République Algérienne Démocratique et Populaire
الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Université Dr Yahia Fares - Médéa
جامعة الدكتور يحي فارس المدية
Faculté des Sciences et de la Technologie
كلية العلوم والتكنولوجيا

Mémoire

De fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master en génie des procédés

Option : Pollution chimique et gestion environnementale

Thème

Présenté par : **MOULAI MOSTEFA Asmaa**
SLIMANI Khatima

Encadrée par : **KERMET SAID Hadjira**

Année universitaire 2013/2014

DÉDICACES

Avec un énorme plaisir, un cœur ouvert et une immense joie, que je dédie mon travail à mes très chers, respectueux et magnifiques parents :

« Mon très cher père → l'exemple d'honnêteté, toujours présent dans mon cœur et mon esprit ».

« Ma très chère mère → symbole de tendresse et d'amour, pour m'encourager et m'accompagner dans tout mon chemin».

A mon mari : Redha de m'avoir soutenu pendant toute cette épreuve, et pour son amour.

A mon fils Mohamed Rayane : ma joie.

A mes sœurs : Sara (Samir), Hanane et Radjaa.

A mon adorable frère Mohamed Adnane.

A mes beaux-parents : Bachir et Meriem.

A mes beaux-frères : Bilal (Farida), Ghazi (Meriem), Mohamed (Hadjer) et Youcef (Amina).

A mes belles sœurs : Samia (AEK), Nassima (AEZ).

A Mon binôme Khatima.

A mes chères amies : Amina (Med), Nawel, Zola, Mezzoura, Safia, Djamila, Aïcha.

A toute personnes qui m'ont encouragé ou aidé tout au long de mes études.

Asmaa

DÉDICACES

A la fin de ma formation, je tiens à dédier ce modeste travail :

Aux prunelles de mes yeux : Mes chers parents.

A mes chers frères et mes chères sœurs.

A toute la famille Slimani et Guemana.

A ma promotrice Melle Kermet said Hadjira.

A mon binôme Moulai Mostefa Asma.

A mes chères amies Khadidja, Soumia, Fatima, Nawel, Amel(Nassim), Zineb.

A tous mes collègues surtout de la classe Environnement,

et à tous mes collègues de ma promotion.

A tous ceux et celles que j'aime.

Khatima

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous tenons à remercier ALLAH miséricordieux qui nous a donné la volonté, la force et la patience à achever ce travail.

Nos remerciements à nos parents, pour leurs soutiens et leurs encouragements pendant toute la vie et qui continueront à nous aider dans tous les projets de l'avenir. Ainsi que tous les membres de nos familles qui ont participés de près ou de loin à nous encourager et nous aider dans notre projet.

Nous remercions très sincèrement notre promotrice, M^elle ***KERMET SAID Hadjira****, pour son dévouement, ses conseils et ses critiques tout au long de l'élaboration de ce mémoire.*

Pr. ***MOULAI MOSTEFA Nadji*** *pour ses orientations précieuses, sa compréhension et sagèsse.*

Nous remercions sincèrement tous les enseignants de l'université de Dr. Yahia Fares et spécialement les enseignants du département de Génie des procédés et environnement qui ont participés à notre formation.

Nous remercions aussi tous les membres de jury qui nous ont fait l'honneur d'examiner notre travail.

Nous adressons les plus chaleureux remerciements et toute gratitude à toutes nos amies d'Environnement.

Enfin, nous remercions tous ceux qui ont contribué de prés ou de loin, à la réalisation de ce modeste travail.

ملخص

تهدف هذه الدراسة إلى التحقق من فعالية المزاوجة بين عملية الأكسدة المتقدمة (الالكتروفنتون) والتخثير الكهربائي في تفكك مضاد للالتهابات (الأسبرين) .لتحقيق هذا الهدف، تم إجراء سلسلة من التجارب في مفاعل كهر وكيميائي غير تدفقي باستعمال أقطاب من الحديد مع إضافة بيروكسيد الهيدروجين. وقد أظهرت النتائج المحصل عليها أن مع درجة حموضة تساوي 5، كثافة تيار تساوي 40 ملي أمبير/سم^2، تركيز بيروكسيد الهيدروجين يساوي 1100 مغ /ل، تركيز أسبرين يساوي 100مغ /ل ووقت تفاعل يساوي 110 د تحصلنا على معدل تفكيك جيد جدا (99.23٪).

كلمات مفاتيح: أسبرين، الأكسدة المتقدمة، الإلكتروفنتون، التخثير الكهربائي، بيرو كسيد الهيدروجين.

Résumé

Cette étude a pour objectif d'étudier l'efficacité du couplage d'un procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) à l'électrocoagulation dans la dégradation d'un anti-inflammatoire (aspirine). Pour aboutir à cet objectif, une série d'essais a été réalisé dans un réacteur électrochimique fonctionnant en batch en utilisant des électrodes en fer avec l'ajout du peroxyde d'hydrogène. Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH égale à 5, une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, une concentration du peroxyde d'hydrogène égale à 1100 mg/l, une concentration d'aspirine de 100 mg/l et un temps de dégradation de 110 min, nous avons eu de très bons taux de dégradation (99.23%).

Mots clés : Aspirine, Oxydation avancée, électro-fenton, électrocoagulation, peroxyde d'hydrogène.

Abstract

The aim of this study is to investigate the efficiency of coupling an advanced oxidation process (Electro-Fenton) with electro-coagulation in degradation of anti-inflammatory drug (aspirin). To achieve this objective, a range of tests was carried out in an electrochemical reactor operating in batch using iron electrodes with the addition of hydrogen peroxide. the results have shown that with a pH of 5, a current density equal to 40 mA/cm^2, a hydrogen peroxide concentration = 1100 mg / l, a concentration of aspirin of 100 mg / l and a processing time of 110 min, we had a very good degradation rate (99.23%).

Keywords: Aspirin, advanced oxidation, electro-Fenton, electrocoagulation, hydrogen peroxide.

pages

Remerciements et dédicaces

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale : …….. 01

Chapitre I : Les substances pharmaceutiques 03

I.1. Introduction : ……... 03

I.2. Définitions des substances pharmaceutiques : ……. 03

I.3. Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement …….. 03

I.3.1. Présence des médicaments dans l'environnement : 03

I.3.2. Présence dans les stations d'épurations : …….…….. 06

I.3.3. Présence dans l'eau potable : …….…… 06

I.4. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement : …….…….. 06

I.5. Impacts environnementaux : ……..…….. 07

I.6. Les anti-inflammatoires : ……..……... 08

I.6.1. Définitions : ……..……. 08

Chapitre II : Procédés de traitement des effluents pharmaceutiques 09

II.1. Introduction : ……..…… 09

II.2. Méthodes physiques : ……..……... 09

II.2.1. Adsorption sur charbon active et autres matériaux : ……..….. 09

II.2.2. Filtration sur membranes : ……...……. 09

II.2.3. Méthodes physico-chimiques coagulation / floculation : ……..…….. 10

II.3. Méthodes chimiques : ……..……... 10

II.4. Méthodes biologiques : …….…… 10

II.4.1. Traitement aérobie : ……..…… 11

II.4.2. Traitements anaérobies : ……..……. 12

II.5. Méthode électrochimique : ……..….. 12

II.5.1. Electrocoagulation : ……..…… 12

II.5.2. Electro flottation : ……..... 14

II.6. Procédés d'oxydation : ……..….. 14

II.6.1. Procédé d'oxydation utilisant H_2O_2 : ……..... 15

II.6.2. Procédé d'oxydation utilisant l'ozone : ……..... 15

II.7. Les procédés d'oxydations avancées (POA) : ……..…….. 16

II.7.1. Définition et principe des POA : ……..……..…….. 16

II.7.2. Les radicaux hydroxyle : ……..…… 17

II.7.3. Procédés régénérant des radicaux $OH^{\bullet}$: ……..……..... 18

II.7.3.1. Procédés photochimique homogènes : ……..…….……...…….. 19

a. Photolyse H_2O_2/UV : ……..…… 19

b. Procédé O_3/UV : ……..… 20

c. Photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV) : ……...…..... 20

d. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) : …….…….... 21

❖ Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton : …… 23

e. Procédés électro -Fenton : ……..……. 23

* Electrochimie directe: Oxydation anodique ……. 23

* Electrochimie indirecte: électro-Fenton ……...……..… 24

f. Procédés Photo-Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2/UV) : …….. 26

II.7.3.2. Procédés photochimiques hétérogène : ……... 28

II.7.3.3. La photocatalyse hétérogène TiO_2 : ……... 28

Chapitre III : Etude expérimentale 29

III.1. Introduction : ……..…… 29

III.2. Matériels, produits et méthodes : …….. 29

III.2.1. Produits utilisés : ……..…… 29

- *Aspirine (acide acétylsalicylique)* : 29
- *Etymologie* : …… 29
- *Propriétés pharmacologiques* : ……..…… 30
- *Mode d'action de l'acide acétylsalicylique ou aspirine* : …….. 31
- *Produits chimiques* : …… 32

III.2.2. Dispositif expérimental : ……. 33

III.2.3. Protocol expérimental : ……... 34

III.2.4. Technique analytique et mode opératoire : ……. 35

- Spectrophotométrie : ……...…… 35
- Procédure : …….. 36
  a) Préparation des solutions standard du Fe-Salicylate : ……... 36
  b) Analyse d'aspirine commerciale ASA : …… 37
- Analyse du comprimé d'aspirine : …….. 40

III.2.5. Effet des paramètres opérationnels sur le taux de dégradation : …… 41

III.2.5.1. Effet du pH initial : …… 41

III.2.5.2. Effet de la densité de courant : …….. 41

III.2.5.3. Effet de la concentration de H_2O_2 : …….. 41

III.2.5.4. Effet du temps de traitement : …… 41

III.2.5.5. Effet de la concentration initiale de l'aspirine : ……. 42

III.3. Résultats et discussion : …… 42

III.3.1. Effet du pH initial : ……..…… 42

III.3.2. Effet de la densité de courant : …….. 45

III.3.3. Effet de la concentration de H_2O_2 : …….. 47

III.3.5. Effet de la concentration initiale de l'aspirine : ……. 49

III.3.4. Effet du temps d'électrolyse : ……...…… 50

III.4. Conclusion : ……... 50

Conclusion générale : ……. 51

Références bibliographiques : …….. 52

Liste des figures

Pages

Chapitre I :

Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique ……...…… 05

Chapitre II :

Figure II.1 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif ……..... 09

Figure II.2 : Traitement biologique avec apport artificiel d'oxygène par diffusion de microbulles ……...… 11

Figure II.3 : Schéma du principe de l'électrocoagulation ……... 12

Figure II.4 : Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$ ……. 18

Figure II.5 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ …….. 19

Figure II.6 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux Hydroxyles par le procédé électro-Fenton …….…… 25

Chapitre III :

Figure III.1 : Cristaux d'acide acétylsalicylique ……..... 30

Figure III.2 : Formule chimique de l'Aspirine ……... 30

Figure III.3 : Synthèse de l'aspirine ……... 31

Figure III.4 : Dispositif utilisé pour le procédé de traitement ……..... 33

Figure III.5 : Filtration de l'effluent ……... 34

Figure III.6 : Spectrophotomètre UV-Visible ……...…. 36

Figure III.7 : Les solutions standards du Fe-Salicylate …….. 36

Figure III.8 : Pesé d'un comprimé d'aspirine ……..... 37

Figure III.9 : (a) Dissolution d'un comprimé d'aspirine, (b) : stock ASA inconnu …... 37

Figure III.10 : Stock ASA inconnu …… 38

Figure III.11 : Absorbances des solutions préparées …….. 39

Figure III. 12 : La courbe d'étalonnage de L'acide acétylsalcylique à λ max = 530 nm. 40

Figure III.13 : Effet du pH initial sur les taux d'élimination …….…. 43

Figure III.14 : Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination L'aspirine ….. 47

Figure III.15 : Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination (%) ……... 48

Figure III.16 : Effet de la concentration initial de l'aspirine sur les taux de dégradation (%) ……..….. 49

Figure III.17 : Effet du temps d'électrolyse sur les taux de dégradation (%) ……... 51

Liste des tableaux

Chapitre I:

Tableau I.1 : Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement …… 04

Chapitre II :

Tableau II.1 : Principales réactions du fer dans le procédé Fenton …….. 22

Chapitre III :

Tableau III.1 : Absorbance à 530 nm en fonction de la concentration de L'acide acétylsalicylique ……. 40

Tableau III.2 : Effet du pH initial de milieu sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine. 42

Tableau III.3 : Effet de la densité de courant sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine.46

Tableau III.4 : Effet de la concentration initial de H_2O_2 sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine ……. 47

Tableau III.5 : Effet de la concentration initial de l'aspirine sur les taux de dégradation (%).... 49

Tableau III.6 : Effet du temps d'électrolyse sur les taux de dégradation (%) ….…… 50

Liste des abréviations

A	Absorbance
Abs	Absorbance
A_λ	Absorbance de la solution à la longueur d'onde
AINS	anti-inflammatoires non-stéroïdiens
ASA	Acide acétylsalicylique
C	concentration à l'équilibre en g/l.
C_0	concentration initiale en g/l.
COX	Cyclooxygénases
DCO	Demande chimique en oxygène
EC	Electrocoagulation
GC	Gas chromatography
ε_λ	Coefficient d'extinction molaire ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$)
I	Intensité de la lumière transmise
Io	Intensité initiale de la lumière traverse
K	Coefficient d'absorption
LC	Liquid chromatography
MS	Mass spectrometry
pH	Potentiel d'hydrogène
POA	Procédés d'oxydation avancée
STEP	Stations d'épuration
T	taux d'élimination %.
TXA2	Thromboxane A2
UV	Ultra violet

INTRODUCTION GENERALE

On entend par médicament, toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leurs fonctions organiques (Ben azzouza . R et Hamdane. R , 1976)

La question de la présence de substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques devient une problématique de plus en plus importante. En effet, l'introduction dans les écosystèmes de substances créées pour être biologiquement actives pose la question de leurs potentiels impacts écotoxicologiques. En effet, grâce à l'amélioration des techniques analytiques, les études menées au cours des dix dernières années ont montré la présence de ces micropolluants dans les milieux aquatiques, y compris, dans certains cas, dans les eaux de boisson.

La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques. Ces méthodes conventionnelles ont eu un succès limité pour le traitement des eaux usées pharmaceutique et commencent à s'avérer insuffisantes pour un traitement simple et efficace et nécessitant une consommation minimale en réactifs (Guettaia D, 2010)

Par conséquent, d'autres technologies de traitement ont été explorées en vue de trouver des techniques de traitement appropriés pour réduire davantage les concentrations de produits pharmaceutiques. Ces technologies comprennent la séparation membranaire, l'adsorption sur charbon actif, la chloration, le traitement électrochimique (par électrocoagulation, électro-flottation ... etc).

Les progrès les plus récents dans le traitement de l'eau ont été faits dans l'oxydation des composés organiques «biologiquement récalcitrants». Ces méthodes reposent sur la formation d'entités chimiques très réactives qui vont décomposer les molécules les plus récalcitrantes en molécules biologiquement dégradables ou en composés minéraux tels que CO2 et H_2O : ce sont les Procédés d'Oxydation Avancés (POA).

Les (POA) qui utilisent comme agent oxydant les radicaux $OH^{\bullet}$, permettent la dégradation et/ou la minéralisation en milieu aqueux des molécules organiques indésirables pour l'environnement et en particulier pour l'être humain.

Parmi les techniques de traitement des eaux et leurs rejets, nous axons sur la combinaison de deux procédés : l'électrocoagulation et le procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) via leur significative dégradation des composés organiques dans l'eau et micropolluants souvent connus par leur redoutable toxicité et leur résistance à la biodégradabilité.

L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée électrochimique (électro-fenton) couplé à l'électrocoagulation sur la dégradation des polluants pharmaceutiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur l'oxydation de l'aspirine en solution aqueuse. Cet anti-inflammatoire a été choisi à cause de leurs fortes utilisations à l'échelle mondiale et leurs impacts environnementaux.

Ce travail est structuré en deux grandes parties suivant une introduction générale.

- ✓ La première partie est consacrée à une étude bibliographique basée sur la définition des effluents pharmaceutiques et leurs impacts sur l'environnement en prenant comme exemple de produits pharmaceutiques les anti-inflammatoires et en citant les différentes méthodes et technologies de traitement avec leurs avantages et inconvénients.
- ✓ La deuxième partie est l'étude expérimentale, dans cette partie nous avons utilisé une méthode de traitement d'oxydation avancée "électro-fenton" couplé à l'électrocoagulation dans le but est de dégrader un anti-inflammatoire (l'aspirine). Pour cela nous avons essayé d'optimiser les paramètres influençant le procédé de traitement. Ces paramètres incluent, le pH, la densité de courant, la concentration de H_2O_2, le temps de traitement, et la concentration initiale d'anti-inflammatoire.
- ✓ Nous finissons par une conclusion générale qui regroupe les résultats obtenus et quelques perspectives.

I.1. Introduction :

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Leur importante utilisation est à l'origine d'une contamination généralisée des milieux aquatiques par un large spectre de molécules. Elles peuvent être considérées comme des polluants persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques. Par ailleurs, bien que le risque réel pour l'homme et l'environnement demeure difficile à caractériser, des études montrent que certaines d'entre elles peuvent avoir des effets néfastes sur les écosystèmes.

I.2. Définitions des substances pharmaceutiques :

Les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic. Elles sont classées selon:

- L'effet pour lequel elles sont conçues (antibiotiques, analgésiques…),
- Leur structure chimique (parmi les antibiotiques : quinolones, céphalosporine…), et
- Leur mode d'action (anti-métabolites ou agents alkylants) (**Roig, 2008**).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques (**Académie nationale de pharmacie, 2008**). Elles sont généralement considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de « micropolluants » car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nanogramme ou du microgramme par litre (**Roig, 2008**).

I.3. Problématique liée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement :

I.3.1. Présence des médicaments dans l'environnement :

Les premiers rapports sur les produits pharmaceutiques dans les eaux résiduaires et dans les eaux de surface ont été publies aux Etats-Unis dans les années 70. Dans un premier temps les produits pharmaceutiques vus comme des contaminants de l'environnement n'ont pas reçus beaucoup d'attention jusqu'a ce que, le lien a été fait entre le pharmaceutique ethynylestradiol et ses effets sur les poissons **(Kim et al., 2007).**

Depuis, une attention scientifique a été particulièrement dédiée à la présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement. Ceci a abouti à un nombre croissant de détection de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines, l'eau potable et l'eau de mer (**Gros et al., 2006).**

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectes jusqu'au µg/L dans diverses matrices environnementales **(Heberer, 2002 ; Gros et al., 2006),** incluant une grande variété de composes : hormones, régulateurs de lipides, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc.

Le tableau I.1 regroupe quelques composes parmi ceux le plus souvent retrouvés dans l'environnement.

Tableau I.1. Composés pharmaceutiques les plus fréquents dans l'environnement (**Hernando et al., 2006)**

Groupe	**Produit Pharmaceutique**
Antibiotiques	Oflaxacin, Chlortetracycline, Oxytetracycline, Streptomycin, Flumequine, Ciprofloxacin, Trometoprim, Lincomycin, Penicillin, Lincomycin, Amoxycillin, Spiramycin. Azithromycin, Clarithromycin, Erythromycin, N4-Acetyl-Sulfamethoxazole, Sulfamethoxazole, Roxithromycin, Sulfamethazin.
Antidépressifs	Mianserin
Tranquillisants	Diazepam
Antiépileptiques	Carbamazepine
Anti-inflammatoires/ Analgésiques	Acide Acetylsalicylique (Aspirin), Diclofenac, Ibuprofène, Acétaminophène, Métamizol, Codéine, Indométacine, Naproxen, Phénazone, Fenoprofen, Paracetamol
Agents de contraste	Diatrizoate, Iohexol, Iomeprol, Iopanidol, Iopromide, Acide Iothalamine, Acide Ioxithalamine.
Estrogènes et Hormones	17-β-estradiol, 17-α-ethinylestradiol, Diethylstilbestrol, Estrone, Diethylstilbestrol acetate
Beta-Bloquants	Metoprolol, Propanolol, Nadolol, Atenolol, Sotalol, Betaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, Ifosfamide
Diurétiques	Furosemide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide Clofibrique, Fénofibrate, Gemfibrozil

Des efforts considérables ont été accomplis dans la mise au point de techniques d'analyse pour la détermination des produits pharmaceutiques dans des matrices complexes (y

compris les eaux usées et les boues) et dans l'évaluation de leur devenir dans l'environnement (sorption, biodégradabilité). Actuellement, les techniques les plus couramment utilisées pour la détermination des produits pharmaceutiques dans l'environnement sont : GC-MS et LC-MS ou LC - MS-MS (**Nikolaou et al., 2007**). Malgré ces efforts, cette tache analytique continue à être un composant limitant lors des études sur le devenir des micropolluants dans l'environnement. La difficulté réside dans la complexité de la matrice (ex : eaux résiduaire), la grande diversité des molécules, ainsi que les faibles concentrations auxquelles ces molécules sont retrouvées.

La figure I.1 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composes sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet (**Heberer, 2002**).

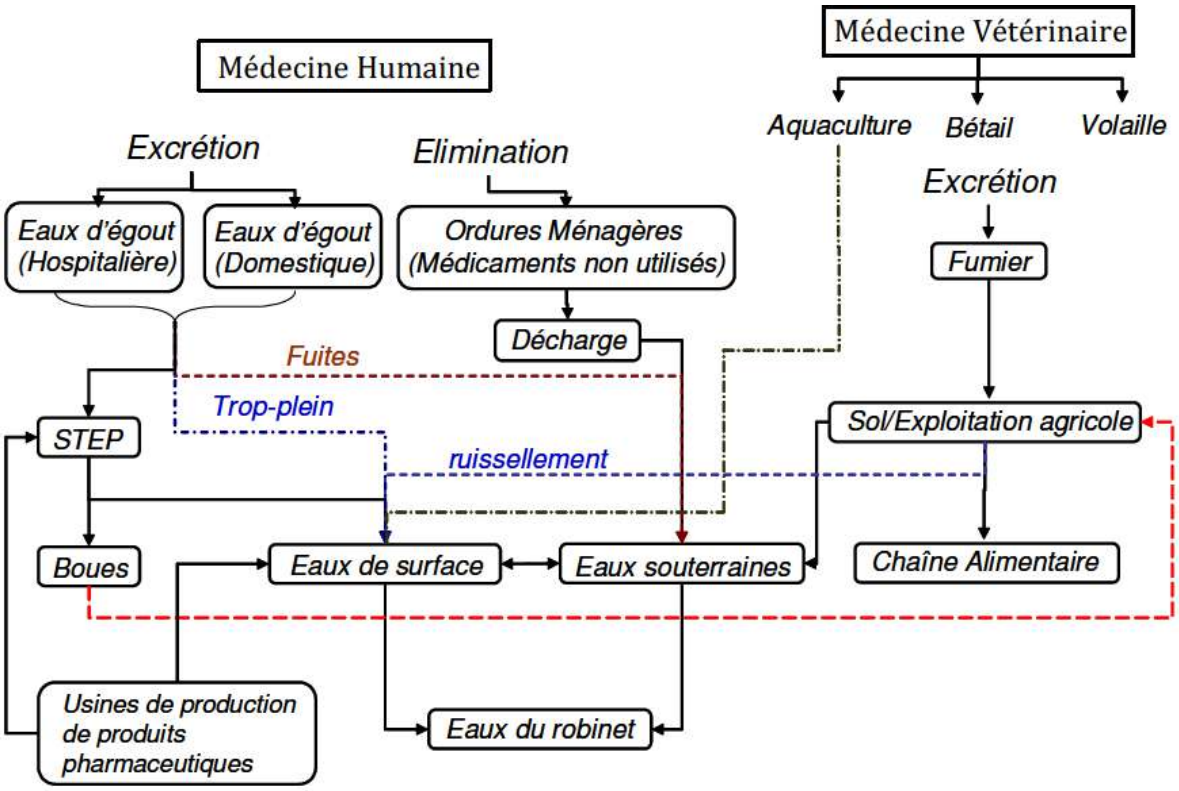


Figure I.1 : Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique d'après Heberer (2002).

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques.

Le taux d'excrétion de médicaments partiellement métabolises varie avec la constitution physique des patients, la posologie et le mode d'administration (**Kummerer et al., 1997**). De manière générale, leur élimination est essentiellement rénale : 60% de la dose

administrée en 24 heures se retrouve dans les urines sous forme de métabolites et 10% sous forme inchangée. Au total 70% de la dose injectée ou ingérée est éliminée par les urines et les fèces (**Heberer 2002**), et se retrouve ainsi dans les effluents hospitaliers, voire domestiques.

Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques, par exemple par hydrolyse et par photolyse. Certains métabolites de l'ibuprofène ont déjà été détectés dans l'environnement : le hydroxy et carboxyibuprofen.

La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure a celle des composes parents .Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérives photochimiques plus toxiques que les composes parents (**Della Greca et al., 2004**).

I.3.2. Présence dans les stations d'épuration :

La majeure partie des produits pharmaceutiques arrivant jusqu'aux stations d'épuration (STEP) provient des eaux résiduaires domestiques ou hospitalières ainsi que des rejets industriels (laboratoires pharmaceutiques). La présence d'une grande variété de substances actives dans l'environnement aquatique, dans les fumiers et dans les sols met en évidence que les composes pharmaceutiques ne sont pas complètement éliminés dans les stations d'épuration et dans l'environnement **(Kummerer, 2001**). Effectivement, des études dont le terrain est la STEP montrent que plusieurs produits pharmaceutiques n'y sont pas complètement éliminés et sont rejetés sous forme de contaminants dans les eaux réceptrices (**Clara et al., 2005).**

I.3.3. Présence dans l'eau potable :

Même si les procédés de traitement sophistiques sont largement utilises, des produits pharmaceutiques ont été trouves dans l'eau potable. Jones et al. (2002) ont trouve un métabolite du médicament dimethylaminophenazone, le métabolite AMDOPH, a des concentrations autours de 0,9 µg/L dans l'eau potable de Berlin. Cela montre le caractère récalcitrant de certains produits pharmaceutiques a des procédés avances de traitement, ainsi que leur faible taux d'élimination par des procédés moins avances (**Jones et al., 2005**).

I.4. Risques potentiels liés à la présence de produits pharmaceutiques aux concentrations retrouvées dans l'environnement :

Le risque potentiel associe a la présence de produits pharmaceutiques a des faibles concentrations dans des milieux aquatiques est actuellement au cœur des débats. Dans le milieu aquatique, sauf pour les hormones stéroïdiennes, aucune étude in situ permettant d'évaluer objectivement le rôle de la présence des médicaments sur des perturbations d'organismes ou de communautés n'est actuellement disponible, néanmoins, il ne peut être

exclu, sur la base des connaissances actuelles, qu'a long terme la présence continue de molécules pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques et terrestre ne soit source de danger (**Garric et Ferrari, 2005**).

Les composes pharmaceutiques sont déverses de façon continue dans l'environnement et les organismes sont donc exposes a de faibles quantités sur le long terme. Bien que ces substances soient retrouvées dans l'environnement aquatiques a des concentrations très faibles bien au dessous des doses thérapeutiques utilisées, elles apparaissent néanmoins suffisantes pour pouvoir engendrer des effets adverses globaux ou spécifiques a un niveau cellulaire ou moléculaire (perturbation des mécanismes biochimiques, altération du patrimoine génétique..) (**Daughton et Ternes, 1999**).

I.5. Impacts environnementaux :

Les principales questions environnementales soulevées par les activités de l'industrie pharmaceutique concernent essentiellement les rejets dans l'eau, les émissions dans l'air ainsi que la consommation d'énergie.

Parmi celles-ci, l'eau représente la préoccupation première. En effet, pour l'industrie pharmaceutique, l'eau constitue le principal vecteur pour éliminer les impuretés, appliquer la substance organique d'apprêt ainsi que pour générer de la vapeur. A l'exception d'une faible quantité d'eau évaporée pendant le séchage, la majeure partie de l'eau utilisée est rejetée sous forme d'effluents aqueux. Par conséquent, la quantité d'eau évacuée et la charge chimique qu'elle véhicule constituent un problème majeur.

La charge de pollution produite par les activités de l'industrie pharmaceutique est majoritairement imputable aux substances contenues dans la matière première avant qu'elle n'entre dans la phase du processus d'ennoblissement. On retrouve généralement les substances ci-après :

- produits d'encollage.
- produits de préparation.
- impuretés des fibres naturelles et matières associées.

La quantité de produits chimiques et auxiliaires ajoutée en ennoblissement peut s'élever jusqu'à 1 kg par kilogramme d'effluents pharmaceutiques traités, ce qui s'avère être élevé. Il existe un très grand nombre de substances chimiques parmi les produits utilisés pendant le processus, les impacts les plus importants sur l'environnement sont dus aux sels, détergents et aux acides organiques.

Le rejet de ces eaux résiduaires dans l'écosystème source dramatiques de pollution, d'eutrophisation et de perturbation non esthétique dans la vie aquatique et par conséquent

présente un danger potentiel de bioaccumulation qui peut affecter l'homme par transport à travers la chaîne alimentaire (**Bouafia, 2010)**

I.6. Les anti-inflammatoires :

I.6.1. Définitions :

Les anti-inflammatoires sont des médicaments qui peuvent réduire la douleur, l'inflammation et, dans certains cas, la fièvre. Une inflammation est une rougeur, une sensation de chaleur, une enflure et un afflux de sang accru qui se produisent en raison d'une infection, d'une maladie ou d'une blessure. Ils sont utilisés dans plusieurs cas comme :

* l'arthrite
* la grippe
* les maux de tête
* les crampes menstruelles
* l'asthme
* les problèmes cutanés
* la diminution de la fièvre

Il existe deux principaux types d'anti-inflammatoires : les stéroïdiens et les non stéroïdiens.

Les anti-inflammatoires stéroïdiens agissent de façon similaire aux hormones. Ces effets sont plus importants que ceux des anti-inflammatoires non stéroïdiens. Ils sont disponibles sous différentes formes, comme les pilules, les injections, les inhalateurs, les crèmes, les onguents, et les gouttes oculaires. Deux exemples de médicaments stéroïdiens sont la cortisone et la prednisone.

Parmi les anti-inflammatoires non-stéroïdiens (AINS), on trouve l'aspirine (l'objet de notre étude), l'ibuprofène et le naproxen.

II.1. Introduction :

La dépollution des eaux usées nécessite très souvent une succession d'étapes faisant appel à des traitements physiques, physico-chimiques, chimiques et biologiques. En dehors de plus gros déchets présents dans les eaux usées, l'épuration doit permettre au minimum, d'éliminer la majeure partie de la pollution carbonée.

Selon le degré d'élimination de la pollution et les procédés mis en œuvre, différents procédés de traitement sont utilisés.

II.2. Méthodes physiques :

II.2.1. Adsorption sur charbon active et autres matériaux :

L'adsorption définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des ions ou des molécules de façon plus ou moins réversible.

Les médias utilisés ont une structure poreuse leur procurant une grande surface spécifique (figure II.1). Les éléments indésirables sont alors liés de façon chimique et physique aux pores du média de filtration. Une fois le média saturé, il faut le régénérer, c'est-à-dire lui appliquer des traitements chimiques et/ou physiques et/ou thermiques afin de casser les liaisons formées avec les éléments adsorbés et lui restituer la totalité ou une fraction de sa capacité d'adsorption **(Agence de l'eau, 2014)**.

La régénération du média permet sa réutilisation et réduit ainsi les coûts de fonctionnement (liés au remplacement du matériau).

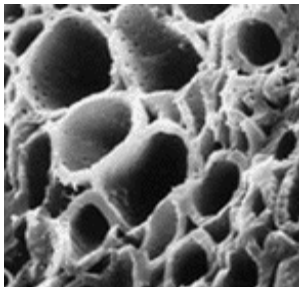


Figure II.1 : Vue au microscope électronique d'un grain de charbon actif

(http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/Racco/racc-biblio-etude-agenceeau-irh-traitementtoxiques.pdf, 2014)

L'utilisation du charbon actif est pour transformer le polluant de la phase fluide vers la surface du solide. Il est considéré comme l'un des adsorbons les plus efficaces, ce mode de traitement reste très limité pour l'élimination de toutes les substances organique du fait de la cherté du charbon actif **(Neamtu et al., 2004)**.

II.2.2. Filtration sur membranes :

La filtration membranaire est de plus en plus utilisée comme procédé de séparation dans de nombreux domaines notamment dans le cycle de l'eau (potabilisation de l'eau, traitement

des effluents, réutilisation de l'eau, adoucissement, dessalement …). La filtration membranaire est basée sur l'application d'une différence de pression qui permet le transfert du solvant à travers une membrane dont la taille des pores assure la rétention de solutés. Ces opérations, classées selon une taille des pores décroissantes, sont : la microfiltration, l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Ce sont des procédés mature technologiquement (une bonne part du développement technologique est déjà réalisé) mais encore en plein développement industriel. A titre d'exemple, dans le domaine de la potabilisation de l'eau, la capacité de production des plus grosses usines est multipliée par dix tous les 5 ans (**Bacchin et al., 2008**).

II.2.3. Méthodes physico-chimiques coagulation / floculation :

Les filières physico-chimiques utilisent des moyens physiques (décantation, flottation, filtres et membranes) et/ou des produits chimiques, notamment des coagulants (Chlorure ferrique, Sulfate d'aluminium…) et des floculant. On les utilise pour certains effluents industriels (toxiques) ou lorsque l'on doit gérer des variations rapides des flux à traiter (cas des stations d'épuration de communes touristiques, ou lorsqu'avec un réseau unitaire on veut faire face à l'arrivée d'eau de pluie) **(http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89puration_des_eaux, 2014)**.

II.3. Méthodes chimiques :

Les traitements par voie physique et physico-chimique transfèrent le polluant de l'effluent à traiter vers un compartiment récepteur qui devra être à son tour, régénéré ou détruit. Les procédés de destruction reposent sur des techniques chimiques basées sur des réactions d'oxydation **(Crini et Badot, 2007)**. Il en existe trois grands types :

1- Les traitements d'oxydation classique (oxydation chimique ou oxydation catalytique),
2- L'oxydation par voie électrochimique (électrolyse),
3- Et les techniques d'oxydation avancée (nouveaux procédés électrochimiques, oxydation photochimique, photolyse ou photo-catalyse), qui sont apparues, ces dernières années.

Les deux réactifs les plus souvent cités pour ce type de traitement sont l'eau oxygéné H_2O_2 et le Chlore. Le peroxyde d'hydrogène est un oxydant fort et son application pour le traitement des polluants organiques et inorganiques est bien établie (**Mehmood et al., 2009**).

II.4. Méthodes biologiques :

Les procédés biologiques sont utilisés pour le traitement secondaire des eaux résiduaires urbaines et industrielles. Dans leur configuration de base, ils sont essentiellement employés pour l'élimination des composés carbonés présents sous forme soluble tels que les sucres, les graisses, les protéines, … etc., pour lesquels les solutions par voie physico-chimique sont souvent peu efficaces, coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre. Ceux-ci sont nocifs pour l'environnement puisque leur dégradation implique la consommation de l'oxygène dissous dans

l'eau nécessaire à la survie des animaux aquatiques. Le but des traitements biologiques est d'éliminer la pollution organique soluble au moyen de micro-organismes, principalement les bactéries.

Les micro-organismes hétérotrophes, qui utilisent la matière organique comme source de carbone et d'énergie, ont une double action :

1- La matière organique est en partie éliminée sous forme gazeuse lors de la minéralisation du carbone avec production de CO_2 dans les procédés aérobies et de biogaz (CO_2 + CH_4) dans les procédés anaérobies,

2- La matière organique est en partie transformée en particules solides constituées de micro-organismes issus de la multiplication bactérienne. Ces particules peuvent être facilement séparées de la phase liquide par des moyens physico-chimiques tels que la décantation par exemple.

Les différents procédés utilisés peuvent être classés en fonction des conditions d'aération et de mise en œuvre des micro-organismes. Ainsi, on distingue :

- les procédés aérobies à cultures libres ou boues activées,
- les procédés aérobies à cultures fixées,
- les procédés anaérobies à cultures libres,
- les procédés anaérobies à cultures fixées.

II.4.1. Traitement aérobie :

Les filières biologiques aérobies font appel aux micro-organismes naturellement présents dans le milieu naturel pour dégrader les polluants. L'apport d'oxygène peut être naturel (le vent ou système de cascade) dans les petites installations, ou artificiel (turbine ou diffusion de microbulles) dans les stations d'épuration de type "boues activées" (figure II.2).



Figure II.2 : Traitement biologique avec apport artificiel d'oxygène par diffusion de microbulles **(http://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89puration_des_eaux, 2014)**

II.4.2. Traitements anaérobies :

La filière biologique anaérobie permet une auto-oxydation qui oblige les micro-organismes à puiser l'énergie dans leurs réserves pour leur activité et reproduction : c'est ce qu'on appelle : la respiration endogène. On obtient ainsi la transformation des produits azotés (en azote ammoniacal) et carbonés.

II.5. Méthode électrochimique :

II.5.1. Electrocoagulation :

Le principe du procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer. L'électrolyse peut également coaguler les composés solubles oxydables ou réductibles contenus dans l'effluent (figure III.3).

Le champ électrique crée un mouvement d'ions et de particules chargées. Cette action permet de rassembler les matières en suspension sous forme de flocs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) (**Mohammad et al., 2005**). La figure suivante présente le principe du procédé avec des électrodes de fer.

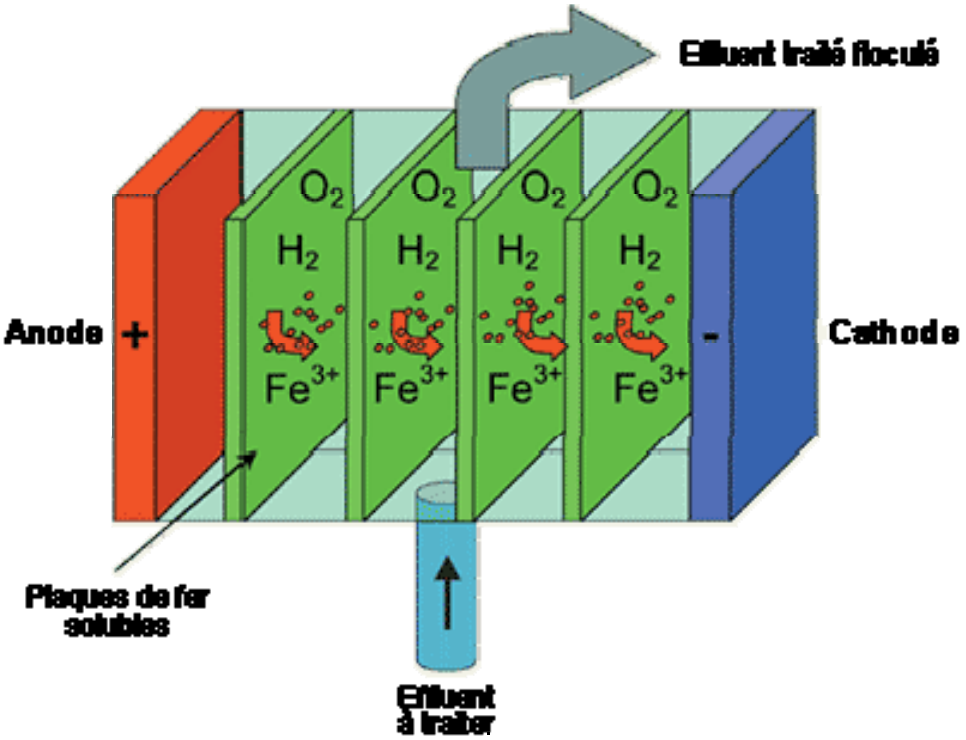


Figure II.3 : Schéma du principe de l'électrocoagulation

Les anodes et les cathodes utilisées peuvent avoir différentes configurations. Elles peuvent se présenter sous forme de plaques, de boules, de sphères à lit fluidisé, de fil, de tige ou de tube.

Ces électrodes peuvent être constituées de divers métaux qui sont choisis de manière à optimiser le procédé de traitement. Les deux métaux communément utilisés sont le fer et l'aluminium (**Kobya et al., 2003**).

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en aluminium) sont :

- A l'anode :

  - L'oxydation du métal :

  $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ **(II-1)**

  - La formation de l'hydrogène :

  $2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3\ e^-$ **(II-2)**

  A la cathode :

  La réduction de l'eau : $H_2O + e^- \rightarrow 1/2\ H_2 + OH^-$ **(II-3)**

Il est aussi possible d'utiliser d'autres métaux comme anode soluble. Néanmoins, l'aluminium et le fer restent les plus utilisés grâce à leur prix abordable et à leur forme ionique qui présente une valence élevée.

Dans le cas d'une anode en aluminium, le cation métallique formé est Al^{3+}, tandis que l'utilisation d'une électrode en fer conduit à la formation d'ions ferreux Fe^{2+}, qui peuvent s'oxyder en présence d'oxygène dissous ou bien par auto oxydation pour donner les ions ferriques Fe^{3+} **(Essadki et al., 2007).**

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxydes. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques **(Yilmaz et al., 2005).**

On peut distinguer:

- Les mono complexes tels que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^+$, $Al(OH)_4^-$
- Les poly complexes tels que $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^+$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$, $Al_{13}(OH)_{34}^{+5}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $Al(OH)_3$, Al_2O_3

Ces espèces jouent le rôle de coagulant et conduisent à la formation de précipités, puis de flocs facilement éliminables. La différence entre l'EC et la coagulation chimique réside principalement dans la source des coagulants, qui sont générés électro chimiquement (in situ) dans l'une, et ajoutés directement sous forme de composés chimiques dans l'autre.

En revanche, les procédés classiques basés sur la coagulation chimique n'ont besoin que d'énergie mécanique pour réaliser l'agitation tandis que l'EC consomme aussi de l'énergie électrique essentiellement pour dissoudre l'anode sacrifiée.

Au voisinage de la cathode, la réduction du solvant (eau) provoque la formation du gaz hydrogène. Ce dégagement de gaz se présente sous formes de bulles, estimées à un diamètre d'environs 10 à 100µm d'après Essadki et al. (2007), et contribuent fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque l'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhèrent aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

Les données bibliographiques présentées jusqu'à nos jours, ne s'intéressent pas aux bulles d'hydrogène formées au cours de l'EC. Leur rôle semble limité à une légère contribution dans l'agitation et dans la flottation, lorsqu'elle a lieu (**Peter et al., 2006**).

Plusieurs travaux portant sur les procédés d'EC ont montré que la séparation des matières agglomérées en solution à l'issue de l'adsorption des polluants, peut se réaliser de deux façons :

- Par décantation.
- Par flottation **(Essadki et al., 2007)**.

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce à un bassin de décantation. Il existe certaines applications où la récupération s'effectue dans le réacteur lui-même. Cela concerne, la plupart du temps, des procédés conçus pour réaliser à la fois l'EC et la décantation ou flottation. Cette dernière, est assistée par une injection d'air comprimé, dans la majorité des cas **(Henrik et al., 2006)**.

II.5.2. Electro flottation :

L'électroflottation est un procédé électrochimique qui consiste à créer, lors de l'imposition du courant, un dégagement gazeux sous forme de petites bulles d'oxygène et/ou d'hydrogène par électrolyse de l'eau. L'électroflottation s'effectue avec des électrodes insolubles. Les réactions qui sont associées à ce phénomène sont les suivantes :

- Réaction anodique : $2H_2O <==> O_2 + 4H^+ + 4e^-$ **(II-4)**
- Réaction cathodique : $2H_2O + 2\ e^- <==> 2OH^- + H_2$ **(II-5)**

II.6. Procédé d'oxydation :

Les techniques d'oxydation chimique sont généralement appliquées quand les procédés biologiques sont plus au moins inefficaces. L'oxydation chimique est souvent appliquée pour le traitement des eaux usées contenant des polluants non biodégradables et/ou toxiques et de

fortes concentrations. Les procédés classiques d'oxydation chimique sont basés sur l'ajout d'un agent oxydant dans la solution à traiter.

Les oxydants les plus forts connus sont le XeF et éventuellement le H_4RnO_6, mais ces oxydants n'ont pas un intérêt commercial pour le traitement de l'eau en raison de leur extrême réactivité et une toxicité dans leurs formes réduites. Aussi les oxydants à base d'halogène ne sont pas acceptables en tant qu'oxydant, parce qu'ils ont la possibilité de former des organo-halogénés comme par exemple les trihalométhanes, composés très nocifs. Les oxydants à base de métaux, comme l'ion permanganate (MnO_4^-) et également l'ion bichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) ne sont pas souhaitables non plus (**Chebli, 2012**).

Selon Chebli (2012), les oxydants puissants basés sur l'oxygène sans halogène et sans métal sont attractifs pour les traitements des eaux parce qu'ils répondent à certains critères techniques: ils sont simples à manipuler, non corrosifs, et n'induisent pas de pollution secondaire. On peut citer parmi ces oxydants, le radical hydroxyle ($OH^{\bullet}$), l'oxygène atomique (O), ozone (O_3) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Il faut toutefois noter que O_3 et H_2O_2 sont fortement toxiques pour les microorganismes (**Guivarch, 2004**).

II.6.1. Procédé d'oxydation utilisant H_2O_2 :

Il est considéré parmi les oxydants les plus appropriés et les plus recommandés pour une grande variété de procédé, utilisé avec ou sans catalyseur. Toutefois, l'utilisation de cet oxydant seul n'est pas efficace pour la plupart des produits organiques.

II.6.2. Procédé d'oxydation utilisant l'ozone :

L'ozone est un oxydant puissant apte à dégrader les produits organiques par réaction très sélective, mais son efficacité est augmentée s'il est utilisé avec une irradiation UV. L'ozone se décompose en O_2 et O atomique selon les équations suivantes, cet oxydant ne minéralise pas complètement les produits récalcitrants (**Gong et al., 2008**).

$$O_3 \longrightarrow O + O_2 \qquad \textbf{(II-6)}$$

$$O + H_2O(g) \longrightarrow 2OH^{\bullet} \qquad \textbf{(II-7)}$$

$$O + H_2O(l) \longrightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{(II-8)}$$

L'ozone réagit avec certains composés toxiques comme les hydrocarbures aromatiques et les produits azotés, provoquant une oxydation incomplète des composés (**Wang et al., 2004**). En raison du coût élevé de la production d'ozone, dans le cadre du traitement de composés organiques, l'application d'une dose élevée d'ozone en raison de sa plus faible réactivité avec certains sous-produits n'a pas d'intérêt économique (**Von Gunten, 2003**).

Malgré son coût élevé comme agent oxydant et sa faible solubilité dans l'eau, il est employé dans des études sur le traitement des effluents chargés en produits récalcitrants tels que les colorants et dans le traitement des eaux usées urbaines (**Gong et al., 2008**).

Il a été observé que l'oxydation chimique n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques persistants. Dans ce cas, on fait appel aux procédés d'oxydation avancée (**Chebli, 2012**).

II.7. Procédés oxydation avancée POA :

II.7.1. Définition et principe des POA :

Certaines techniques d'oxydation sont définies comme des procédés d'oxydation avancée (POA), elles jouent un rôle prépondérant dans l'épuration des eaux usées, et sont considérées comme des méthodes prometteuses pour l'élimination des polluants dans l'eau (**Al Sawah et al., 2010**).

Les procédés d'oxydation avancée sont définis comme des procédés mettant en jeu la formation des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$, en quantité suffisante et à température ambiante, pour oxyder les polluants (**Oppenlander, 2003**).

Il a été montré que les POA, fonctionnant à pression et température ambiante, peuvent résoudre le problème des polluants bio-récalcitrants dans l'eau (**Silva et al., 2009**).

Les POA présentent un intérêt particulier puisque certains d'entre eux peuvent utiliser l'énergie solaire, ou encore le spectre visible de la lumière. Un problème commun à l'ensemble des POA est leur coût élevé, essentiellement en raison de la forte demande d'énergie électrique. L'application de l'irradiation solaire dans certains cas réduit les coûts, mais cela n'est possible que pour les réactions de catalyse homogène et hétérogène utilisant des ions de fer. Ces catalyseurs absorbent à des longueurs d'onde du spectre solaire alors que l'ozone et le peroxyde d'hydrogène n'absorbent pas au-dessus de 300 nm, condition primordiale à l'utilisation de la lumière solaire (**Mosteo et al., 2008**).

Un autre aspect concernant l'opportunité de l'application des POA est relatif à la charge polluante exprimée en DCO. Seuls les déchets avec des valeurs de DCO relativement faibles (5,0 $g.L^{-1}$) peuvent être convenablement traités au moyen de ces techniques, car pour des concentrations fortes en DCO, ces techniques exigeraient la consommation de grandes quantités de réactifs coûteux tels que l'ozone et le peroxyde d'oxygène (**Andreozzi et al., 1999**).

De nombreuses technologies novatrices ont été proposées pour le traitement des déchets liquides ou gazeux, et font actuellement l'objet d'études intensives telles que les procédés

catalytiques, procédés d'oxydation électrochimique des produits organiques procédés électro-Fenton et procédés photo-électro-Fenton (**Chacon et al., 2006**).

L'oxydation des produits organiques jusqu'au CO_2 ou carbonates (CO_2, H_2CO_3, HCO_3^-, CO_3^{2-}) initiée par radiation électromagnétique est donc un processus de photo-minéralisation. Les atomes d'hydrogène sont convertis en eau et les hétéroatomes des molécules organiques sont transformés en acides minéraux correspondant HX (HCl, HBr, HNO_3, HNO_2, H_2SO_4).

$$C_nH_mX_Z + \left(n + \frac{(m-z)}{2}\right) O_2 \xrightarrow{TiO_2, h\upsilon} n\,CO_2 + [(m-z)/2]\; H_2O + z\,HX \qquad \textbf{(II-9)}$$

II.7.2. Les radicaux hydroxyles :

En raison de son caractère oxydant fort, les radicaux $OH^\bullet$ sont responsables de l'oxydation de composés organiques principalement en générant par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques $R^\bullet$, Équation I.5. Les radicaux hydroxyle oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesses habituellement de l'ordre 106-109 L mol-1 s-1. Ces radicaux peuvent réagir avec l'oxygène moléculaire formant ainsi des radicaux peroxyde, initialisant ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques (**Sarria, 2003**).

$$OH^\bullet + RH \longrightarrow R^\bullet + H_2O \qquad \textbf{(II-10)}$$

$$R^\bullet + RH \longrightarrow 2R^\bullet + H_2O \qquad \textbf{(II-11)}$$

Les radicaux hydroxyle en présence d'un substrat organique, peuvent suivre également une addition électrophile (équation … suivante). Un mécanisme simple de transfert d'électrons est proposé (**Boossmann et al., 1998).**

$$OH^\bullet + PhX \longrightarrow HOPhX^\bullet \qquad \textbf{(II-12)}$$

$$OH^\bullet + RX \longrightarrow R^{+\bullet} + OH^- \qquad \textbf{(II-13)}$$

Il doit également être prise en compte la recombinaison radical-radical (équation II-14 suivante) et une production des radicaux hydroperoxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de H_2O_2.

$$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{(II-14)}$$

$$H_2O_2 + OH^\bullet \longrightarrow H_2O + HO_2^\bullet \qquad \textbf{(II-15)}$$

En outre, le radical $OH^\bullet$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature. Le transfert de ces processus naturels à des dimensions techniques industrielles nécessite des

méthodes pour la production efficace des radicaux hydroxyles « libres » $OH^{\bullet}$ en concentration suffisante à partir de précurseurs appropriés. Le radical $OH^{\bullet}$ est l'oxydant le plus réactif après le fluor, les radicaux $HO_2^{\bullet}$ et $O_2^{\bullet}$, sont généralement moins réactifs que les $OH^{\bullet}$ (**Djebbar et al., 2009**). Sur la figure II.5 suivante, nous illustrons les principales caractéristiques des radicaux hydroxyles libres $OH^{\bullet}$.



Figure II.4 : Caractéristiques du radical $OH^{\bullet}$ **(Oppenlander, 2003)**

II.7.3. Procédés régénérant des radicaux $OH^{\bullet}$:

Les radicaux $OH^{\bullet}$ peuvent être régénérés par de nombreuses technologies ou par plusieurs combinaisons, de l'ozone, H_2O_2, irradiation UV par un semi-conducteur comme TiO_2, et aussi par les procédés dont on combine l'ion ferreux et le H_2O_2 connus sous le nom de réactif de Fenton. La combinaison du réactif de Fenton et de l'UV est connue sous le non photo-Fenton, $Fe^{2+}/H_2O_2/UV$. Lorsque le peroxyde d'hydrogène et/ou les ions ferreux sont produits électrochimiquement, on parlera de procédé électro-Fenton. Dans le cas de procédés photo-électrochimiques, une source lumineuse induit des réactions photo-électrochimiques. La figure III.4 illustre les procédés producteurs des radicaux hydroxyles et technologies d'oxydations avancées pour le traitement de l'eau et de l'air. Les radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ ont été choisis par beaucoup de chercheurs puisqu'ils répondent à un ensemble de critères d'exigences **(Guivrach, 2004) :**

- ne pas être corrosifs pour l'équipement
- ne pas être toxiques
- ne pas induire de pollution secondaire
- être relativement simples à manipuler
- être le plus rentable possible

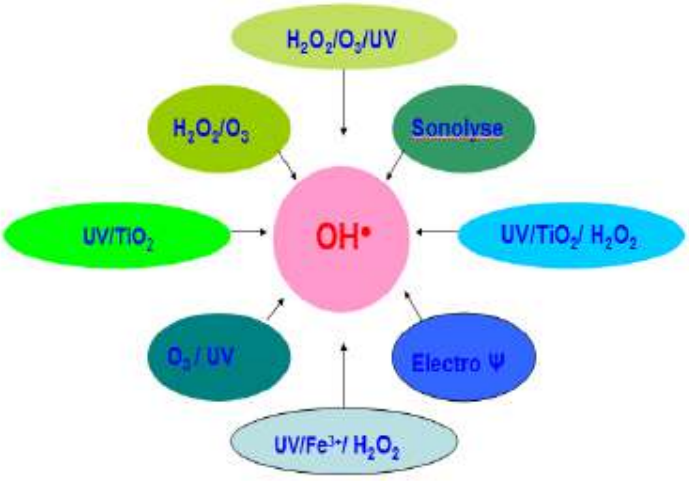


Figure II.5 : Procédés d'oxydations producteurs des radicaux hydroxyles OH• (**Sarria, 2003**).

II.7.3.1. Procédés photochimique homogène :

a. Photolyse H_2O_2/UV :

Le processus est effectué en irradiant la solution de polluants contenant H_2O_2 par UV avec une plage de longueurs d'onde inférieures à 280 nm, appelée en anglais Vaccum Ultraviolet (VUV). Cela provoque la rupture homolytique de H_2O_2 **(Hoeben, 2000).**

$$H_2O_2 \xrightarrow{h\nu} 2OH^{\bullet} \qquad 250\text{nm} < \lambda < 300\text{ nm} \qquad \textbf{(II-16)}$$

Le H_2O_2 est lui-même attaqué par les radicaux OH• :

$$H_2O_2 + OH^{\bullet} \longrightarrow H_2O + HO_2^{\bullet} \qquad \textbf{(II-17)}$$

La réaction globale est la suivante :

$$2H_2O_2 + h\nu \longrightarrow 2H_2O + O_2 \qquad \textbf{(II-18)}$$

Le radical hydropéroxyle (HO_2•) est un oxydant beaucoup moins fort que le radical hydroxyle :

$$2HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad \textbf{(II-19)}$$

Les radicaux formés selon les Équation, peuvent ensuite initier une chaîne de réactions radicalaires :

$$OH^{\bullet} + \text{Polluants organique} \longrightarrow produits \qquad \textbf{(II-20)}$$

Le rendement quantique de la réaction initiale, est égal à la moitié du rendement quantique global de photolyse du peroxyde d'hydrogène. Cette valeur a été confirmée par. La réaction du peroxyde d'hydrogène avec le radical hydroxyle, est très rapide. Le peroxyde d'hydrogène est très instable lorsqu'il est concentré ainsi, sa photo-décomposition conduit à la formation d'eau et d'hydrogène comme produits de fin de réaction. Le $HO^{\bullet}_2$ est formé selon pour donner de l'eau oxygénée et de l'oxygène **(Baxendale et al., 1957)**.

L'inconvénient majeur du procédé est dû au faible coefficient d'extinction molaire de H_2O_2, qui est seulement de 18,6 M^{-1} cm^{-1} à 254 nm, seule une faible fraction par rapport a la lumière incidente est donc exploitée, en particulier dans les cas où les substrats organiques agissent comme des filtres internes. La vitesse de photolyse de H_2O_2 aqueuse est fonction du pH, elle augmente lorsque des conditions plus alcalines sont utilisées. Cela peut être dû principalement au plus fort coefficient d'absorption molaire de l'anion peroxyde HO_2^-, qui, à 254 nm est de 240 M^{-1} cm^{-1}. Comme il n'existe que peu de sources lumineuses suffisamment puissantes pour une application industrielle, la recherche dans le domaine UV est moins développée. Grâce au développement de lampes à excimère dans l'UV telles que les lampes au Xénon qui émettent principalement à 172 nm, ainsi que d'autres types de lampes UV, des radicaux hydroxyles peuvent être produits lorsqu'ils sont appliqués en photolyse (UV/H_2O_2) **(Benoit-Marquié F. et al., 1999**).

b. Procédé O_3/UV :

Gultekin et Ince (2006), ont dégradé un colorant azoïque (polluant) en utilisant la combinaison O_3/Ultrason. L'ozone réagit très lentement avec beaucoup de polluants. Pour surpasser ses difficultés, l'ozone est activé ou couplé par la combinaison avec: H_2O_2, O_3/ H_2O_2 avec H_2O_2/UV, O_3/H_2O_2/UV, O_3/ Fe^{III}/UV ou O_3/Cu^{I}/UV.

Le procédé O_3/UV est largement utilisé dans la production des eaux potables pour éliminer des polluants organiques toxiques et réfractaires, il est aussi utilisé pour la destruction des bactéries et des virus. Ce procédé est plus complexe parce que les radicaux $OH^{\bullet}$ sont produits en solution aqueuse à travers différents chemins réactionnels :

$$O_3 + H_2 0 + h\upsilon \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(II-21)}$$

$$O_3 + H_2 0_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + O_2 \quad \textbf{(II-22)}$$

$$2O_3 + H_2 0_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2 \quad \textbf{(II-23)}$$

Par rapport à la photolyse directe, c'est l'ozone qui absorbe les photons. A cause de son prix élevé, ce procédé reste limité. Il est pratiquement inefficace lorsque la turbidité des eaux à traiter est élevée **(Barka, 2008)**.

c. Photo-peroxonation (O_3 / H_2O_2 / UV) :

Le système O_3/H_2O_2/UV, s'apparente au procédé O_3/UV, ce système est contrôlé par le transfert de l'ozone dans la phase liquide et la réactivité lente sur H_2O_2 (**Lide, 1999**). La photolyse de l'ozone par une radiation UV et en présence de l'eau produit du peroxyde d'hydrogène H_2O_2, qui à son tour forme des radicaux hydroxyles par photolyse. La décomposition de l'ozone est accélérée par l'ajout du peroxyde d'hydrogène en radicaux $HO^{\bullet}$.Ce dernier aspect est d'autant plus prononcé que la concentration de H_2O_2 est grande.

$$O_3 + H_2O + h\nu \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(II-24)}$$

$$O_3 + H_2O_2 \longrightarrow OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} + O_2 \quad \textbf{(II-25)}$$

$$2O_3 + H_2O_2 \longrightarrow 2OH^{\bullet} + 3O_2 \quad \textbf{(II-26)}$$

Par conséquent, la réaction globale d'oxydation est ainsi renforcée par le radical hydroxyle $HO^{\bullet}$.

d. Procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) :

La réaction de Fenton a été découverte à la fin du 19ième siècle, 1894, par Fenton, il a montré que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène en milieu acide et Fe_2O_5 a été formé, et qui a été réduit en Fe^{III}, soit par excès de Fe^{II}, ou par excès de peroxyde d'hydrogène. Le radical hydroxyle a été identifié comme étant l'espèce oxydante de la réaction (**Willem H. Koppenol, 2000**).

Selon les auteurs : Goldstein & Meyerstein (1999), Kremer (1999), qui ont montré que la combinaison de H_2O_2 et de Fe^{2+} nommé "réactif de Fenton", était un oxydant efficace pour une grande variété de substrat organique. Depuis, plusieurs auteurs ont tenté d'expliquer le mécanisme d'oxydation.

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{\bullet} + OH^{-} \quad \textbf{(II-27)}$$

Pour le Fe^{II} et en milieu acide, la valeur de la constante cinétique de la réaction d'ordre 2, k = 53 $L.mol^{-1}.s^{-1}$. En l'absence de lumière et de ligands complexant autres que l'eau, le mécanisme le plus accepté de décomposition de H_2O_2 en solution acide aqueuse homogène, entraîne la formation ($HO_2^{\bullet}$/ O_2^{-}) et $OH^{\bullet}$ (**Kiwi et al., 2000**).

La vitesse de décomposition de H_2O_2 par le Fe^{II} augmente lorsque le pH augmente (pH ≤ 5) car dans cette gamme de pH, la forme prédominante $Fe(OH)^{2+}$ est beaucoup plus réactive que l'ion Fe^{2+}.

Les radicaux hydroxyle libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton réagissent très rapidement sur des colorants synthétiques pour conduire à leur minéralisation. Des études ont montré que d'autres ions intermédiaires comme les ions ferryles ($[Fe^{IV}O]^{2+}$) peuvent aussi oxyder la matière organique en plus des $HO^{\bullet}$. Mais ce procédé est limité par le manque de régénération du catalyseur et nécessite un apport constant en réactif (H_2O_2). La régénération du Fe^{2+} et les autres principales réactions du fer sont résumées dans le tableau suivant. Enfin le Fe^{3+} peut réagir avec H_2O_2 pour donner Fe^{2+}. Le principal avantage de la méthode de Fenton est l'usage du fer, élément plus au moins non-toxique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène qui est facile à manipuler. Néanmoins, la réaction de Fenton ne peut pas minéraliser complètement les polluants organiques, seulement moins de 50% du carbone

organique peut être converti en CO_2. En outre, le plus grand inconvénient de la réaction de Fenton est la production de boues due au fer et des sous-produits (**Malato et al., 2009**).

Tableau II-1 : Principales réactions du fer dans le procédé Fenton

Réaction	Constante de réaction
$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^\bullet$	$k = 53\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + H^+$	$k = 3.1.10^{-3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{2+} + OH^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + OH^-$	$k = 3.10^{8}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 2.10^{3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + HO_2^-$	$k = 1.2.10^{6}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{3+} + HO_2^\bullet \longrightarrow Fe^{2+} + H^+ + O_2$	$k = 1.10^{3}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{2+} + HO_2^\bullet \longrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+}$	$k = 1.2\ 10^{6}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{2+} + O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow [[Fe(OH)_2]^{2+}]$	$k = 1.0\ 10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet-} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2$	$k = 5.10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$OH^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O + O_2$	$k = 0.71\ 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$
$OH^\bullet + O_2^{\bullet-} \longrightarrow OH^- + O_2$	$k = 1.01\ 10^{10}\ M^{-1}.s^{-1}$
$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	$k = 5.2\ 10^{9}\ M^{-1}.s^{-1}$
$OH^\bullet + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^\bullet + H_2O$	$k = 3.3.10^{7}\ M^{-1}.s^{-1}$
$HO_2^\bullet \longrightarrow O_2^{\bullet-} + H^+$	$k = 1.58\ 10^{5}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$HO_2^\bullet + HO_2^\bullet \longrightarrow H_2O_2 + O_2$	$k = 8.3\ 10^{5}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$HO_2^\bullet + O_2^{\bullet-} + H_2O \longrightarrow H_2O_2 + O_2 + H^+$	$k = 9.7\ 10^{7}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$O_2^{\bullet-} + H^+ \longrightarrow HO_2^\bullet$	$k = 1.0\ 10^{10}\ L.mol^{-1}.s^{-1}$
$[Fe(OH)]^{2+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)(HO_2)]^+ + H^+$	$k = 2.0\ 10^{-4}$
$[Fe(OH)_2]^{2+} \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet$	$k = 2.7\ 10^{-3}\ s^{-1}$
$[Fe(OH)(HO_2)]^+ \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^\bullet + OH^-$	$k = 2.7\ 10^{-3}\ s^{-1}$
$Fe^{3+} + H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 2.9\ 10^{-3}$
$Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^+ + 2H^+$	$k = 7.62\ 10^{-7}$
$2Fe^{3+} + 2H_2O \longleftrightarrow [Fe_2(OH)_2]^{4+} + 2H^+$	$k = 0.8\ 10^{-3}$
$Fe^{3+} + H_2O_2 \longleftrightarrow [Fe(OH)_2]^{2+} + H^+$	$k = 3.1\ 10^{-3}$
$Fe^{3+} + 3H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_3^0 + 3H^+$	$k = 1.10^{-12}\ M$
$Fe(OH)^{2+} + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_2^+ + H^+$	pKa= 3.6
$Fe(OH)_2^+ + H_2O \longleftrightarrow Fe(OH)_{3(S)} + H^+$	pKa= 7.9

❖ **Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton :**

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

Selon Kiwi et al. (2002), le pH optimal pour la réaction de Fenton est compris entre 2.5 et 4, au delà de cette fourchette de pH, on aura formation des complexes de fer qui peuvent inhiber la réaction.

- Rapport H_2O_2/Fe^{2+}, l'augmentation des deux réactifs favorisant l'augmentation de la cinétique de la réaction, mais à forte dose en réactifs, peut piéger les radicaux hydroxyles,
- Température, pas d'influence notable de la température sur la vitesse de réaction,
- Source d'irradiation,
- Présence de consommateurs des radicaux hydroxyles (inhibiteur).

e. Procédés électro-Fenton:

Les procédés électrochimiques d'oxydation avancée permettent d'éliminer ou de réduire les quantités de réactifs chimiques en produisant les oxydants directement dans le milieu par électrochimie. Généralement, on rencontre deux catégories 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 (**Brillas E. et al., 1998**).

*** Electrochimie directe: Oxydation anodique**

La méthode électrochimique classique la plus habituelle pour la destruction des polluants organiques est l'oxydation anodique. Cette méthode est basée sur la génération des radicaux hydroxyles adsorbés sur la surface d'une anode de haute surtension d'évolution d'oxygène par l'oxydation de l'eau :

$$H_2O \longrightarrow OH_{ads}^{\cdot} + H^+ + e^- \qquad \textbf{(II-28)}$$

L'oxydation de nombreux composés organiques en solution aqueuse est réalisée par l'intermédiaire de ces radicaux ainsi générés à l'anode. Le choix du matériau d'électrode a une importance capitale pour les applications de dépollution. De nombreuses recherches ont été consacrées, ces quinze dernières années, à l'étude du traitement des eaux polluées ar des composés organiques ; les matériaux les plus efficaces sont ceux possédant de fortes surtensions de dégagement d'oxygène. Parmi ces matériaux, on trouve des oxydes métalliques comme le dioxyde d'étain, le dioxyde de plomb le dioxyde de plomb dopé, le Pt. un nouveau matériau est récemment apparu : le diamant dopé au bore (BDD pour «boron doped diamond») qui possède une surtension d'oxygène plus importante que les précédents. Ainsi, plusieurs

travaux ont été entrepris avec l'utilisation de cette anode L'électrode BDD est ainsi un matériau adéquat pour la production des radicaux hydroxyles, ce qui ouvre de nouvelles applications pour la production d'oxydants puissants et semble favoriser la minéralisation complète de nombreux composés organiques **(Comninellis C. et al., 1993).**

*** Electrochimie indirecte: électro-Fenton**

Le procédé électro-Fenton se distingue des autres POA par la génération in situ du réactif de Fenton conduisant à la génération des radicaux hydroxyles. Il s'agit de la réaction de Fenton assisté 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 peroxyde d'hydrogène. Le fer (catalyseur) est piégé dans le cycle d'oxydoréduction et il n'est pas observé de précipité d'hydroxyde ferrique à cause de sa faible concentration. Au niveau de la cathode, les ions ferreux sont électrogénérés par réduction des ions ferriques initialement introduit à la solution à traiter en quantité catalytique. Le dioxygène dissous est réduit en ion superoxyde qui réagit rapidement avec les ions H^+ en milieu acide pour générer les radicaux hydroperoxydes. Ces radicaux sont instables et conduisent à la formation du peroxyde d'hydrogène **(Boye B. et al., 2003).**

$$Fe^{3+} + e^- \longrightarrow Fe^{2+} \quad \textbf{(II-29)}$$

$$O_2 + e^- \longrightarrow O_2^{\bullet -} \quad \textbf{(II-30)}$$

$$O_2^{\bullet -} + H^+ \longrightarrow HO_2^{\bullet} \quad \textbf{(II-31)}$$

$$2\,HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O_2 + O_2 \quad \textbf{(II-32)}$$

Au niveau de l'anode, qui est une feuille de platine (électro-Fenton classique), se déroule l'oxydation de l'eau en dioxygène moléculaire qui sera utilisé à la cathode pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Il s'agit d'un processus entièrement contrôlé par électrochimie.

$$2H_2O \Leftrightarrows O_2 + 4H^+ + 4e^- \quad \textbf{(II-33)}$$

Dans le procédé d'oxydation avancé électro-Fenton, l'ensemble des réactions de Fenton combinées aux réactions électrochimiques, sont à l'origine de la mise en place d'un cycle catalytique dont la schématisation a été proposée par Oturan et al. (2001). (Figure II.6). 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 des polluants organiques. De

plus les quantités de sels de fer sont considérablement réduites puisque le catalyseur de fer ferreux est continuellement régénéré à la cathode. Les polluants toxiques organiques sont alors détruits par les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton mais également par les radicaux HO_2 formés par oxydation de H_2O_2 à l'anode.

$$H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H^+ + e^- \qquad \textbf{(II-34)}$$

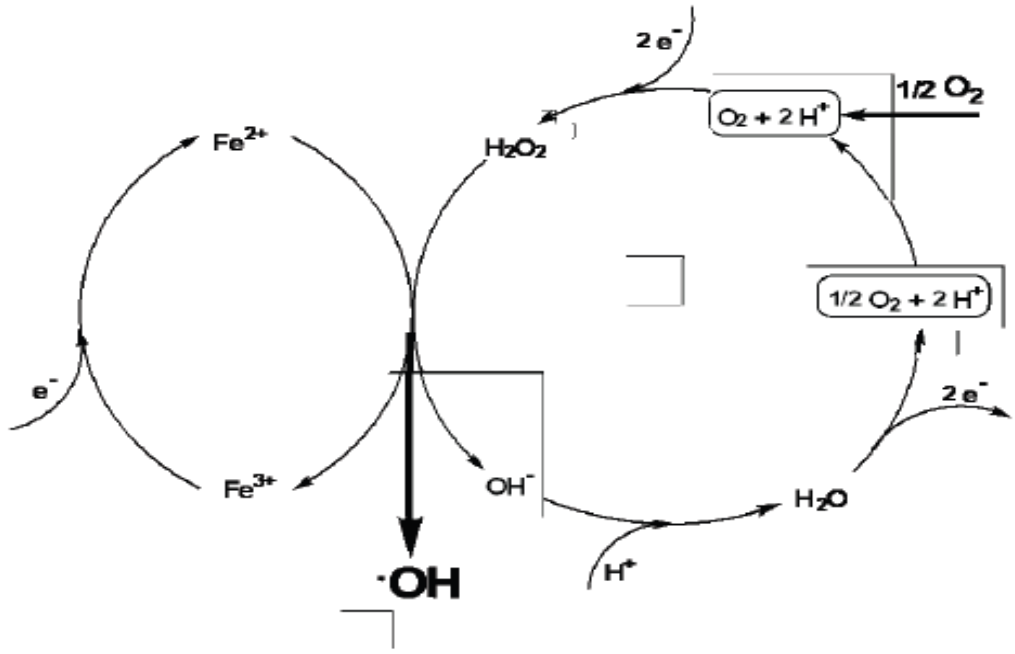


Figure II.6 : Représentation schématique de la production électrochimique des radicaux hydroxyles par le procédé électro-Fenton **(Oturan et al., 2001)**.

Différents matériaux ont été utilisés comme cathodes dans les travaux antérieurs pour la production en continue de H_2O_2 en milieu aqueux par la réduction biélectronique de l'oxygène moléculaire: nappe de mercure, graphite modifié, feutre de carbone, ou cathode à diffusion d'oxygène .Il est couramment appliqué avec une anode de Pt mais d'autres matériaux d'anode tels que le PbO_2, le diamant dopé au bore peuvent être utilisés. 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 de dioxygène pour l'anode. D'après Grimm J. et al. **(**1998**),** les anodes devraient de préférence montrer des surtensions élevées pour le dégagement de l'oxygène. 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. Wang et al. ont montré que l'électro génération de H_2O_2 est 10 fois plus importante avec le feutre de carbone qu'avec le carbone vitreux en raison de sa surface spécifique très importante.

Cependant, Grimm J. et al. (1998), estiment que cette porosité ne permet pas un transport efficace de masse des polluants à traiter à l'intérieur des pores de l'électrode. Dans ce travail, nous avons choisi de travailler 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. Il présente une surface spécifique de 0,7 m^2.

Les avantages du traitement des effluents par le procédé électro-Fenton sont

(i) de générer le H_2O_2 et le Fe^{2+} en solution de manière catalytique,

(ii) de contrôler la vitesse de production des radicaux hydroxyles destinés à la dégradation de la matière organique,

(iii) d'éviter de manipuler le H_2O_2 qui est instable et peut être dangereux durant son stockage, son transport et sa manipulation,

(iv) de faire des économies en supprimant de grosses quantités de réactifs chimiques,

(v) de supprimer la formation de boues de process.

f. Procédés Photo-Fenton ($Fe^{2+}/H_2O_2/UV$) :

Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont Fe^{2+} et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2. La génération des radicaux $OH^{\bullet}$ dans le procédé photo-Fenton est effectuée à travers deux mécanismes principaux, la réaction de et la photolyse de H_2O_2 (**Peternel et al., 2007**).

$$Fe^{2+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{3+} + OH^- + OH^{\bullet} \quad \textbf{(II-35)}$$

$$Fe^{3+} + H_2O_2 \longrightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^+ \quad \textbf{(II-36)}$$

$$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^+ \quad \textbf{(II-37)}$$

Sous irradiation à une longueur d'onde $\lambda < 410$ nm, Fe^{3+} peut être réduit par photolyse en Fe^{2+}. La vitesse de dégradation des polluants et la réduction de la DCO sont ainsi augmenté par la formation des radicaux hydroxyles (**Chacon et al., 2006**).

$$FeOH^{2+} + h\nu \longrightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} \quad \textbf{(II-38)}$$

Dans les processus de type photo-Fenton, la photolyse de l'eau oxygéné H_2O_2 pour la formation des radicaux hydroxyles $OH^{\bullet}$ est prise en compte selon (**Peternel et al., 2007**),

$$H_2O_2 + h\nu \xrightarrow{\lambda<300nm} OH^{\bullet} + OH^{\bullet} \quad \textbf{(II-39)}$$

La formation de radicaux $OH^{\bullet}$ par réduction des ions Fe^{3+} est considérée comme négligeable comparée aux deux réactions (**Peternel et al., 2007**).

$$Fe^{3+} + H_2O + h\nu \longrightarrow Fe^{2+} + OH^{\bullet} + H^{+} \quad \textbf{(II-40)}$$

La production de radicaux $OH^{\bullet}$ est fortement influencée par la concentration de H_2O_2, facteur limitant de la dégradation des polluants organiques dans les eaux usées. Généralement une augmentation de la concentration en H_2O_2 augmente l'efficacité du procédé. Toutefois, une forte augmentation de la concentration en H_2O_2 a un effet négatif sur l'efficacité du procédé à cause du comportement consommateur des radicaux hydroxyle $OH^{\bullet}$ (**Peternel et al., 2007**), ou bien une auto-décomposition de l'eau oxygéné (équation II-34 suivante).

$$OH^{\bullet} + H_2O_2 \longrightarrow HO_2^{\bullet} + H_2O \quad \textbf{(II-41)}$$

$$OH^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \longrightarrow H_2O + O_2 \quad \textbf{(II-42)}$$

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \quad \textbf{(II-43)}$$

Pour des grandes concentrations en ions Fe^{2+}, l'activité du radical hydroxyle $OH^{\bullet}$ peut être inhibée.

$$Fe^{2+} + OH^{\bullet} \longrightarrow Fe^{3+} + OH^{-} \quad \textbf{(II-44)}$$

L'équilibre des ions ferreux et ferriques et par conséquent la production des radicaux $OH^{\bullet}$ sont dépendants du pH. Par conséquent, le pH est un paramètre important qui influe sur l'efficacité du processus photo-Fenton (**Peternel et al., 2007).**

En solution aqueuse pour des pH < 2, Fe^{3+} est l'espèce prédominante du fer au degré d'oxydation III, tandis qu'à pH > 2,3, ce sont les complexes Fe^{III} - hydroxy ($[Fe^{III}(OH)]^{2+}$, $[Fe^{III}(OH)_2]^{+}$ et $[Fe^{III}{}_2(OH)_2]^{4+}$) qui catalysent la décomposition de H_2O_2. Pour des pH supérieurs à 5, Fe^{III} précipite sous forme d'hydroxyde de fer $Fe(OH)_3$.

Rodriguez et al. (2002), signalent que $[Fe^{III}(OH)]^{2+}$ est l'espèce prédominante dans l'intervalle de pH 2,5-5.

A pH < 6 le fer ferreux se présente principalement sous la forme de complexe aqueux $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$ en équilibre avec sa forme conjuguée $[Fe^{II}(H_2O)_5(HO)]^{+}$. Lorsque le pH dépasse 7, il passe sous la forme $[Fe^{II}(H_2O)_5(HO)]^{+}$ et $[Fe^{II}(H_2O)_4(OH)_2]$ et précipite en $[Fe^{II}(H_2O)_4(OH)_2]_{(s)}$ pour des pH supérieures à 8 (**Guivarch, 2004**).

La cinétique de dégradation des polluants par le procédé Fenton ou photo-Fenton par le mécanisme de réaction du radical hydroxyle a été bien étudié par de nombreux chercheurs (**Andreozzi et al., 1999**). Cependant, des études cinétiques qui considèrent à la fois les $HO^{\bullet}$ et les réactions d'oxydations complexes dans le procédé photo-Fenton, ont rarement été

rapportées. He & Lei (2004) ont proposé un modèle impliquant à la fois le radical hydroxyle et une réaction d'oxydation.

$$-\frac{dA}{dt} = (K_1 + K_2).A \quad \textbf{(II-45)}$$

$$-\frac{dA}{dt} = K_3.B - K_2.A \quad \textbf{(II-46)}$$

Avec A la concentration en polluant et B représente la concentration en produits organique sauf le polluant A et Ki (i =1, 2 et 3) constantes de réactions des principales voies de dégradation du polluant (phénol).

II.7.3.2. Procédés photochimiques hétérogènes :

En catalyse homogène, le catalyseur, les réactifs et les produits forment une seule phase. En catalyse hétérogène, la réaction se produit uniquement à la surface du catalyseur solide dans une phase fluide contenant les réactifs et les produits. Le terme photocatalyse désigne l'accélération de la vitesse d'une réaction photo-induite en présence d'un catalyseur. La photocatalyse hétérogène désigne l'excitation d'un semi-conducteur par un rayonnement. Elle donne lieu à des modifications électroniques au niveau de sa structure, engendrant la formation de radicaux responsables de réactions d'oxydoréduction avec différents composés adsorbés à sa surface (**Petit et al., 2007**). Le photocatalyseur est un semi-conducteur présentant une conductivité électrique intermédiaire entre les isolants et les métaux. Un semi-conducteur serait isolant à une température de zéro kelvin (zéro absolu), contrairement à un métal.

La dégradation photochimique des substances chimiques organiques est fortement améliorée par l'ajout de catalyseurs semi-conducteurs hétérogènes. Les phot catalyseurs les plus communément rencontrés sont: TiO_2, ZnO, ZnS, ZrO_2, CdS, CeO_2 (**Herrmann, 1999**).

Les avantages de la photocatalyse ont permis le développement des applications dans des procédés de purification de l'eau et de l'air, le TiO_2 est aussi utilisé dans la production de matériaux autonettoyants et/ou antibactérien: vitres, armatures de tunnels, dalles en céramique et à la prévention de la formation d'odeurs.

II.7.3.3. La photocatalyse hétérogène TiO_2 :

La photocatalyse utilisant le **TiO_2** en suspension nécessite néanmoins de prévoir une étape supplémentaire ultérieure de séparation. Ce qui pourrait constituer un frein au développement industriel. L'utilisation d'un catalyseur à base de TiO_2 supporté semble une alternative très intéressante sur le plan économique et technique. Les supports employés sont divers: céramiques, monolithes en cordiérite, en forme de nids d'abeilles, fibres de verre, fibres optiques, verre, polymères … etc., ou supporté sur fibre cellulosique en présence de SiO_2 et zéolithes afin d'augmenter le pouvoir d'adsorption des polluants et protéger la fibre de toute dégradation.

III.1. Introduction

L'objectif de ce travail est de déterminer les conditions optimales de dégradation et de minéralisation de l'aspirine en solution aqueuse par un couplage d'un procédé d'oxydation avancée (électro-fenton) et l'électrocoagulation. L'aspirine a été choisie parce que c'est un des médicaments les plus consommés au monde.

En premier lieu, nous avons représenté la méthode analytique utilisée dans notre travail, la spectrophotométrie UV-visible, en présentant le mode opératoire pour la méthode analytique ainsi que la représentation de la courbe d'étalonnage.

En second lieu, les paramètres influençant les taux de dégradation de l'aspirine à savoir le pH, la concentration de [H_2O_2], la densité de courant, la concentration initiale de l'aspirine et le temps de traitement ont été optimisé dont le but d'avoir des taux d'élimination les plus élevés.

III.2. Matériels, produits et méthodes :

III.2.1. Produits utilisés :

- ***Aspirine (acide acétylsalicylique) :***

L'acide acétylsalicylique, plus connu sous le nom d'aspirine, est la substance active de nombreux médicaments aux propriétés antalgiques, antipyrétiques et anti-inflammatoires. Il est aussi utilisé comme antiagrégant plaquettaire. Il s'agit d'un anti-inflammatoire non stéroïdien. C'est un acide faible, dont la base conjuguée est l'anion acétylsalicylate.

- ***Étymologie :***

L'acide acétylsalicylique est obtenu par acétylation de l'acide salicylique. Son nom vient du latin *salix* « saule », cet acide ayant été isolé pour la première fois dans l'écorce de cet arbre.

L'appellation *aspirine* vient du nom de marque Aspirine®, déposé en 1899 par la société Bayer. Celui-ci avait été formé à partir des éléments suivants :

a) le préfixe ***a-*** (par allusion au phénomène de l'acétylation) ;

b) le radical ***spir-*** (par allusion à l'acide spirique) ;

c) le suffixe ***-in(e)*** (employé pour la désignation des alcaloïdes (**http://fr.wikipedia.org/ wiki/ Acide_ac% C3% A9tylsalicylique**).

- ***Propriétés chimiques de l'acide acétylsalicylique :***

L'acide acétylsalicylique – alias acide acétoxy-2-benzoïque – se présente sous la forme de paillettes ou fines aiguilles incolores, brillantes, à saveur acide, très peu soluble dans l'eau et qui s'hydrolysent peu à peu en solution aqueuse. T_{fusion} lente = 134 à 138°C, T_{fusion} instantanée = 141 à 144°C, $MC_9H_8O_4$ = 180,04 $g.mol^{-1}$ (voir la figure III.1).



Figure III.1 : Cristaux d'acide acétylsalicylique

La formule chimique de l'Aspirine est : $C_9H_8O_4$ (voir la figure III.2).

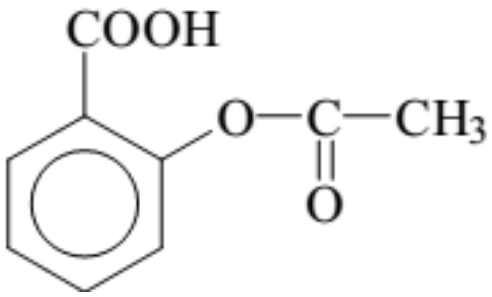


Figure III.2 : Formule chimique de l'Aspirine

- ***Propriétés pharmacologiques :***

L'aspirine possède les propriétés pharmacologiques suivantes :

- Antalgique (diminution de la douleur) ;
- Antipyrétique (diminution de la fièvre) ;
- Anti-inflammatoire (non stéroïdien) ;
- Antiagrégant plaquettaire (empêche la coagulation du sang) (**Lienne, 1995**).

- ***Synthèse :***

La synthèse initiale de Gerhardt décrite en 1853 (**Albou, 2010**) fut améliorée en 1975 (**Lowenheim, 1975**). Elle est assez simple et consiste en l'estérification de la fonction hydroxyle de l'acide salicylique avec l'anhydride acétique, en milieu acide. On obtient l'acide acétylsalicylique et de l'acide acétique comme sous-produit (la synthèse de l'acide salicylique se fait par réaction de Kolbe).

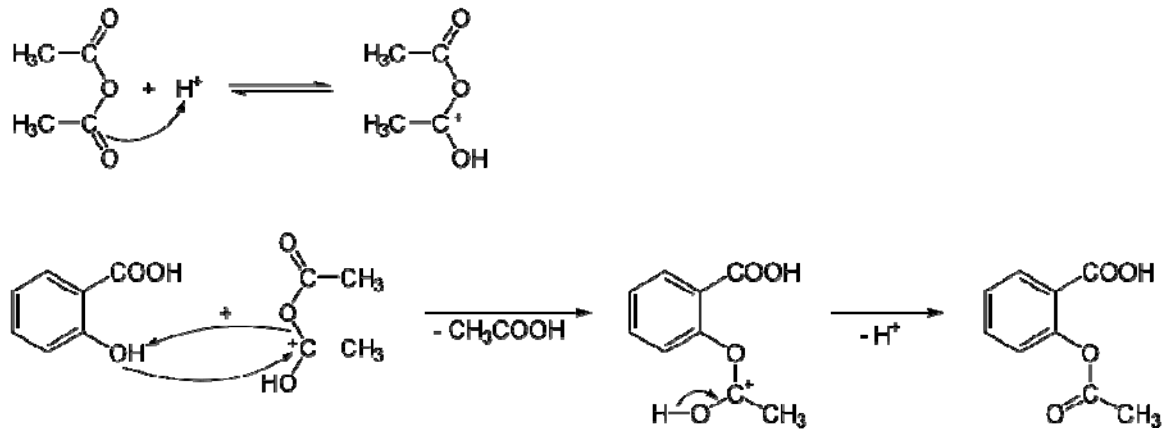


Figure III.3 : Synthèse de l'aspirine

La purification peut se faire de deux manières : par recristallisation dans l'acétone (selon un brevet de Monsanto de 1959), par recristallisation dans un solvant mixte éthanol/eau 1:2,5 ou par un procédé mettant en œuvre une distillation (brevet de Norwich pharm de 1966). Le produit purifié se présente sous la forme de cristaux blancs en forme d'aiguille.

Un test au chlorure de fer (III) $FeCl_3$ peut servir à déterminer l'éventuelle présence d'acide salicylique n'ayant pas réagi. Le chlorure de fer (III) réagit avec le groupe OH de l'acide et donne lieu à une coloration rouge du produit.

- ***Mode d'action de l'acide acétylsalicylique ou aspirine :***

Les effets thérapeutiques de l'aspirine proviennent de sa capacité à inhiber la synthèse des prostaglandines et de leurs dérivés. Cette inhibition a pour origine le blocage des diverses iso formes de cyclooxygénases (COX 1 et 2). Mais, ce blocage n'est pas effectué de la même manière par l'aspirine et par ses dérivés. En effet, l'acide acétylsalicylique produit un blocage irréversible de ces enzymes par acétylation de résidus sérine en position 530 pour la COX 1 et 516 pour la COX 2. Au contraire, l'acide salicylique, produit de la désacétylation hépatique de l'aspirine, est un inhibiteur réversible de ces enzymes. Ces mécanismes

permettent de comprendre pourquoi les effets thérapeutiques varient en fonction des doses employées.

L'acide acétylsalicylique est résorbé et se retrouve tel quel dans la circulation portale. A ce niveau, il va acétyler la COX 1 des plaquettes sanguines et empêcher ainsi toute production de thromboxane A2.

Cette inhibition est irréversible et ne peut pas être contrecarrée par une nouvelle synthèse de cyclooxygénases par la plaquette puisque celle-ci est quasiment complètement dépourvue de capacité de synthèse protéique. Une dose unique d'aspirine va donc bloquer définitivement la production de TXA2 pour toute la vie de la plaquette soit 8 à 10 jours. Cette action explique la persistance d'un effet anti-agrégant de l'aspirine à distance de la dernière prise médicamenteuse et nécessite donc l'arrêt d'une thérapeutique par ce médicament 4 à 8 jours avant tout acte potentiellement hémorragique (intervention chirurgicale, extraction dentaire…). Cet effet est obtenu pour des doses faibles d'environ 40 mg par jour. Néanmoins, à l'heure actuelle, en prévention secondaire de l'infarctus du myocarde, on recommande l'utilisation de doses quotidiennes allant de 160 à 325 mg, doses qui ont fait la preuve de leur efficacité.

En ce qui concerne les activités antalgiques, anti-inflammatoires et antipyrétiques de l'aspirine, il faut utiliser des doses quotidiennes supérieures aux doses anti-agrégantes puisque l'inhibition des cyclo-oxgénases sera réalisée par l'acide salicylique (AS), inhibiteur réversible de ces enzymes.

L'inhibition sera donc dépendante des concentrations plasmatiques d'AS, l'effet disparaissant parallèlement à la décroissance de ces concentrations. Ainsi, les doses efficaces s'étendront de 1 à 3 grammes par jour.

- ***Produits chimiques :***

Les produits chimiques utilisés au cours de cette étude sont de qualité analytique. Les solutions ont été préparées avec de l'eau distillée.

- NaCl: 58.5 g/mol.
- H_2O_2: 30.26 g/mol.
- NaOH: 40 g/mol.
- HCl: 36.47g/mol.

- H_2SO_4: 98, 7 g/mol.

III.2.2. Le dispositif expérimental :

Le dispositif a été monté au laboratoire «figure III.4» Il est constitué de :

1. Un bécher en pyrex de 200 cm^3.
2. Un générateur de courant électrique de marque « constante/ netzgerât universal PHYWE ».
3. Un agitateur de marque « Heidolph MR 3001K ».
4. Un ampère mètre de marque « auto range DMM».
5. Un pH-mètre type « HANNA instrument pH 211 ».
6. conductimètre « HANNA instrument EC 214 ».
7. Deux électrodes en fer : les dimensions des électrodes sont : 15×3×0,2 cm ; la surface des électrodes est : 29.4 cm^2.
8. Des fils électriques de connexion.
9. Un barreau magnétique.



Figure III.4 : Dispositif utilisé pour le procédé de traitement.

III.2.3. Protocol expérimental :

La dégradation de l'aspirine par procédé Électro-fenton/électrocoagulation a été réalisée dans un bécher de 200 ml rempli par les solutions de l'aspirine à traiter et ceci dans les conditions opératoires choisies. Le suivi du pH des solutions préparés est effectué à l'aide d'un pH-mètre (HANNA); le réglage du pH est réalisé en utilisant des solutions de NaOH « 2N » et de HCl « 1N » **(Xu. N, et al 2013, Ihoş.M, 2005)**. L'anode et la cathode sont des plaques en fer utilisés comme source des ions de fer pour les deux procédés dans les dimensions sont 15×3×0.2 cm. Les électrodes sont placées verticalement au centre du bécher à une distance inter-électrodes bien déterminée (2 cm). Des quantités requises du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) ont été ajoutées dans le réacteur. Les solutions sont homogénéisées à l'aide d'un agitateur magnétique maintenu à une vitesse de 300 tr /min et en utilisant un barreau magnétique. Le courant appliqué entre ces deux électrodes est imposé par un générateur de courant électrique. La connexion entre le générateur, l'Ampère mètre et les électrodes est assurée par des câbles électriques, les jonctions électriques sont soigneusement protégées de tout choc électrique.

Pour déterminer les conditions opératoires optimales, on a fait varier l'un des paramètres suivants: le *pH de la solution*, *la densité du courant*, *la concentration de H_2O_2*, *le temps d'électrolyse*, *la concentration initiale d'aspirine*.

Pour chaque essai la solution traité est laissée ensuite se décanter et le surnageant sera filtrer (figure III.5).



Figure III.5 : Filtration de l'effluent

Par la suite, la solution récupérée a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre UV/Visible pour mesurer l'absorbance et ceci dans le but de déterminer la concentration de l'effluent après traitement ainsi que le taux d'élimination de l'aspirine.

Le taux d'élimination est calculé par l'équation :

$T(\%) = (C_0-C)/C_0 * 100$

Avec : T : taux d'élimination %.

C_0 : concentration initiale en g/l.

C : concentration à l'équilibre en g/l.

III.2.4. Technique d'analyse et mode opératoire :

- **Spectrophotométrie :**

La technique analytique utilisée dans notre travail est la spectrophotométrie UV / Visible. La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution. Plus cette espèce est concentrée plus elle absorbe la lumière dans les limites de la proportionnalité énoncées par la loi de BEER-LAMBERT :

$A = \log (I_0/I)$ **(III.1)**

I_0 : intensité initiale de la lumière traverse.

I : intensité de la lumière transmise.

A : absorbance.

La densité optique des solutions est déterminée par spectrophotomètre préalablement étalonné sur la longueur d'onde d'adsorption d'espèce chimique.

- Si le milieu homogène est une solution d'un composé à la concentration molaire c (exprimé en mol $.L^{-1}$), absorbant dans un solvant transparent on a alors :

$K = \varepsilon.c$ **(III.2)**

- K est le coefficient d'absorption, le rapport I_0/I est la transmission,

L'intensité des radiations transmises et donnée par la loi de Beer-Lambert :

$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l.C$ **(III.3)**

A_λ : est l'absorbance de la solution à la longueur d'onde.

C : (mol $.l^{-1}$) est la concentration de l'espèce absorbante.

l : (cm) est le trajet optique.

ε_λ : ($mol^{-1}.l.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données. ε dépend de la longueur d'onde utilisé, de la température et aussi de la nature du solvant. (l étant exprimé en cm).

Le spectrophotomètre UV / Visible utilisé est de la marque « Shimadzu ».



Figure III.6 : Spectrophotomètre UV-Visible

Pour déterminer les absorbances des solutions et tracer la courbe d'étalonnage on a suivit le protocole expérimental suivant.

- **Procédure :**

a) Préparation des solutions standard du Fe-Salicylate :

1- On met respectivement dans des fioles (SA1, SA3.5, SA6.5, et SA9) 1.0, 3.5, 6.5 et 9.0 ml d'acide salicylique de 0.000725 M.

2- On Complète le volume total, dans chaque fiole, à 10,0 ml par l'addition d'une solution de 0.0200M $FeCl_3$ (figure III.7)

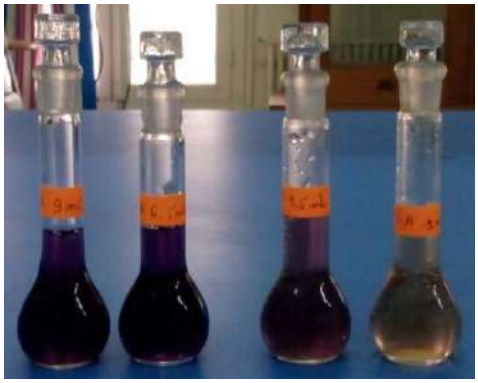


Figure III.7 : Les solutions standard du Fe-Salicylate

b) Analyse d'aspirine commerciale ASA :

1- On Pèse un comprimé d'aspirine commerciale directement dans un bécher approprié (figure III.8).

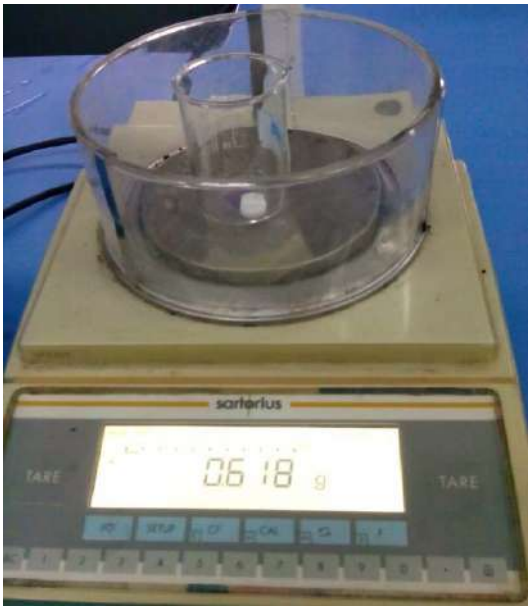


Figure III.8 : Pesé d'un comprimé d'aspirine

2- On ajoute 3.5 ml de NAOH 0.1 M.

3- On chauffe lentement le mélange sur une plaque chauffante, pendant environ 5 minutes, jusqu'à ce que le comprimé soit dissous (figure III.9).



Figure III.9 : Dissolution d'un comprimé d'aspirine

4- On laisse refroidir la solution.

5- On met la solution dans un flacon de 100 ml.

6- On rempli la fiole jusqu'au 100 ml avec de l'eau distillée (stock ASA inconnu).

7- On met 2.0 ml de la solution stock ASA inconnu dans une fiole de 50 ml.

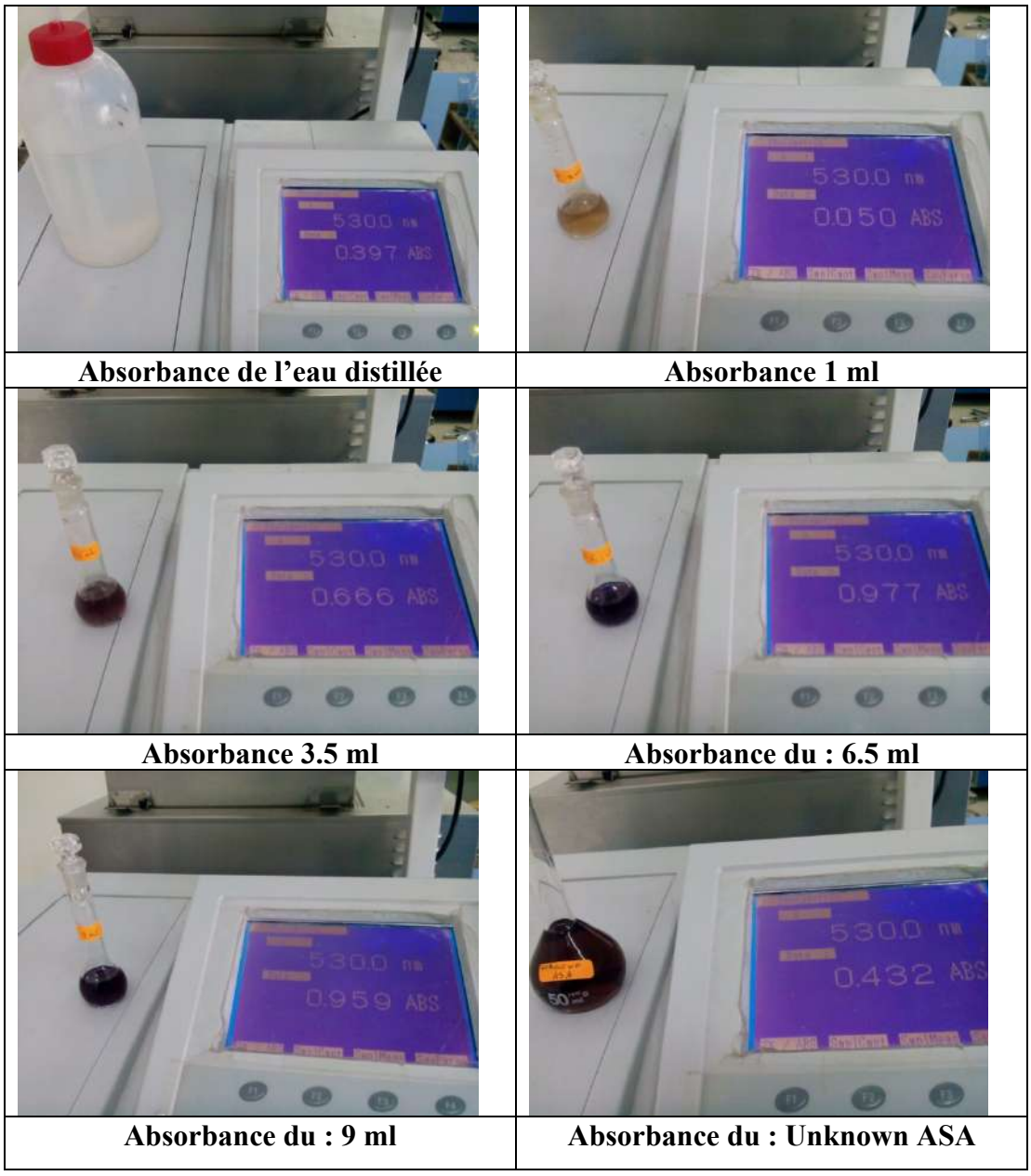
8- On Ajuste le volume jusqu'au 50 ml par une solution $FeCl_3$ 0.0200M (ASA inconnu) (figure III.10).



Figure III.10 : Stock ASA inconnu

9- On mesure l'absorbance de solutions préparées à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde 530 nm (**http://www.uob.edu.bh/uob__files/79/ Exp_6_Spectroscopy_of_aspirin. pdf).**

Les résultats obtenus sont représentés dans la Figure III.10**.**



Absorbance de l'eau distillée	Absorbance 1 ml
Absorbance 3.5 ml	Absorbance du : 6.5 ml
Absorbance du : 9 ml	Absorbance du : Unknown ASA

Figure III.11 : Absorbances des solutions préparées

La courbe d'étalonnage a été réalisée en exprimant la variation de l'absorbance en fonction de la concentration de L'acide acétylsalicylique. Elle est représentée sur la figure III.11, cette courbe nous servira de base dans l'analyse quantitative de notre polluant durant les expériences de dégradation. Le tableau III.1 représente l'absorbance de chaque solution en fonction de la concentration

Tableau III.1 : Absorbance à 530 nm en fonction de la concentration de L'acide acétylsalicylique

V (ml)	9	6.5	3.5	1
C (mole/l)	0,0006525	0,00047125	0,00025375	0,0000725
ABS	1,0583	0,789	0,4766	0,2275

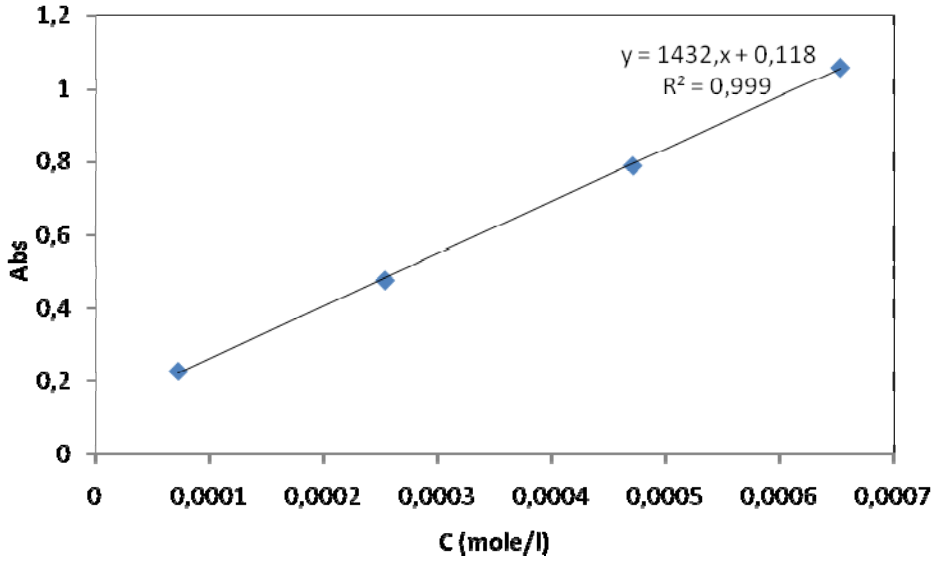


Figure III.12 : La courbe d'étalonnage de L'acide acétylsalcylique à λ max = 530 nm.

➢ **Analyse du comprimé d'aspirine :**

• La masse du comprimé d'Aspirine est de **0.618 g** ;

• L'absorbance de l'acide acétylsalicylique inconnu (ASA inconnu) = **1.2277** ;

• La concentration de l'acide acétylsalicylique inconnu, en se référant à la courbe d'étalonnage, est de **$7.74x10^{-4}$mol/l** ;

• Concentration de la solution mère d'acide acétylsalicylique inconnu (stock ASA inconnu) = (50.0/2.00) x Conc. = **0.01937 mol/l**.

III.2.5. Effet des paramètres opérationnels sur le taux de dégradation :

III.2.5.1. Effet du pH initial :

Pour mieux comprendre l'effet du pH sur la dégradation de l'Aspirine et déterminer le pH optimal de dégradation de la molécule acétylsalicylique. Différentes solutions ont été préparées à des pH distincts (3 – 5 – 7 et 10) (**Kurt et al., 2007 ; Nidheesh et al., 2012 et Ait Ouaissa et al., 2014**)

Pour chaque pH, on met 200 ml de la solution mère (0.01937 mol/l) dans cinq béchers. On ajoute à chaque bécher 1 g de NaCl et 1100 mol/l d'H_2O_2 (**Kurt et al., 2007**). Chaque bécher est maintenu sous agitation pendant un temps de traitement de : 10, 30, 50, 80 et 110 minutes.

Pour commencer le procédé de traitement, deux plaquettes en fer, déjà fixées sur un support et éloignées entre elles par une distance de 02 cm (**Ait Ouaissa et al., 2014**), sont placés au centre du bécher concerné jusqu'à 4.5 cm de profondeur dans la solution.

Les deux électrodes sont relies à un générateur de courant est alimenté par un courant électrique de 1.17A (40 mA/cm^2) (**Eryuruk et al., 2014, Dai et al., 2012**).

III.2.5.2. Effet de la densité du courant :

Les mêmes étapes effectuées pour l'étude de l'effet du pH initial sont répétées pour l'effet de la densité du courant, tout en prenant un pH fixe (le pH optimal obtenu à partir de l'étape précédente). La densité de courant a été pris comme variable prenant les valeurs : 20mA/cm^2, 40 mA/cm^2, 60 mA/cm^2 et 80 mA/cm^2 (**Eryuruk et al., 2014 ; Dai et al., 2012)**.

III.2.5.3. Effet de la concentration de (H_2O_2) :

Quant à l'effet de la concentration de H_2O_2, on garde le pH optimal et la densité de courant optimale obtenus précédemment et on fait varier la concentration de H_2O_2 à 500mg/l, 700mg/l, 900mg/l, 1100mg/l et 1300 mg/l (**Dai et al., 2012**).

III.2.5.4. Effet du temps de traitement :

Pour le temps de réaction, on répète les mêmes étapes que précédemment avec les conditions optimales obtenues pour le pH initial, la densité de courant, la concentration de H_2O_2 en suivant les expériences pendant 10 min, 30 min, 50 min, 80 min et 110 min **(Dai et al., 2012**).

III.2.5.5. Effet de la concentration initiale de l'aspirine :

Pour étudier l'effet de la concentration initial de l'aspirine, les conditions opératoires ont été prises à leurs valeurs optimales, tout en variant la concentration initiale de l'aspirine à 100 mg/l, 250 mg/l, 500 mg/l, 700 mg/l et 1000 mg/l (**Dai et al., 2012**).

III.3. Résultats et discussion :

III.3.1. L'effet du pH initial :

Le pH est l'un des facteurs les plus importants pour le processus électro-Fenton ainsi que l'électrocoagulation. Généralement le processus Fenton a été réalisé en milieu acide. La plupart des études ont indiqué que le pH optimal du processus Fenton est d'environ 3 (**Ghoneim et al., 2011 ; Mei et al., 2007**). Pour l'électrocoagulation, le pH qui favorise le processus est compris entre 4 et 10 (**Ait Ouaissa et al., 2014**). On peut constater à partir du tableau III.2 et la figure III.12 que lorsque le pH augmente de 3 jusqu'à 10, les taux de dégradation augmentent en prenant des valeurs maximales (97.30- 98.32 %) pour un pH égal à 5. Malgré que le pH 5 corresponde aux taux d'élimination les plus élevés, on remarque qu'au pH 3, 7 et 10, les valeurs des taux de dégradation sont aussi importantes. Ceci peut être expliqué par le mécanisme de l'électrocoagulation et de l'électro-fenton.

Tableau III.2 : Effet du pH initial de milieu sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine

pH / Temps (min)	3	5	7	10
10	83.46	97.30	88.57	89.15
30	82.85	97.27	97.11	92.51
50	86.96	97.62	96.24	91.45
80	86.29	98.32	98.09	96.44
110	92.78	97.98	95.82	91.95

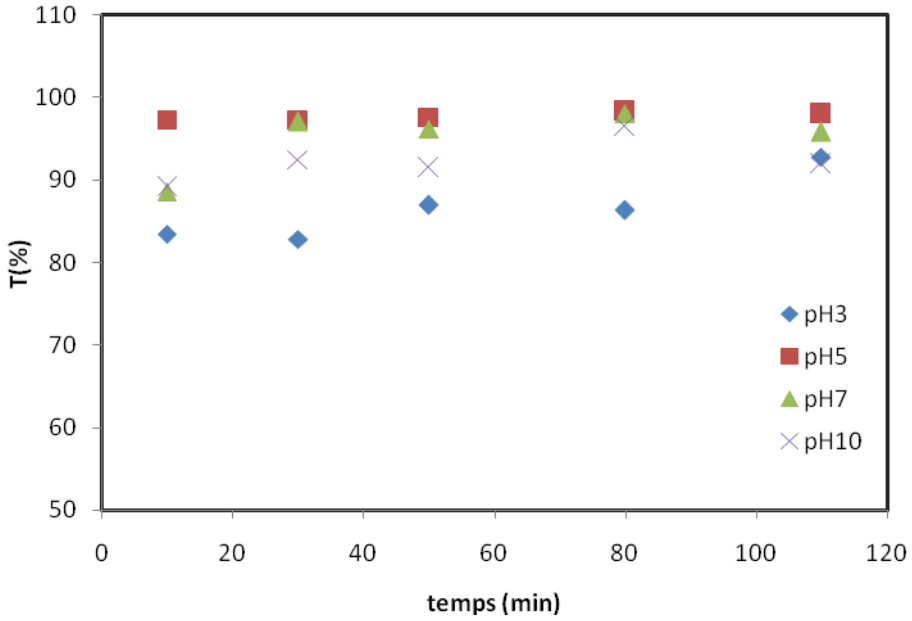


Figure III.13 : Effet du pH initial sur les taux d'élimination

Dans le procédé traditionnel de Fenton, les espèces de fer commencent à précipiter sous forme d'hydroxydes ferriques à des valeurs de pH plus élevées. D'autre part, les espèces fer forment des complexes stables avec H_2O_2 à des plus pH faibles, ce qui conduit à la désactivation des catalyseurs. Par conséquent, l'efficacité d'oxydation diminue considérablement. Un milieu acide est la condition favorable pour la production de H_2O_2 (Eq III.4).

$$O_2+2H^++2\,e^- \rightarrow H_2O_2 \qquad \textbf{(III.4)}$$

Cependant, un pH bas favorise également l'évolution d'hydrogène, comme indiqué dans l'équation (III.2), ce qui réduit le nombre de sites actifs pour générer du peroxyde d'hydrogène (**Wang et al., 2010**).

$$H_2O_2+2H^++2\,e^- \rightarrow 2H_2O \qquad \textbf{(III.5)}$$

En outre, à un pH inférieur à 3, le peroxyde d'hydrogène resterait constant en fonction de la formation d'ions oxonium (par exemple, $H_3O_2^+$ Comme dans l'équation III.6.(**Ghoneim et al., 2011**).

$$H_2O_2+H^+ \rightarrow H_3O_2^+ \qquad \textbf{(III.6)}$$

Le procédé Fenton devient moins efficace à pH< 3, à cause de la régénération de Fe^{2+} par la réaction entre Fe^{3+} et H_2O_2 (**Ramirez, 2008 ; Pignatello, 1992**).

À des pH élevés, l'efficacité du processus E-Fenton diminue rapidement, surtout à des pH> 5. Cela est dû au fait que H_2O_2 est instable en solution basique. Le H_2O_2 se décompose rapidement en oxygène et d'eau à pH neutre ou pH basique (**Shemer et al., 2001 ; Wang et al., 2006**).

L'augmentation du pH au cours du processus d'Electro-Fenton conduit à l'électrocoagulation par lequel les polluants sont éliminés par attraction et / ou complexation électrostatique des réactions dues à la conversion du Fe^{2+} et Fe^{3+} en Fe(OH)n (**Mollah et al., 2001**).

Pendant le processus d'EC, lors d'une oxydation dans un système d'électrolyse le fer produit de l'hydroxyde de fer, $Fe(OH)_n$, où n = 2 ou 3. Deux mécanismes ont été proposés pour la production de Fe (OH) n (**Mollah et al., 2001**).

• Mécanisme 1

Anode:

$$4Fe_{(s)} \rightarrow 4Fe^{2+}_{(aq)} + 8e^{-} \quad \textbf{(III.7)}$$

$$4Fe^{2+}_{(aq)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 8H^{+}_{(aq)} \quad \textbf{(III.8)}$$

Cathode:

$$8H^{+}_{(aq)} + 8e^{-} \rightarrow 4H_{2(g)} \quad \textbf{(III.9)}$$

Réaction global :

$$4Fe_{(s)} + 10H_2O_{(l)} + O_{2\,(g)} \rightarrow 4Fe(OH)_{3(s)} + 4H_{2\,(g)} \quad \textbf{(III.10)}$$

Mécanisme 2 :

Anode:

$$Fe_{(s)} \rightarrow Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^{-} \quad \textbf{(III.11)}$$

$$Fe^{2+}_{(aq)} + 2OH^{-}_{(aq)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} \quad \textbf{(III.12)}$$

cathode:

$$2H_2O_{(l)} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)} + 2OH^{-}_{(aq)} \quad \textbf{(III.13)}$$

Réaction globale

$$\mathbf{Fe_{(s)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_{2(s)} + H_{2(g)}} \quad \textbf{(III.14)}$$

Le Fe(OH)n(s) formé se trouve en solution aqueux sous forme de suspension gélatineuse, qui peut éliminer les polluants des eaux usées soit par complexation ou par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation (**Mollah et al., 2001**). Dans le mode de complexation de surface, le polluant agit comme un ligand (L) de fer hydraté lié chimiquement:

$$L - H_{(aq)}(OH)OFe_{(s)} \rightarrow L - OFe_{(s)} + H2O_{(l)} \quad \textbf{(III.15)}$$

Le H_2 produit par la suite à partir de la réaction d'oxydo-réduction peut éliminer les matières organiques dissoutes ou toutes des matières en suspension. Cependant, les ions Fe^{3+} peuvent subir une hydratation et en fonction du pH de la solution, L'ion Fe^{3+} est stable seulement dans un milieu acide très oxydant, par contre l'ion Fe^{2+} est stable dans un intervalle Eh-pH relativement large. Les espèces $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$ et $Fe(OH)_3$ peuvent être présentes dans des conditions acides. Le composé insoluble $Fe(OH)_3$ est l'espèce prédominante en fer dans un large intervalle Eh-pH. Les réactions mises en jeu sont :

$$Fe^{3+}_{(aq)} + H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)^{2+}_{(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad \textbf{(III.16)}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 2H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)^{+}_{2(aq)} + 2H^+_{(aq)} \quad \textbf{(III.17)}$$

$$Fe^{3+}_{(aq)} + 3H_2O_{(l)} \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+_{(aq)} \quad \textbf{(III.18)}$$

D'autres formes hydratées de l'ion Fe^{3+}, dépendant du pH, ont été suggérées (**Kobya et al., 2003**) : $Fe(H_2O)_2^{3+}$, $Fe(H_2O)_5OH^{2+}$, $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_2^+$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$, $Fe(OH)_4^-$, $Fe(OH)_6^{3-}$, $Fe(H_2O)_4(OH)_2^+$, $Fe_2(H_2O)_8(OH)_2^{4+}$ et $Fe_2(H_2O)_6(OH)_4^{2+}$.

Ces complexes jouent le rôle de coagulant. Dans des conditions alcalines, les ions $Fe(OH)_6^-$ et $Fe(OH)_4^-$ peuvent également être présent (**Mollah et al., 2001 ; Tir, 2008**).

III.3.2. Effet de la densité de courant :

La densité de courant électrique correspond au rapport entre le courant appliqué et la surface de l'électrode. La densité de courant est un paramètre très important dans le processus d'électro-fenton. Elle est appliquée pour induire la réduction des boues d'hydrogène ferriques pour former des ions ferreux à la cathode. Il ne s'agit pas seulement de réduire la quantité de boues formées, mais améliore également la dégradation des composés cibles (**Masomboon, 2010**), Comme le courant appliqué aux électrodes augmente, la régénération d'ions ferreux à partir les ions ferriques devient très élevée (**Atmaca, 2009**). Dans le processus

d'électrocoagulation, la densité de courant est un paramètre critique, car c'est le seul paramètre opératoire qui peut être directement contrôlé. Il a été suggéré que la densité de courant détermine directement le taux de génération de bulles et le dosage de coagulant (**Chen, 2004**).

L'effet de la densité de courant appliqué sur le pourcentage de dégradation l'aspirine est représenté dans le tableau III.3 et la figure III.13**.**

Tableau III.3 : Effet de la densité de courant sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine.

Densité de courant (mA/cm^2) / **Temps (min)**	20	40	60	80
10 min	98.17	99.32	98.81	98.40
30 min	98.41	99.95	98.83	98.95
50 min	99.05	99.38	98.99	99.01
80 min	98.91	99.89	98.99	99.23
110 min	99.40	99.95	97.62	99.26

D'après les résultats obtenus on remarque que pour une densité de courant allant de 20 mA/cm^2 jusqu'à 80 mA/cm^2, on a eu de très bons taux de dégradation (≈ 98 %). Mais il est évident de noter que pour une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, nous avons eu des valeurs maximales de taux de dégradation (≈ 99.9 %).

On peut expliquer ces résultats par l'effet de la densité de courant électrique sur le phénomène d'électrolyse pour le procédé électro-fenton/électrocoagulation. Le courant appliqué est la force motrice pour la réduction de l'oxygène conduit à la production de peroxyde d'hydrogène à la cathode. La densité de courant augmente le quantum de peroxyde d'hydrogène produit, en augmentant ainsi le nombre de radicaux hydroxyles dans le milieu électrolyte, qui sont très réactifs et responsables de la dégradation de l'effluent synthétique.

Lorsque la densité de courant augmente, le temps de traitement diminue en raison de la forte dissolution des électrodes. Il en résulte donc davantage de déstabilisation des particules du polluant ; par ailleurs le taux de production des bulles d'hydrogène augmente et

leur taille diminue lorsque la densité de courant augmente. Tous ces effets sont bénéfiques pour une élimination efficace du polluant par flottation (**Mollah et al., 2004**).

Cependant, la diminution du pourcentage de dégradation qui dans notre cas n'est pas assez remarquable pourrait être attribuée à la réaction de dégagement d'hydrogène en compétition, ce qui diminue l'efficacité du processus.

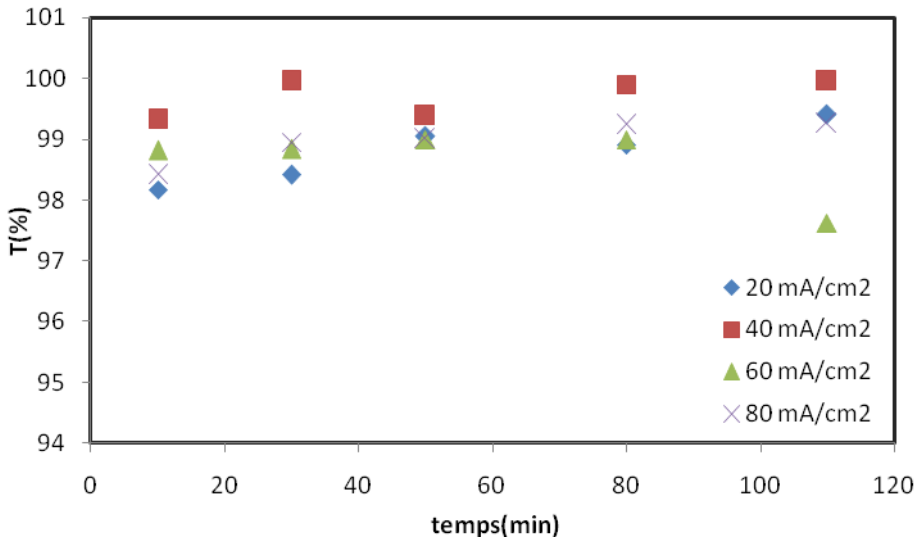


Figure III.14 : Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination.

III.3.3 : L'effet de la concentration de H_2O_2 :

La concentration initiale en H_2O_2 joue un rôle important dans le processus d'électro-fenton. L'effet de la concentration initiale du peroxyde d'hydrogène sur le taux de dégradation de a été représenté dans le tableau III.4 et la figure III.14.

Tableau III.4 : Effet de la concentration initial de H_2O_2 sur les taux de dégradation (%) de l'aspirine.

[H_2O_2] (mg/l) / Temps (min)	500	700	900	1100	1300
10	92.01	94.345	93.32	97.30	95.69
30	95.12	94.55	94.44	97.27	95.41
50	95.90	94.90	94.63	97.62	96.59
80	97.48	96.27	96.20	98.32	96.41
110	96.49	96.62	95.94	97.98	96.63

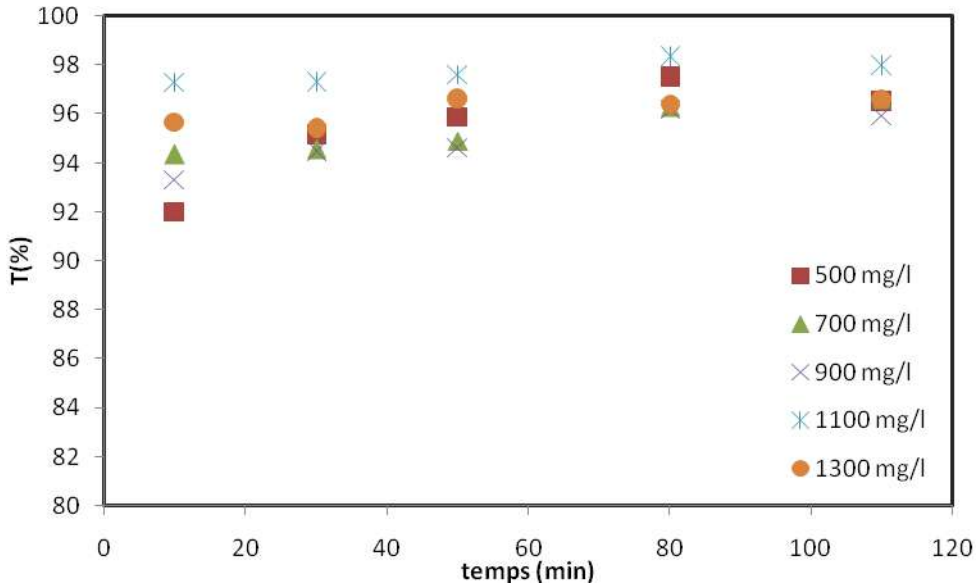


Figure III.15 : Effet de la densité de courant sur les taux d'élimination.

Les résultats obtenus ont montré une augmentation des taux de dégradation de l'aspirine pour atteindre des valeurs maximales à 1100 mg/l de H_2O_2. Au delà de ces valeurs, il y a eu une légère diminution des taux d'élimination.

L'élimination des polluants augmente avec l'augmentation de la concentration de H_2O_2. Cette augmentation est due à l'augmentation de la concentration en radicaux hydroxyles comme un résultat de l'addition du H_2O_2 (Eq III.19) (**Ting et al., 2009**)

$$Fe^{2+}+H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+}+ OH^-+OH^{\bullet} \quad \textbf{(III.19)}$$

Zhang et al. (2007), ont rapporté que l'efficacité du peroxyde d'hydrogène pour éliminer les matières organiques dans une solution de lixiviation a diminué avec l'augmentation de la dose de réactif de Fenton.

Lors d'une dose élevée de H_2O_2, la diminution de l'efficacité d'élimination peut être dû à la recombinaison des radicaux hydroxyles et aussi à la réaction entre les radicaux hydroxyles et le H_2O_2, contribuant à la capacité de piégeage du l'$OH^{\bullet}$. Équations (III.20, III.21, III.22)

$$OH^{\bullet}+H_2O_2 \rightarrow HO^{\bullet}{}_2+H_2O \quad \textbf{(III.20)}$$

$$HO^{\bullet}2+OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2+O_2 \quad \textbf{(III.21)}$$

$$2OH^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 \quad \textbf{(III.22)}$$

III.3.4. Effet de la concentration initiale d'aspirine :

La concentration initiale de l'acide acétylsalicylique est un paramètre très important dans le traitement des eaux usées. L'effet de la concentration initiale d'aspirine sur le taux de dégradation est représenté sur le tableau III.5 et la figure III.15**.**

Tableau III.5 : Effet de la concentration initial de l'aspirine sur les taux de dégradation (%)

[aspirine] (mg/l) / Temps (min)	100	250	500	750	1000
10	96.56	91.39	97.30	93.05	89.47
30	97.74	95.70	97.27	92.92	89.89
50	96.99	97.04	97.62	90.87	91.78
80	97.75	97.08	98.32	93.26	92.98
110	99.23	96.92	97.98	93.58	95.35

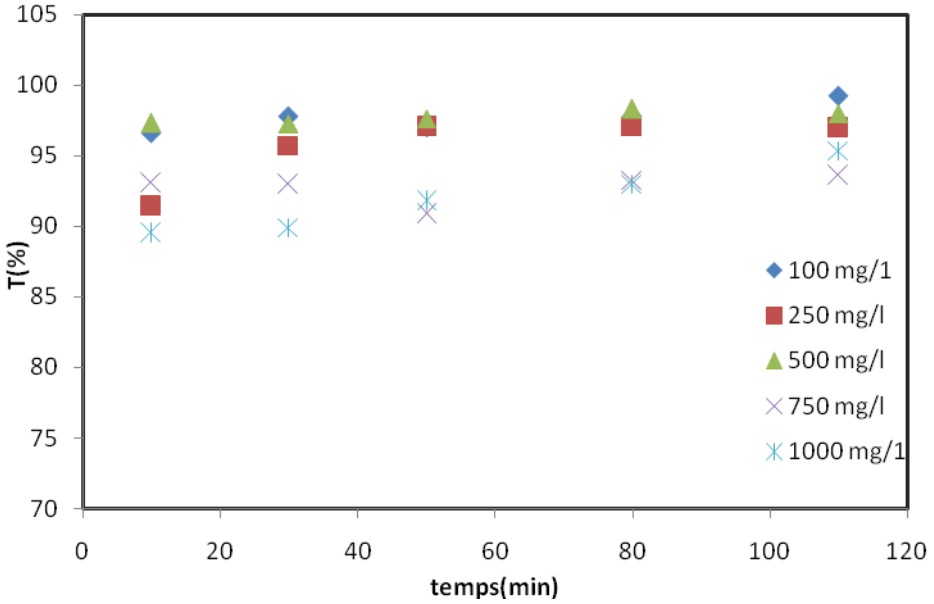


Figure III.16 : Effet de la concentration initial de l'aspirine sur les taux de dégradation (%).

Les résultats obtenus montrent que l'efficacité d'élimination (pour la même durée de traitement) diminue lorsque la concentration de l'aspirine augmente dans la solution traitée. L'augmentation de la concentration de l'aspirine de 100 à 1000 mg/l diminue le taux de minéralisation de 96.56% à 89.47% pour un temps de traitement de 10 min et de 99.23% à 95.35% au bout de 110 min.

L'augmentation de la concentration initiale de l'aspirine augmente le nombre de molécules l'aspirine dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, et le même nombre de molécule coagulante ce qui conduit à la diminution du taux de dégradation (**Zhao, 2004**).

III.3.5. L'effet du temps d'électrolyse:

Le temps de réaction influe sur l'efficacité de traitement du processus électrochimique. L'efficacité de dégradation de l'aspirine dépend directement de la production de radicaux hydroxyles et les agents coagulants sur les eaux usées pharmaceutiques.

Le pourcentage de dégradation de l'acide acétylsalicylique en fonction du temps d'électrolyse est donné dans le tableau III.7 et la figure III.16.

Nous constatons que le temps d'électrolyse joue un rôle prépondérant et a un effet remarquable sur l'efficacité du traitement. Le taux d'élimination augmente en fonction du temps d'électrolyse. Cette augmentation d'efficacité s'explique par une élimination de l'aspirine adsorbée dans les flocs, et une oxydation des molécules d'aspirine par les radicaux d'hydroxyles.

Tableau III.6 : Effet du temps d'électrolyse sur les taux de dégradation (%)**.**

Temps (min)	les taux de dégradation en % de l'aspirine
10	96,56
30	97,74
50	96,99
80	97,75
110	99,23

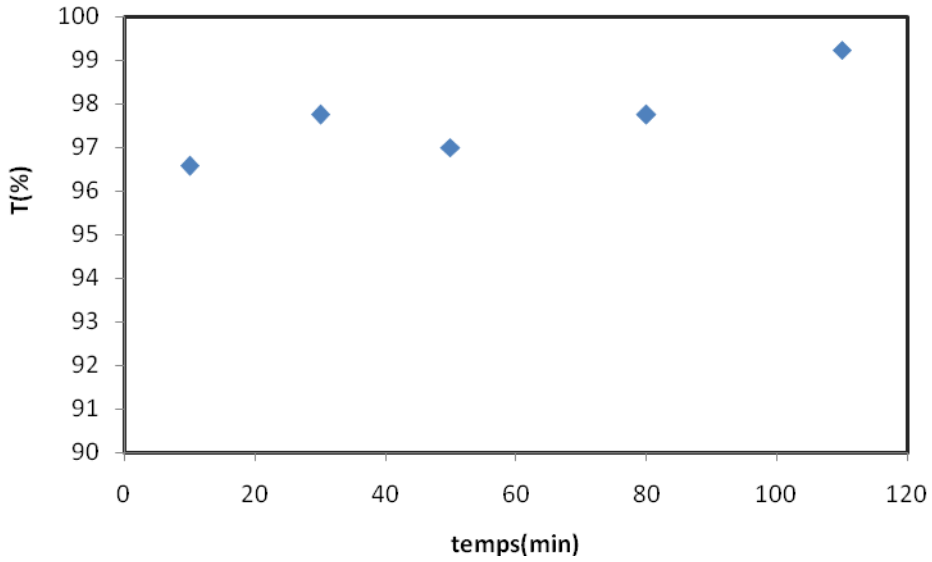


Figure III.17 : Effet du temps d'électrolyse sur les taux de dégradation (%).

III.4. Conclusion :

Dans ce travail nous avons étudié la performance d'un procédé d'oxydation avancé (électro-fenton) couplé à l'électrocoagulation dans la dégradation d'un anti-inflammatoire (l'aspirine).

Pour cela nous avons étudié les effets des paramètres opératoires influant les taux de dégradation de l'aspirine.

Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH initial égale 5, une concentration de H_2O_2 de 1100 mol/l 0, une densité de courant égale à 40 mA/cm^2, une concentration initiale d'anti-inflammatoire de 100 mg/l et un temps de traitement entre 110 min on a eu de bons taux de dégradation, 99,23%.

Conclusion générale

Le but de ce travail consisté à étudier l'effet du couplage de deux procédés de traitement des effluents pharmaceutiques, l'électrocoagulation et l'électro-fenton pour la dégradation de l'aspirine dans l'eau. Cet anti-inflammatoire est l'un des médicaments les plus consommés au monde.

Le procédé électro-fenton a été appliqué à la dégradation et à la minéralisation des solutions aqueuses chargées d'aspirine. La dégradation est effectuée par l'action des radicaux hydroxyles sur les composés organiques. Ces radicaux sont capables de dégrader la quasi totalité des polluants organiques et persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé (E°= 2,70 V/ESH) et de leur non sélectivité vis-à-vis de ces derniers.

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+}, Fe^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation-floculation des polluants que l'on souhaite éliminer.

Au cours de ce travail, l'étude a porté sur des échantillons synthétiques avec une concentration initiale d'aspirine bien déterminée. L'étude des divers paramètres (pH, la densité de courant, la concentration de H_2O_2, le temps d'électrolyse, et concentration initiale d'aspirine) susceptibles d'influencer la dégradation d'anti-inflammatoire par le procédé électro-Fenton couplé à l'électrocoagulation, a été réalisée pour déterminer des valeurs optimales.

Au cours de cette étude nous avons montré que ces paramètres ont une grande influence sur les taux d'élimination de l'aspirine. Les résultats obtenus ont montrés qu'avec un pH initial égale à 5, une densité de courant égale à 40mA/cm^2, une concentration de H_2O_2 égale à 1100 mg/l, une concentration d'antibiotique de 100 mg/l et un temps d'électrolyse égale à 110 min on a eu de meilleures taux de dégradation, 99.23%.

Nous souhaitons par la suite utiliser le procédé de traitement pour traiter un spectre large de médicament. Et ceci en utilisant d'autres méthodes d'analyses plus performant par exemple la chromatographie en phase liquide, la spectrométrie de masse ou des méthodes d'analyses couplées.

Références bibliographiques :

A

* **Académie nationale de pharmacie, 2008** : Médicaments et Environnement. Paris, Académie nationale de pharmacie, 103p.

* **Agence de l'eau, 2014** : Traitement des substances toxiques (document, Etude sur les coûts de la réduction des rejets de substances toxiques, Fiches Traitements, France, online : http://www.environnement-industrie.com/IMG/RSDE/Information%20en%20PACA/FichesTraitement.pdf.

* **Ai Z., Mei T., Liu J., Li J., Jia F., Zhang L., Qiu J., 2007 :** Fe@Fe_2O_3core-shell nanowires as an iron reagent. 3. Their combination with CNTs as an effective oxygen-fed gas dif-fusion electrode in a neutral electro-Fenton system, J. Phys. Chem., pp 14799–14803.

* **Ait Ouaissa Y., Chabani M., Amrane A., Bensmaili A., 2014** : Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption, J. Environ. Chem. Eng., pp 177–184.

* **Al-Momani F., Gonzalez O., Sans C., Esplugas S., 2004** : Combining photo-Fenton process with biological sequencing batch reactor for 2,4 dichlorophenol degradation, Water Sci. Technol. 49 (4), pp 293-298.

* **Al-Sawah M.A., Richard D., De Bellefon C., Chovelon J.-M., Ferronato C., 2010 :** Photocatalytic degradation of ammonium ions in the presence of doped TiO_2, Comptes Rendus Chimie, 13, pp 502-507.

* **Atmaca E., 2009** : Treatment of landfill leachate by using electro-Fenton method, J.Hazard. Mater. 163, pp 109–114.

B

* **Bacchin Patrice, Benjamin Espinasse, Yolaine Bessiere, David F. Fletcher, Pierre Aimar, 2008 :** Numerical simulation of colloid dead-end filtration: Effect of membrane characteristics and operating conditions on matter accumulation, Presented at the International Congress on Membranes and Membrane Processes (ICOM), Seoul, Korea, 08p.

* **Balanosky E., Lopez A., Kiwi J., 1998 :** Degradation of naphthalene-1,5-disulphonate in a ow reactor. Modelling via reduced dimensionless centered variables, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 119, pp 151-164.

* **Banat, I.M., Nigam, P., Singh, D., Marchant, R., 1996** : Microbial decolorization of textile-dye-containing effluent: a review. Biores. Technol. 58, pp 217–227.

* **Barclay S., Buckley C., 2000 :** Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production. The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission.

* **Baxendale J. H., Wilson, J. S., 1957 :** The Photolysis of Hydrogen Peroxide at High Light Intensities, Trans. Faraday Soc., 53, pp 344-356.

* **Benoit-Marquié F., Wilkenhöner U., Braun A.M., Oliveros E., Maurette M.-T., 1999** : Lampes à excimère au Xe et XeCl adaptées à la photochimie, applications à la dégradation de matière organique en phase gaz, 4e Colloque sur les Sources cohérentes et incohérentes UV, VUV et X Applications et développements récents J. Phys. IV France 09, pp Pr5-113-Pr5-116.

* **Ben azzouna R., hamdane R., 2011** : Histoire de la pharmacie en Tunisie (VIIIE siècle-1976), Harmattan, 274 p

* **Bowers A. R., Cho S. H., Singh A., 1991 :** Chemical oxidation of aromatic compounds; comparison of H_2O_2, $KMnO_4$ and O_3 for toxicity reduction and improvement in biodegradability. In Chemical Oxidation Technologies for the Nineties, eds. A. R. Eckenfelder, A. R. Bowers and J. A. Roth, Technomic Publish. Co., Lancaster, PA., pp 11-25.

* **Boye, B., Dieng, M.M., Brillas, E., 2003** : "Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid", J. electroanal. Chem., V557, pp 135-146.
* **Brillas E., Mur E., Sauleda R., Sanchez L., Peral J., Domenech X., Casado J., 1998** : "Aniline mineralization by AOP's: anodic oxidation, photocatalysis, electro-Fenton and photo-Fenton processes", Appl. Catal. B: Environ., V.1631, 42p.
* **Brosillon S., Lhomme L., Vallet C., Bouzaza A., Wolbert D., 2008 :** Gas phase photocatalysis and liquid phase photocatalysis: Interdependence and influence of substrate concentration and photon flow on degradation reaction kinetics, Applied Catalysis B: Environmental 78, pp 232–241.
* **Brown DH, Hitz HR, Schafer L, 1981 :** The assessment of the possible inhibitory effect of dyestuffs on aerobic wastewater bacteria. Experience with a screening test. Chemosphere, 10, pp 245-261.

C

* **Carliell C.M., Barclay S.J., NaidooN., Bucley C.A., Mulhlland D.A**., **1995 :** Senior, E., Microbial decolourisation of a reactive azo dye under anaerobic conditions. Water SA, 21 (1), pp. 61-69.
* **Chacon Juan Matıas, Leal Ma. Teresa, Sanchez Manuel,. Bandala Erick R, 2006** : Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, Dyes and Pigments, 69, pp. 144-150.
* **Chebli Derradji, 2012 :** Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique, Thèse doctorat, univ Setif, 187 p.
* **Chen G., 2004** : Electrochemical technologiesin wastewater treatment, Sep. Purif. Technol, 38, 1, pp 11-41.
* **Clara M., Strenn B., Gans O., Martinez E., Kreuzinger N., Kroiss H., 2005** : Removal of selected pharmaceuticals, fragrances and endocrine disrupting compounds in a membrane bioreactor and conventional wastewater treatment plants. Water Research 39, 4797-4807.
* **Clement M., 2003** : Les intoxications des animaux de compagnie par les medicaments a usage Humain. Cas relèves au centre antipoison animalier d'Alfort et résultats d'enquête auprès de vétérinaires praticiens, thèse doctorat vétérinaire, France, pp : 65-69.
* **CNIDEP, 2014** : Protection des ressources en eau dans l'artisanat : Traitements de surfaces, Traitement des eaux de rinçage par électrocoagulation, France, online : http://www.cnidep.com/electrocoagulation157.html
* **Comninellis C., Pulgarin C., 1993** : "Electrochemical oxidation of phenol for wastewater treatment using SnO_2 anodes", J. Appl. Electrochem., V.23, pp 108-112.
* **Coughlin MF, Kinkle BK, Bishop PL. 2002 :** Degradation of acid orange 7 in an aerobic biofilm. Chemosphere 46, pp. 11-19.
* **Crini Gregorio et Badot Pierre-marie, 2007** : Traitement et épuration des eaux industrielles polluées (procédés membranaires bio-adsorption et oxydation chimique, Université de Franche comté, France, AFSSA, ISBN : 978-2- 84867-197-0, 350 p.

D

* **Dai Q, Xia Y, Jiang L, Wenlong Li, Wang J, Chen J, 2012** : Enhanced Degradation of Aspirin by Electrochemical oxidation with Modified PbO2 Electrode and Hydrogen Peroxide., Int. J. Electrochem. Sci., pp 12895 – 12906.
* **Daughton C. et Ternes T.A., 1999** : Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change ? Environmental Health Perspectives 107, pp 907-938.

* **Della Greca M., Fiorentino A., Isidori M., Lavorgna M., Previtera L., Rubino M., Temussi F., 2004** : Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms, Chemosphere, 54, 629-637.
* **Djebbar K.**, **Aliouche S., Chenini H., Sehili T., 2009 :** Decolourization process of an azoique dye (Congo red) by photochemical methods in homogeneous medium, Desalination, 247, pp. 412-422.
* **Djeddi Hamsa, 2007 :** Utilisation des eaux d'une station d'épuration pour l'irrigation des essences forestières urbaines, Magistère en écologie et environnement, université Mentouri Constantine, 144 p.
* **Donlon B., Razo-Flores E., Luijten M., Swarts H., Lettinga H., Fiel J.A., 1997** : Detoxification and partial mineralization of the azo dye Mordant Orange 1 in a continuous upflow anaerobic sludge blanket reactor. Appl. Microbiol. Biotechnol. 47, pp. 83-90.

E

* **Eryuruk, K., Tezcanun, U. , Bakir Ogutveren U, 2014** : Electrocoagulation in a Plugflow Reactor: The Treatment of Cattle Abattoir Wastewater by Iron Rod Anodes; Int. J. Environ. Res., 8(2), pp 461-468.

F

* **Fongsatitkul P., Elefsiniotis P., Yamasmit A., Yamasmit N., 2004** : Use of sequencing batch reactors and Fenton's reagent to treat a wastewater from a textile industry, J. Biochem. Eng. 21, pp. 213–220.
* **Fox M.A., Dulay M.T., 1993 :** Heterogeneous photocatalysis. Chem. Rev, 93, pp. 341-357.

G

* **Garcıa-Montano J., Torrades Francesc, Garcıa-Hortal J.A., Domenech X., Peral J., 2006 :** Combining photo-Fenton process with aerobic sequencing batch reactor for commercial hetero-bireactive dye removal, Applied Catalysis B: Environmental 67, pp.86-92.
* **Garric J., Ferrari B., 2005** : Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique : que savons-nous ? Revue des sciences de l'eau. 18/3, pp 307 – 330.
* **Gerhardt C., 1853**: Untersuchungen über die wasserfreien organischen Säuren, Liebigs Annalen, ISSN: 0075-4617, vol. 87, n° 2, pp 149-179.
* **Gernjak W., Fuerhacker M., Fernandez-Ibanez P., Blanco J., Malato S., 2006 :** Solar photo-Fenton treatment—process parameters and process control. Appl. Catal. B: Environ. 64, pp. 121-130.
* **Ghoneim M.M, El-Desoky H.S., Zidan N.M., 2011** : Electro-Fenton oxidation of SunsetYellow FCF azo-dye in aqueous solutions, Desalination 274, pp 22–30 * **Goldstein S**.,
* **Gong J., Liu Y., Sun X., 2008 :** O_3 and UV/O_3 oxidation of organic constituents of biotreated municipal wastewater, Water Search 42, pp. 1238-1244
* **Grimm J., Bessarabov D., Sanderson R., 1998** : "Electro-assisted methods for waterpurification", Desalination, V. 115, pp 285-294.
* **Gros, M.; Petrovic, M.; Barcelo, D., 2006** : Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386, (4), 941-952.
* **Guivarch E. Z., 2004** : Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée,
* **Gultekin I**., **Ince N.H., 2006 :** Degradation of aryl-azo-naphthol dyes by ultrasound, ozone and their combination: effect of alpha-substituents, Ultrason. Sonochem. 13 (3), pp. 208-214.

H

* **Halmann M., 1996 :** Photodegradation of Water Pollutants, CRC Press, Boca Raton, FL.
* **He Fang, Hu Wenrong, Li Yuezhong, 2004** : Biodegradation mechanisms and kinetics of azo dye 4BS by a microbial consortium, Chemosphere 57, pp. 293–301
* **Heberer T., 2002** : Ocurrence, fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment : a review of recent research data. Toxicol. Lett. 131 (1-2), 5-17.
* **Hernando M.D., M. Mezcua, A.R. Fernandez-Alba and D. Barcelo., 2006** : Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, Talanta 69, pp 334-342.
* **Herrmann J.M., 1999 :** Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, Catalysis Today 53, pp. 115-129.
* http://www.graie.org/graie/graiedoc/reseaux/Racco/racc-biblio-etude-agenceeau-irh traitementtoxiques.pdf septembre 2014.
*http://fr.wikipedia.org/wiki/Acide_ac%C3%A9tylsalicylique,septembre 2014
*http://www.uob.edu.bh/uob__files/79/Exp_6_Spectroscopy_of_aspirin.pdf. septembre 2014

I

* **Isik M., Sponza D.T., 2005 :** Effects of alkalinity and co-substrate on the performance of an upflow anaerobic sludge blanket (UASB) reactor through decolorization of Congo Red azo dye. Bioresource Technology 96, pp. 633–643.
***Ihoş M., Negrea A., lupa l., Ciopec M., Negrea P., 2005**: Comparative study of as (iii) removal efficiency from water by electrocoagulation and conventional coagulation. chem. bull. "politehnica" univ. (Timisoara) volume 50 (64) 1-2 , pp 87-90

J

* **Jarosz-Wilkołazka A., Kochmanska-Rdest J., Malarcz_yka E., Wardasb W., Leonowicza A., 2002 :** Fungi and their ability to decolourize azo and anthraquinonic dyes, Enzyme and Microbial Technology 30, pp. 566-572
* **Jones B. M. , Sakaji R.H., Daughton C.G., 1985 :** Effects of ozonation and ultraviolet irradiation on biodegradability of oil shale wastewater organic solutes, Water research, 19 (11) pp. 1421-1428.
* **Jones, O. A., Lester, J. N. and Voulvoulis, N. Pharmaceuticals, 2005** : a threat to drinking water ? Trends Biotechnol., pp 163-167.
* **José Farre M., Doménech X., Peral J. 2006 :** Assessment of photo-Fenton and biological treatment coupling for Diuron and Linuron removal from water, water research 40, pp. 2533-2540.

K

* **Kalme S.D., Parshetti G.K., Jadhav S.U., Govindwar S.P., 2007 :** Biodegradation of benzidine based dye Direct Blue-6 by Pseudomonas desmolyticum NCIM 2112, Bioresource Technology 98, pp. 1405-1410.
* **Karpuzcu M., Dimoglo A. et Akbulut H.Y., 2002** : Purification of agro-industrial watewater from the grease-protein mixture by means of electroflotocoagulation. Water Sci. Technol., 45(12), pp 233-240.
* **Khehra Manjinder Singh, Saini Harvinder Singh, Sharma Deepak Kumar**, **Chadha Bhupinder Singh, Chimni Swapandeep Singh, 2006 :** Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxiceaerobic sequential bioreactor, Dyes and Pigments 70, pp. 1-7.
* **Kim S., Cho J., Kim In S., Vanderford B. J., Snyder S.A. 2007 :** Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters. Water Research 41, 1013 – 1021.

* **Kiwi J**., **Lopez A., Nadtochenko V., 2000 :** Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of significant amount of radical scavenger (Cl^-). Environ. Sci. Technol. 34 (11), pp. 2162-2168.
* **Kobya M., O.T. Can et M. Bayramoglu., 2003** : Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminium electrodes. J. Hazard. Mater., B100, pp 163-178.
* **Kotsou M, Kyriacou A., Lasaridi K., Pilidis G., 2004** : Integrated aerobic biological treatment and chemical oxidation with Fenton's reagent for the processing of green table olive wastewater, Process Biochem. 399, pp. 1653-1660.
* **Kremer, M.L., 1999 :** Mechanism of the Fenton reaction. Evidence for a new intermediate. Phys. Chem. Chem. Phys. 1, pp. 3595-3607.
* **Kummerer K, Al-Ahmad A., 1997** : biodegradability of the anti-tumour agents 5-Fluorouracil, cytarabine and gemcitabine : Impact of the chemical structure and synergistic toxicity with hospital effluents. Acta Hydrochim. Hydribiol. 25, pp 17-166.
* **Kurbus T., Slokar Y.M., Le Marechal A.M., 2002 :** The study of the effect of the variables on H_2O_2/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments, 54, pp. 67-78.
*** Kurt U., Apaydin O., Talha Gonullu M., 2007 :** Reduction of COD in wastewater from an organized tannery industrial region by electro-Fenton process, J. Hazard. Mater. 143, pp33-40

L

* **Lapertot M., Ebrahimi S., Dazio S., Rubinelli A., Pulgarin C., 2007 :** Photo-Fenton and biological integrated process for degradation of a mixture of pesticides. J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 186, pp. 34-40.
*** Lebrun Alain, 2008 :** Mémento de l'environnement, a Walters Kluwer business.
* **Lee Y., von Gunten U., 2010 :** Oxidative transformation of micropollutants during municipal wastewater treatment: Comparison of kinetic aspects of selective (chlorine, chlorine dioxide, ferrateVI, and ozone) and non-selective oxidants (hydroxyl radical), Water Research, 44 (2), pp 555-66.
* **Lhomme L., 2006 :** Dégradation de produits phytosanitaires par photocatalyse sur support: application aux effluents agricoles, thèse de doctorat, UMR 6226, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, Université de Rennes 1.
*** Lienne M., 1995** : L'aspirine, un comprimé de chimie, Revue du palais de la découverte – Paris, 233p.
*** Lodato A., Alfieri F., Olivieri G., Donato A. Di, Marzocchella A., Salatino P., 2007 :** Azo-dye conversion by means of Pseudomonas sp. OX1, Enzyme and Microbial Technology 41, pp. 646-652
*** Lodha B., Chaudhari S., 2007 :** Optimization of Fenton-biological treatment scheme for the treatment of aqueous dye solutions, Journal of Hazardous Materials 148, pp. 459-466
*** Lowenheim F. A. et Moran M. K., 1975** : Faith, Keyes & Clark's industrial chemicals, New York, Wiley-Interscience, 4e éd.
*** Lucas M.S., Amaral C., Sampaio A., Peres J.A., Dias A.A., 2006 :** Biodegradation of the diazo due Reactive Black 5 by a wild isolate of Candida oleophila, Enzyme Microb. Technol., 39, pp. 51-55.

M

* **Malato S., Blanco J., 2003 :** Solar Detoxification, United Nations Educational, Scientific and Cultural Organization.
*** Malato S., Fernandez-Ibanez P., Maldonado M.I., Blanco J., Gernjak W., 2009 :** Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: Recent overview and trends, Catalysis Today 147, pp. 1-59.

* **Malpei F. I., 1996 :** Coloranti organici: biodegradazione ed implicazione nel trattamento delle acque-Parte I. IA Ingeneria, Ambientale XXV, pp. 190-199.
* **Masomboon, N., Ratanatamskul, C. & Lu, M.-C., 2010** : Chemical oxidation of 2,6 dimethylaniline byelectrochemically generated Fenton's reagent', J . Hazard Mater, vol. 176, pp 92–98.
* **Meehan C., Banat I.M., McMullan G., Nigam P., Smyth F., Marchant, R., 2000** : Decolourization of Remazol Black-B using a thermotolorent yeast Kluyveromyces marxianus IMB3. Environ. Int. 26, pp. 75-79.
* **Mehmood M.K., Adetutu E., Nedwell D.B., Ball A.S., 2009 :** In situ microbial treatment of landfill leachate using aerated lagoons, Bioresource. Technol. 100 2741-2744.
***Meyerstein D., 1999 :** Comments on the mechanism of the _Fenton-like reaction. Acc. Chem. Res. 32, pp. 547-550.
* **Mollah M.Y.A, Schennach R, Parga J.R., Cocke D.L.**, 2001 : Electrocoagulation (EC) - science and applications, J. Hazard. Mater. 84, pp 29–41.
* **Monassier D., 2005** : Les anti-inflammatoires non-steroidiens, Faculté de Médecine de Strasbourg, cours de Pharmacologie Générale DCEM1, 17p.
* **Mosteo R., Sarasa J., Ormad Maria P., Ovelleiro J. L., 2008 :** Sequential Solar Photo-Fenton-Biological System for the Treatment of Winery Wastewaters, J. Agric. Food Chem., 56, pp. 7333-7338.

N

* **Neamtu M., Siminiceanu I., Yediler A., Kettrup A., 2002 :** Kinetics of decolorization and mineralization of reactive azo dyes in aqueous solution by the UV/H_2O_2 oxidation. Dyes Pigment 53, pp. 93-99.
* **Neamtu M.,Yediler A., Siminiceanu I., Macoveanu M., Kettrup A. 2004** : Decolorization of disperse red 354 azo dye in water by several oxidation processes-a comparative study. Dyes and Pigments, Volume 60, Issue 1, pp 61-68.
* **Nidheesh P.V., Gandhimathi R., 2012** : Trends in electro-Fenton process for water and wastewater treatment: An overview, Desalination 299, pp 1–15.
* **Nikolaou A., Meric S., Fatta D., 2007** : Occurrence patterns of pharmaceuticals in water and wastewater environments. Anal Bioanal Chem 387, pp 1225–1234.

O

* **Oturan M.A., Oturan N., Lahitte C., Trévin S., 2001** : "Production of hydroxyl radicals by electrochemically assisted Fenton reagent. Application to the mineralization of an organic micropollutant, pentachlorophenol", J. Electroanal. Chem., V 507, pp 96-102.

P

* **Pagga U., Taeger K., 1994 :** Development of a method for adsorption of dyestuffs on activated sludge. Water Research 28 (5), pp. 1051-1057.
* **Palmieri G., Cennamo G., Sannia G., 2005 :** Remazol Brilliant Blue R decolourization by the fungus Pleurotus ostreatus and its oxidative enzymatic system. Enzyme Microb Technol 36, pp. 17-24.
* **Parra S., Sarria V., Malato S., Péringer P., Pulgarin C., 2000** : Photochemical versus coupled photochemical–biological flow system for the treatment of two biorecalcitrant herbicides: metobromuron and isoproturon, Applied Catalysis B: Environmental 27, pp. 153-168.
* **Peternel Igor T., Koprivanac N., Loncaric Bozic Ana M., Kusic Hrvoje M., 2007 :** Comparative study of UV/TiO_2, UV/ZnO and photo-Fenton processes for the organic reactive dye degradation in aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 148, pp. 477-484.
* **Petit N., 2007 :** couplage des prtocédés d'absorption sur charbon actif et de photocatalyse TIO_2 / UV pour l'élimination de composés organiques volatils, thèse de doctorat N 3656,

Université de Rennes 1, école supérieure de chimie de Rennes, UMR 6226, Equipe Chimie et Ingénierie des Procédés.
*** Philippe ALBOU, 2010** : *Histoire du traitement de la fièvre avant l'aspirine*, La Société Française d'Histoire de la Médecine.
*** Pierce J., 1994 :** Colour in textile effluents, the origins of the problem, J Soc Dyers Colourists;110, pp.131-4.
*** Pignatello J.J., 1992** : Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide, Environ. Sci. Technol. 26(1992) 944–951.
*** Pitter P., Chudoba J., 1990 :** Biodegradability of organic substances in the aquatic environment, Boca Raton, Ann Arbor, CRC Press 5, pp.14-18.

R

*** Ramirez J.H., Duarte F.M., Martins F.G., Costa C.A., Madeira L.M., 2008** : Modelling of the synthetic dye Orange II degradation using Fenton's reagent: from batch to con-tinuous reactor operation, Chem. Eng. J. 148 (2008) 394–404.
*** Reisz, E**., **Schmidt W., 2003 :** Photolysis of Ozone in Aqueous Solutions in the Presence of Tertiary Butanol. Environ. Sci. Technol. 37(9), pp. 1941-1948.
*** Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P., 2000 :** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. Bioresour Technol; 77, pp. 247-55.
*** Roig B., 2008** : Presentation and synthesis. Bruxelles, Commission Européenne, 45 p.

S

*** Sarria M.V.M., 2003** : Coupled Advanced Oxidation and Biological Processes for wastewater treatment, These de doctorat, École Polytechnique Féderale de Lausannen.
*** Sarria M.V.M., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C., 2002 :** Recent developments in the coupling of photoassisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds Catalysis Today 76, pp. 301-315.
*** Scott J.P., Ollis D.F., 1995 :** Integration of chemical and biological oxidation processes for water treatment: review and recommendations, Environ. Prog. 14 (2), pp. 88-103.
*** Shemer H., Linden K.G., 2006** : Degradation and by-product formation of diazinon in water during UV and UV/H2O2 treatment, J. Hazard. Mater., 136, pp 553–559.
*** Silva A.C., Pic J.S., Sant'Anna Jr. G.L., Dezotti M., 2009 :** Ozonation of azo dyes (Orange II and Acid Red 27) in saline media, Journal of Hazardous Materials, 169, pp. 965-971.
*** Sirés I., Oturan N., Oturan M.A., Rodríguez R.M., Garrido J.A., Brillas E., 2007** : "Electro-Fenton degradation of antimicrobials triclosan and triclocarban",Electrochim. Acta., V. 52 , pp 5493-5503.
*** Sudarjanto G., Keller-Lehmann B., Keller J., 2006** : Optimization of integrated chemical–biological degradation of a reactive azo dye using response surface methodology, Journal of Hazard. Material. B, 138, pp.160-168.

T

*** Tabrizi G. B., Mehrvar M., 2004 :** Integration of Advanced Oxidation Technologies and Biological Processes: Recent Developments, Trends, and Advances, Journal of environmental science and health Part A, Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering A39, 11–12, pp. 3029–3081
*** Ting W.P., Lu M.C., Huang Y.H., 2009** : Kinetics of 2,6-dimethylaniline degradation byelectro-Fenton process, J. Hazard. Mater. 161, pp 1484–1490
*** Tir Mohamed, 2008** : Utilisation des Techniques Électrochimiques dans le Traitement des Émulsions Hydrocarbures/Eau; Université M'hamed BOUGARA – Boumerdès

V

* **van der Zee**, **F.P., Lettinga, G., Field, J.A., 2001 :** Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge. Chemosphere 44, pp. 1169–1176.
* **Venceslau M.C., Tom S., Simon J.J., 1994 :** Characterization of textile wastewater – a review. Environ. Technol., 15, pp. 917-929.
* **von Gunten U., 2003 :** Ozonation of drinking water. Part I. Oxidation kinetics and product formation, Water Res. 37, pp 1443-1467.

W

* **Wang A., Beltran-Heredia J., Torregrosa J., Dominguez J.R., Peres J.A., 2001** : "Comparison of the degradation of 4-hydroxybenzoic acid in aqueous solutions by several oxidation processes", Ind. Eng. Chem. Res., V. 42, pp 351-359.
* **Wang C.T., Chou W.L., Chung M.H., Kuo Y.M, 2010** : COD removal from real dyeing wastewater by electro-Fenton technology using an activated carbonfiber cath-ode, Desalination 253, 129–134.
* **Wang Kan, Zhang Jianying, Lou Liping, Yang Shiying, Chen Yingxu, 2004 :** UV or visible light induced photodegradation of AO_7 on TiO_2 particles: the influence of inorganic anions, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry 165, pp. 201-207.
* **Wang Q., Lemley A.T., 2001 :** Kinetic model and optimization of 2,4-D degradation by anodic Fenton treatment, Environ. Sci. Technol. 35, pp 4509–4514
* **Willem H. Koppenol, 2000 :** Facts and Fiction in Free Radical Biochemistry: The Haber-Weiss Cycle Oxygen, Sunrise Free Radical School, these de doctorat.

X

* **Xu N., Zhang Y., Tao H., Zhou S., Zeng Y., 2013**: Bio-electro-fenton system for enhanced estrogens degradation, bioresource technology 138, pp136–140

Z

* **Zhang, H. Fei. C., Zhang D, Tang F., 2007** : Degradation of 4-nitrophenol in aqueous me dium by electro-Fenton method, J. Hazard. Mater. 145, pp 227–232.
* **Zhao X.K**, **Yang G-P**, **Wang Y-J**, **Gao X-C, 2004** : "Photochemical degradation of dimethyl phthalate by Fenton reagent", J. Photochem. Photobiol., V. 161, pp 215- 220.