K., Sheng, C. Y., Hisanaga, T. Photocatalytic wastewater treatment combined with ozone pretreatment. *Environmental Sciences & Technology*. 26 (1992), 2534-2536.

Thiele-Bruhn, S., Pharmaceutical antibiotic compounds in soils – a review. *Journal of Plant Nutrition & Soil Science*, 166 (2003), 145-167.

Togola, A., Budzinski, H., Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177 (2008), 150-158.

Tomat, R., Vecchi, A., Electrocatlytic oxidation of toluene promoted by [•]OH radicals. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1 (1971), 185-188.

Tomiyasu, H., Fukutomi, H., Gordon, G., Kinetics and mechanism of ozone decomposition in basic aqueous solution. *Inorganic Chemistry*. 24 (1985), 2962-2966.

Trabelsi, S., Oturan, N., Bellakhal, N., Oturan, M. A., Electrochemical oxidation of phtalic anhydride in aqueous medium by Electro-Fenton process. *Journal of Environmental Engineering & Management*, 19 (2009), 291-297.

Trovò, A. G., Nogueira, R. F. P, Agüera, A., Sirtori, C., Fernandez-Abla, A. R., Photodegradation of sulfamethoxazole in various aqueous media: persistence, toxicity and photoproducts assessment. *Chemosphere*, 77 (2009a), 1292-1298.

Trovò, A. G., Nogueira, R. F. P, Agüera, A., Fernandez-Abla, A. R., Sirtori, C., Malato, S., Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. *Chemical and toxicological evaluation. Water Research*, 43 (2009b), 3922-3931.

Van den Bogaard, A, E., Jensen, L. B., Stobberingh, E.E., Vancomycin-resistant enterococci in turkeys and farmers. *New England Journal of Medicine*, 337 (1997), 1558-1559.

Venkatadri, R., Peters, R.W., Chemical oxidation technologies: Ultraviolet light/hydrogen peroxide, Fenton's reagent, and titanium dioxide-assisted photocatalysis ». *Waste Hazardous Materials*, 10 (1993), 107-131.

Verma, B., Headley, J. V., Robarts, R. D., Behaviour and fate of tetracycline in river and wetland waters on the Canadian northern Great Plains. *Journal of Environmental Sciences & Health*, 42 (2007), 109-117.

Vivens, Q. Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides. Thèse de Doctorat. Université Louis Pasteur de Strasbourg. 2002.

Vinodgobal, K., Peller, J., Hydroxyl radical-mediated advanced oxidation processes for textile dyes: a comparison of the radiolytic and sonolytic degradation of the monoazo dye Acid Orange 7. *Research on Chemical Intermediates*, 29 (2003), 307-316.

Vitt, J. E., Johnson, D. C., The importance of anodic discharge of H₂O in anodic oxygen-transfer reactions. *Journal of the Electrochemical Society*, 139 (1992), 774-778.

Vollhardt, K. P. C., Schore, N., *Traité de chimie organique*, 2^e Ed, Bruxelles : DeBoeck Université, 1995.

Von Gunten, U., Ozonation of drinking water: Part I. Oxidation kinetics and product formation. *Water Research*, 37 (2003), 1443-1467.

Walling, C., Kato, S., The oxidation of alcohols by Fenton's reagent. The effect of copper ion. *Journal of the American Chemical Society*, 93 (1971), 4275-4281.

Wammer, K. H., Lapara, T. M., Mcneill, K., Arnoldo, W. A., Swackhamer, D. L., Changes in antibacterial activity of triclosan and sulfa drugs due to photochemical transformations. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 25 (2006), 1480-1486.

Wan, B. H., Wong, K. M., Mok, C. Y., Comparative study on the quantum yield of direct photolysis of organophosphorus pesticides in aqueous solution. *Journal of Agricultural & Food Chemistry*, 42 (1994), 2625-2630.

Wang, A., Qu, J., Ru, J., Liu, H., Ge, J., Mineralisation of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, 65 (2005), 227-233.

Wang, J., Hou, T., Xu, X., Aqueous solubility prediction based on weighted atom type counts and solvent accessible surface areas. *Journal of Chemical Information & Modeling*, 49 (2009), 571-581.

Watkinson, A.J., Murby, E.J., Costanzo, S.D., Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 18 (2007), 4164-4176.

Weigel, S., Kuhlmann, J. Huhnerfuss, H., Drugs and personal care products as ubiquitous pollutants: Occurrence and distribution of clofibric acid, caffeine and DEET in the North Sea. *The Science of the Total Environment*, 295 (2002), 131-141.

Wen S., Zhao J., Sheng G., Fu J., Peng P., Photocatalytic reactions of phenanthrene at TiO₂/water interfaces. *Chemosphere*, 46 (2002), 871-877.

Wojnárovits, L., Takács, E., Irradiation treatment of azo dye containing wastewater: An overview. *Radiation Physics and Chemistry*, 77 (2008), 255-244.

Xing, Z. P., Sun, D. Z., Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168 (2009), 1264-1268.

Yala, D., Merad, A. S., Mohamedi, D., Ouar Korich, M.N., Classification et mode d'action des antibiotiques. *Médecine du Maghreb*, 2001, n°91.

Zazo, J. A., Casas, J. A., Molina, C. B., Quintanilla, A., Rodriguez, J. J., Evaluation of ecotoxicity upon Fenton's oxidation of phenol in water. *Environmental science & technology*, 41 (2007), 7164-70170.

Zepp, R. G., Faust, B. C., Hoigné, J., Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron(II) with hydrogen peroxide: The photo-Fenton reaction. *Environmental Sciences & Technology*, 26 (1992), 313-319.

Zuccato, E., Calamari, D., Natangelo, M., Fanelli, R., Presence of therapeutic drugs in the environment. *The Lancet*, 355(2000), 1789-1790.

Annexe

MÉTHODE DE MESURE DE LA BIOLUMINESCENCE :

La toxicité potentielle de SMX et de ses intermédiaires a été déterminée au cours de traitement par le procédé électro-Fenton à l'aide de système BERTHOLD Autolumat Plus LB 953, selon le procédé international (OIN 11348-3). Ce test est basé sur la mesure de la bioluminescence des bactéries marines *Vibrio fischeri* (LUMISTox LCK-487, fournies par Hach Lange France SAS) exposés aux échantillons. Deux valeurs de l'inhibition de la luminescence (%) ont été calculées après 5 et 15 min de temps d'exposition aux échantillons à 15 °C.

A - Etape 1 :

- Prélèvement des échantillons (V = 3 mL)
- Ajustement de pH des échantillons à 6.5 suivis par une filtration avec une filtre RC 0.2 µm afin d'enlever le précipité de Fe³⁺.

B- Etape 2 :

- dégelation d'un tube de bactérie LCK-487 pendant 10 min dans un bécher content l'eau de robinet.
- On ajoute 0.5 mL de la solution de réactivation (fournie par Hach Lange) sur les bactéries dégelées. On laisse à 15°C pendant 15 min.
- Après 15 min on addition encore 4.5 mL de la solution de réactivation. Ainsi on a 5 mL de la solution «bactéries».
- On prend une partie de la solution «bactéries» et on la met dans le PRE-COOL de Microtox entre 3 à 5°C.

C- Etape 3 :

- On prépare les tubes B (B1 à B10) de l'incubateur, en mettant d'abord 100 µL de NaCl 22% (solution préparée au laboratoire : 78 g d'eau + 22 g NaCl) par la suite 1 mL des échantillons (préparés dans l'étape 1) dans chaque tube.

- On prépare les tubes A (A1 à A10) de l'incubateur, on ajoute 100 µL de la solution «bactéries» (la solution de l'étape 2 gardée dans le PRE-COOL) dans chaque tubes. On laisse 15 min à 15°C.

D- Etape 4 :

- Après le 15 min, on lit la luminescence des bactéries seules de tubes A.

E- Etape 5 :

- Après lecture de la luminescence des bactéries seules, on récupère les tubes A et on met : 900 µL de B1 (BLANC) dans A1 (Le BLANC est le milieu de travail, dans le cas d'électro-Fenton un BLANC est une solution de l'eau ultra pure contient : 0.2 mM Fe²⁺ + 50 mM Na₂SO₄)

900 µL de B2 (BLANC) dans A2

900 µL de B3 dans A3

900 µL de B3 dans A3

900 µL de B4 dans A4

900 µL de B5 dans A5

Etc.

- On mesure la luminescence à 5 et 15 min :

$$\text{Inhibition (\%)} = \frac{I_0 - \frac{I}{R}}{I_0} \times 100$$

où I_0 représente la bioluminescence initiale des bactéries (sans échantillon), I représente la bioluminescence des bactéries après un temps t d'incubation dans le système après exposition aux échantillons et $R = \frac{RLU_{\text{blanc}}(t \text{ min})}{RLU_{\text{bactérie}}}$.