République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'enseignement Supérieur et la Recherche Scientifique



Université Dr. Yahia Farès de Médéa

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des procédés et Environnement

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'Obtention du Diplôme de Master en Génie des Procédés

Option : Génie des Matériaux

Thème

CARACTERISATION ET DECONTAMINATION DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES SYNTHETIQUES EN PRESENCE D'ELECTRODES D'ALUMINIUM

Proposé et dirigé par :

Dr. BENAISSA FAIZA

Réaliser par :

OULED ABDELLAH NACIBA

RAHMANI HICHEM

Promotion : 2019/2020

PDF Creator Trial

ملخص

ان المواد الكيميائية الناتجة عن الصناعات الصيدلانية، توجد بكمية معتبرة في مجاري الصرف الصحي. وتمثل هذه الصناعات الصيدلانية خطرا كبيرا بالنسبة للكائنات الحية والمحيط. الهدف من هذا العمل هو تطبيق تقنية كهروكيميائية لمعالجة وإزالة التلوث من النفايات السائلة الصيدلانية الموجودة في الماء أو على الأقل لتقليل تركيزها في المحلول النهائي. لتحقيق هذا الهدف، اعتمد اختيارنا على كلاموكسيل (الدواء: مضاد حيوي) لإعداد نموذج النفايات السائلة والتخثير الكهربائي كتقنية علاج في وجود أقطاب ألمنيوم. وقد تم اختيار عدة معايير تجريبية لدراسة تأثير زمن المعالجة والتركيز الاولي للمحلول على مردود إزالة التلوث من النفايات السائلة الصيدلانية وتحديد الشروط المثلى لهذه العملية. عملية التخثير الكهربائي مكنت من تحقيق مردودية تصل الى 97.25٪ في ظل الظروف المثلى التالية: زمن المعالجة = 60د، تركيز كلوريد الصوديوم = 1 غرام/لتر، كثافة التيار 1000 ميلي امبير/سم2 ، التركيز الابتدائي للمحلول = 200 ملغ/لتر، المسافة بين الأقطاب = 1 سم. أظهرت النتائج كفاءة معالجة جيدة من خلال عملية التخثير الكهربائي.

الكلمات المفتاحية، النفايات السائلة الصيدلانية، إزالة التلوث، التخثير الكهربائي، اقطاب كهربائية.

Résumé

Les substances chimiques rejetées par l'industrie pharmaceutique, sont pour une part importante retrouvées dans les effluents liquides. Ce type d'évacuation présente un éventuel risque pour les espèces et leur écosystème. L'objectif de ce travail est l'application d'une technique électrochimique pour le traitement et la décontamination d'un effluent pharmaceutique présent dans une eau ou au moins de réduire sa concentration dans la solution finale. Pour aboutir à cet objectif, notre choix s'est basé sur le Clamoxyl (médicament : antibiotique) pour préparer un effluent modèle et l'électrocoagulation comme technique de traitement en présence d'électrodes d'aluminium. L'effet des différents paramètres opératoires (le temps d'électrolyse, la concentration initiale de l'effluent) sur le rendement de décontamination de l'effluent pharmaceutique (Clamoxyl) a montré un bon rendement d'élimination qui atteint 97.25% dans les conditions optimales suivantes : temps de contact = 60min, [NaCl] = 1 g/l, i =1000mA/cm^{2,} [l'effluent] = 200 mg/l, une distance entre électrodes de 1 cm. Les résultats montrent une bonne efficacité de traitement par le procédé d'électrocoagulation.

Mots clés : Effluent pharmaceutique, décontamination, électrocoagulation, électrodes.

Abstract

The chemical substances released by the pharmaceutical industry are largely found in liquid effluents. This type of evacuation poses a potential risk to the species and their ecosystem. The objective of this work is the application of an electrochemical technique for the treatment and decontamination of a pharmaceutical effluent present in water or at least to reduce its concentration in the final solution. To achieve this objective, our choice was based on clamoxyl (drug: antibiotic) to prepare a model effluent and electrocoagulation as a treatment technique in the presence of aluminum electrodes. The effect of the various operating parameters (the electrolysis time, the initial concentration of the effluent) on the decontamination yield of the pharmaceutical effluent (clamoxyl) has shown a good elimination yield which attains 97.25% under the conditions following optimal values: contact time = 60 min, [NaCl] = 1 g / l, i = 1000mA / cm2, [effluent] = 200 mg / l, a distance between electrodes of 1 cm. The results show good treatment efficiency by the electrocoagulation process.

Key words: Pharmaceuticals effluents, decontamination, electrocoagulation, electrodes.

PDF Creator Trial

Remerciement

Tout d'abord on rend grâce à ALLAH, le tout puissant qui nous a donné la santé et la volonté pour accomplir ce travail.

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du Hall technologique de l'université Yahia Fares de Médéa, sous la direction du M^{me}.Benaissa faiza.

Nous tenons à remercier vivement M^{me}.Benaissa faiza, maître de conférences à l'université Yahia Fares de Médéa, qui a accepté de nos encadrer dans ce projet passionnant et intéressant et a qui nous exprimons nos profondes gratitudes pour son suivi constant au cours de notre recherche et ses conseils dont elle nous fait part au cours de ce travail.

Nous tenons à remercier les membres de jury d'avoir accepté d'évaluer et d'examiner ce modeste travail.

Nous remercier tous les membres de laboratoire de chimie 03 et laboratoire d'analyses du Hall technologique.

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

Nous adressons les plus chaleureux remerciements et toute gratitude à toutes nos amis de la classe matériaux.

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

PDF Creator Trial

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail :

Aux prunelles de mes yeux, ma vie, mon trésor et mon bonheur mes chers parents Salim & Hfifa que j'adore, Qui m'ont toujours poussé et motivé dans mes études.

A mes sœurs surtout ma petite sœur maissa et à mon frère, qui m'ont toujours soutenu.

A celui qui m'a soutenu tout au long de ce projet :

Mon mari Oussama

Également à ma promotrice M^me^. Benaissa faiza qui m'a appris tous les savoirs durant ma formation pratique

A tous les membres de ma famille qui m'ont aidé et m'ont encouragé afin que je réalise ce projet, sans oublier mes très chères amies Yasmine et Chahinez.

A tous mes collègues surtout de la classe Matériaux,

et à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin pour que ce Project soit possible, je vous dis merci.

« Noussaiba »

PDF Creator Trial

Dédicaces

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

Aux prunelles de mes yeux : Mon père Rahmani Sid Ahmed et

Ma mère Ostmani Houria.

A mon frère Rahmani Walid.

A ma tante Rahmani Faiza.

A ma promotrice Mme. Benaissa Faiza.

A toute ma famille.

A mes très chers amis.

A tous mes collègues surtout de la classe Matériaux,

Et à tous mes collègues de ma promotion.

A tous ceux et celles que j'aime.

« Hichem »

PDF Creator Trial

SOMMAIRE

RESUME

REMERCIMENT

DEDICACE

SOMMAIRE

LISTE D'ABREVIATION

LISTE DES TABLEAUX

LISTE DES FIGURES

INTRODUTION GENERALE..... 01

Chapitre I : Les effluents Pharmaceutiques

I. Les effluents pharmaceutiques 03

I.1. Introduction 03

I.2. La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques 03

I.3. Les sources des effluents liquides pharmaceutiques 05

I.3.1. Les sources diffuses 05

I.3.2. Les sources ponctuelles 05

I.4. L'origine des effluents liquides pharmaceutiques 05

I.4.1. Les rejets d'origine domestique 05

I.4.2. Les rejets des établissements de soins 06

I.4.3. Les rejets d'élevages 06

I.4.4. Les rejets d'origine industrielle 07

I.4.4.1. L'industrie chimique fine. 07

I.4.4.2. L'industrie pharmaceutique 07

I.5. Substances suspectées d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques..... 07

PDF Creator Trial

I.5.1. Les anticancéreux 07

I.5.2. Les antibiotiques 08

I.5.3. Les hormones 08

I.5.4. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) 09

I.5.5. Les β-bloquants 09

I.6. Devenir des substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques.....10

I.6.1. Les phénomènes de dégradation en milieux naturels.....10

I.6.1.1. La photo dégradation 10

I.6.1.2. La biodégradation 10

I.6.1.3. Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse..... 10

I.6.1.4. Phénomènes de sorption.....11

I.7. Transferts aux organismes aquatiques.....11

I.8. La toxicité chronique 11

I.9. Méthodes de traitement des effluents pharmaceutiques.....11

I.9.1. Méthodes physico-chimique.....11

I.9.1.1. Coagulation /floculation.....11

I.9.2. Méthodes biologiques.....12

I.9.2.1. Méthodes microbiologiques.....12

I.9.2.2. Méthodes enzymatiques.....12

I.9.3. Méthodes électrochimiques.....13

I.9.3.1. Électrolyse.....13

I.9.3.2. Électro-chloration.....13

I.9.3.3. Électrocoagulation.....14

PDF Creator Trial

CHAPITRE II : LE PROCEDE D'ELECTROCOAGULATION

II.I. Introduction……15

II.2. Définition et historique du procédé d'électrocoagulation……15

II.2.1. Définition……15

II.2.2. Historique……16

II.3. Principe d'électrocoagulation……18

II.4. Paramètres fondamentaux de procédé……22

II.5. Principe loi régissant l'électrocoagulation……23

II.5.1. La seconde loi de faraday……23

II.5.2. Energie consommée……23

II.6. Application d'électrocoagulation……24

II.7. Exemple d'application et mise en œuvre du procédé……25

II.8. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation……26

II.9. Conclusion……27

PDF Creator Trial

CHAPITRE III : PARTIE EXPERIMENTALE

III.1. Introduction……28

III.2. Objectif……28

III.3. Matériels et méthodes……29

III.3.1. Matériels……29

III.3.2. Produits chimiques……29

III.3.3. Dénomination de médicament……29

III.3.3.1. Composition qualitative et quantitative……29

III.3.3.2. Forme pharmaceutique……30

III.4. Préparation des solutions……30

III.5. Dispositif expérimental……30

III.6. Procédure expérimentale d'électrocoagulation……31

III.7. Méthode d'analyse……32

III.7.1. La pesée des produits utilisés……32

III.7.2. Ph métrie……32

III.7.3. La conductivité électrique……32

III.7.4. Analyse par spectrophotomètre UV /Visible……33

III.7.5. L'intensité de courant et Voltage……34

III.4. Résultats et discussions……35

III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentalement……35

III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage……36

III.4.3. L'effet des paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation……38

III.4.3.1. Effet de temps d'électrocoagulation……38

III.4.3.2. Effet de la concentration initiale de l'effluent (Clamoxyl)……40

III.5. Récapitulation des conditions optimales pour la décontamination de l'effluent pharmaceutique (Clamoxyl) par électrocoagulation……41

III.6. Conclusion……42

CONCLUSION GENERALE……43

PDF Creator Trial

Liste d'abréviations

PCB	Poly Chloro Biphényle	-
DDT	Dichloro Diphényl Tri chloroéthane	-
STEP	Station d'Epuration	-
ANP	Académie Nationale de Pharmacie	-
ISO	Organisation International de Normalisation	-
REDOX	Réaction d'Oxydoréduction	-
Kow	coefficient de partage octanol/eau	-
A	Absorbance	-
Ce	Concentration d'un effluent	mg/l
COT	Carbone organique total	-
DCO	Demande chimique en oxygène	mg/l
DBO	Demande biochimique en oxygène	mg/l
E	Energie consommée	(KWh/m^3)
EC	Electrocoagulation	-
i	Densité de courant	mA/cm^2
I	Intensité électrique	A
F	Constante de Faraday	96485.3 $C.mol^{-1}$
l	Litre	-
mg	Milligramme	-
min	Minute	-
mA	Mili-ampère	-
mS	Mili-siemens	-
M	Masse molaire de l'ion	$g.mol^{-1}$
mth	Masse théorique	mg
Q	Quantité	-
R	Rendement	(%)
KWh	Kilowatt heure	-
S	Surface	Cm^2
t	Temps	min
U	Tension d'électrolyse	volt
V	Volume	m^3
m_f	Masse finale après la filtration	mg
m_i	Masse initiale avant la filtration	mg
Z	Nombre d'électrons	-
λ	Longueur d'onde	nm
λ_{max}	Longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale	nm
M_{exp}	Masse expérimentalement formée	g
M_{the}	Masse théorique donnée par la loi de faraday	g

PDF Creator Trial

LISTE DES FIGURES

Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation……18

Figure II.2: Les différents modes de connections électriques pour une cellule d'électrocoagulation et les circuits électriques associés……26

Figure III.1 : Photographie du dispositif expérimental d'électrocoagulation……31

Figure III.2 : Photographie de la pesée……32

Figure III.3 : Spectrophotomètre SHIMADZU, UVmini-1240……34

Figure.III.4 : Spectre UV/visible du Clamoxyl (0.2M) ……36

Figure III.5 : Les différentes concentrations de Clamoxyl pour établir la courbe d'étalonnage……37

Figure III.6 : Courbe d'étalonnage de Clamoxyl à λ max……37

Figure.III.7 : Effet du temps de traitement sur le rendement de décontamination de Clamoxyl ([Clamoxyl] =200 mg/l, i= 1000 mA/cm, [NaCl]=1g/l) ……39

Figure.III.8 : Effet de la concentration de Clamoxyl sur le rendement de décontamination (I=1000 mA/cm2 , [NaCl]= 1 g/l , temps d'électrolyse = 60 min)……40

PDF Creator Trial

LISTE DES TABLEAUX

Tableau III.1 : Absorbance à 283 nm en fonction de la concentration de Clamoxyl……36

Tableau.III.2 : Les conditions optimales pour le traitement de solution de Clamoxyl……41

PDF Creator Trial

Introduction générale

De nos jours, avec l'essor et le développement des activités humaines, diverses substances chimiques sont détectées dans l'environnement dont plusieurs se sont avérées dangereuses et ont révélé des effets toxiques sur les organismes aquatiques, terrestres ainsi que sur l'homme.

Par ailleurs, la dégradation du bon fonctionnement des écosystèmes à laquelle nous assistons est un sujet d'inquiétude pour les chercheurs et tous ceux qui se préoccupent des problèmes d'hygiène publique et de protection de la nature.

Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant contaminer les milieux aquatiques et terrestres : les médicaments. Ces derniers font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation majeure **[1]**.

Parce que les médicaments sont fabriqués et administrés dans le but de provoquer un effet biologique **[2]**, leur présence dans les eaux n'est pas seulement d'un intérêt scientifique mais aussi d'un intérêt public **[3]**. Depuis les années 80 et grâce, notamment, aux progrès de l'analyse physico-chimique, de nombreuses molécules pharmaceutiques sont détectées dans l'environnement et leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, est établie à l'échelle mondiale **[4]**.

La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 **[5]**. De nombreux travaux ont depuis lors confirmé l'ubiquité des substances médicamenteuses dans les eaux de surface et les eaux souterraines **[6]**. La raison pour laquelle les substances médicamenteuses constituent un problème environnemental, est liée à leurs effets biologiques spécifiques non seulement sur l'homme, mais aussi sur les organismes aquatiques **[7]**. Des études menées dans plusieurs pays ont permis de montrer la présence de plus de 80 produits pharmaceutiques dans des eaux usées urbaines à des concentrations variant du ng/l au µg /l.

La persistance des médicaments dans l'environnement varie en fonction de leurs propriétés physico-chimiques [8]. L'utilisation croissante et la disposition inadéquate de ces derniers engendrent des apports continus conduisant à leur présence et « persistance » dans les milieux écologiques **[9]**.

PDF Creator Trial

Pour atteindre le sang et les organes et traverser les membranes cellulaires des organismes, les médicaments doivent nécessairement être absorbables, hydrosolubles et liposolubles **[10]**. De plus, ils doivent être assez persistants dans l'organisme afin de produire leurs effets avant d'être éliminés **[11]**.

Les antibiotiques sont des médicaments antimicrobiens qui tuent ou réduisent la croissance des bactéries. Ils sont utilisés en grande quantité depuis plusieurs décennies et la résistance d'agents pathogènes aux antibiotiques est depuis longtemps aux cœurs de la recherche en milieu clinique et, plus récemment, en recherche environnementale.

Les antibiotiques peuvent contourner les procédés de traitement de l'eau et peuvent se retrouver directement dans l'environnement. Ils sont détectés dans les rivières à des concentrations très faibles et dilués plus d'un million de fois par rapport aux concentrations observées dans le corp humain. L'ensemble de ces données nous a donc amené à choisir le Clamoxyl (pour préparer un effluent pharmaceutique) comme modèle d'étude **[12]**.

Le but de ce mémoire est de caractériser des effluents pharmaceutiques et d'envisager leur traitement par procédés électrochimiques en présence d'électrodes d'aluminium.

La structure du mémoire est comme suit :

- Le premier chapitre est consacré à la présentation des généralités sur les effluents pharmaceutiques et les différentes techniques de leur traitement.
- Le deuxième chapitre, détaillera le procédé d'électrocoagulation : son principe, ces avantages et ces inconvénients et ces applications dans le traitement de divers types d'effluents.
- Le troisième chapitre est divisé en deux parties :
  - La première partie est fondé à la description du matériel et des différentes méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude.
  - La deuxième partie est consacré à l'étude de la décontamination du l'effluent pharmaceutique (clamoxyl) par électrocoagulation. L'influence des différents paramètres expérimentaux (la durée de traitement, la concentration en effluent) sur le rendement d'élimination du l'effluent sera établie.
- Enfin, nous terminons ce travail par une conclusion générale, dans laquelle nous présentons les principaux résultats obtenus et des perspectives.

PDF Creator Trial

I.1. Introduction

Jusqu'à présent les programmes de surveillance des eaux portaient leurs efforts sur des substances rejetées ou produites par l'industrie compte tenu de leur utilisation dans la nature (pesticide) ou de leur accumulation dans les organismes et/ou sédiments (PCB, dioxine, DDT). Or, la quantité de médicaments prescrite au niveau national n'est pas anodine, elle s'élève parfois jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de tonnes par an **[13],** voire plusieurs centaines de milliers de tonne à l'échelle européenne. Lors de recherches analytiques spécifiques, certaines de ces molécules ont été retrouvées jusque dans les eaux potables **[14**]. Certaines molécules peu métabolisables sont excrétées sous forme inchangée, elles sont donc potentiellement actives sur le matériel biologique. De plus selon **[15],** chez les mammifères les métabolites formés après conjugaison dits d'une réaction de phases II sont susceptibles de reformer leurs molécules originelles après traitement des eaux usées et donc retrouver leur forme active. Les métabolites de la phase I peuvent, quant à eux, donner des molécules de toxicité variable (suivant leur nature ou l'espèce considérée).

Les premières études effectuées sur des molécules pharmaceutiques à usage médical portèrent sur les hormones et notamment les œstrogènes. Il a été démontré dans les années soixante-dix que ces molécules n'étaient pas facilement biodégradables. Ces substances, que l'on retrouve dans les écosystèmes aquatiques suite à des déversements industriels ou urbains, perturbent la reproduction de nombreuses espèces dont les poissons. Ces composés, de même que les mimétiques œstrogènes, perturbent les processus de régulations endocriniennes et exercent une action féminisante dont L'expression peut être l'induction de vitellogène, la présence d'ovocyte dans les testicules, une baisse de la fécondité, une modification du sexe ratio, une diminution des caractères secondaires chez les mâles. Il y aurait donc une altération de la reproduction ayant une incidence sur la dynamique de population au sein des écosystèmes exposés et cela entraînerait des conséquences sur la survie des espèces **[16]**.

I.2. La problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques

Dans ce contexte, la problématique des rejets d'effluents pharmaceutiques devient de plus en plus importante. En effet les substances pharmaceutiques sont des molécules possédant

PDF Creator Trial

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…).
- Leur mode d'action (antimétabolites ou agents alkylants).

Leurs propriétés physicochimiques leur confèrent des capacités de franchissement des membranes biologiques **[17].** 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. Ainsi, depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement : leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 **[18]**. De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines, au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface **[19].**

Dans les STEP, la biodégradation conduit à des transformations très variables selon les molécules. Par exemple, l'ibuprofène est détruit à des taux de 60 à 96 % **[20]** alors que la carbamazépine l'est à des taux de biodégradation de moins de 10 à 30 % **[21]**. L'efficacité des traitements d'épuration est relativement faible pour le clofibrate car elle ne serait que de 6 à 50 % d'après les observations de Stumpf et vieno ont même observé des concentrations supérieures dans les effluents par rapport aux affluents pour la carbamazépine. Heberer (2002) a observé des valeurs maximales très élevées dans les affluents et effluents de diverses STEP à Berlin pour la caféine (640 et 3 µg/L), pour la carbamazépine (3,80 et 5,00 µg/L), l'acide clofibrique (0,95 et 0,73 µg/L), et le diclofénac (7,10 et 4,70 µg/L). Le calcul du rapport entre les concentrations moyennes des effluents et des affluents montre aussi des différences notoires dans l'efficacité des stations d'épuration : 0 % pour l'acide clofibrique, 8 % pour la carbamazépine, 17 % pour le diclofénac et 99,9 % pour la caféine (quand même présente à 180 ng/L dans les effluents).

PDF Creator Trial

Pour avoir une première approche des effluents pharmaceutique il est nécessaire tout d'abord d'identifier les sources des rejets et de connaitre ensuite leurs origines

I.3. Les sources des effluents liquides pharmaceutiques

Selon 'ANP, 2008'. Il faut en distinguer deux types de sources : les sources diffuses qui intéressent les populations humaines et animales en général et les sources ponctuelles qui sont à l'origine d'émissions beaucoup plus concentrées mais limitées.

I.3.1. Les sources diffuses

Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage ou aux déchets des usagers.

I.3.2. Les sources ponctuelles

Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie chimique fine, de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels animaux et piscicoles ou aux épandages des boues de stations d'épuration. Les rejets des établissements de soins représentent une situation particulière en raison du nombre de malades traités, de la quantité et de la diversité des médicaments utilisés notamment des anticancéreux, des anesthésiques, des antibiotiques, des produits de diagnostic, de contraste ou des produits radioactifs.

I.4. L'origine des effluents liquides pharmaceutiques

I.4.1. Les rejets d'origine domestique

La consommation des médicaments par la population représente la principale source de rejet : après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis rejeté dans les eaux usées. Le résidu gagne ensuite les stations d'épuration urbaines qui n'en dégradent qu'une partie. Le traitement de ces stations est en effet inégalement efficace pour éliminer ces composés. Tous les médicaments font l'objet d'une métabolisation plus ou moins importante puis d'une excrétion chez l'homme. Ainsi, alors que les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont généralement éliminés à plus de 90 % par le traitement des

PDF Creator Trial

stations d'épuration, d'autres molécules, comme le propranolol (un bêta-bloquant) ont un taux d'abattement inférieur à 20 % **[22]**.

I.4.2. Les rejets des établissements de soins

Ce sont les principaux responsables de l'élimination des produits radiopharmaceutiques et anticancéreux. Ces derniers sont peu dégradables comme la bléomycine, le méthotrexate, le 5- fluorouracil, la cytarabine, la gencitabine ou l'épirubicine : ils sont peu dégradés par les stations d'épuration et peuvent persister assez longtemps en gardant un potentiel hautement toxique et migrer dans les eaux de surface et les eaux de consommation. L'augmentation de l'incidence des cancers ne fera qu'amplifier leur présence dans l'environnement avec des risques pour le système immunitaire et génétique de la faune et de la flore. Comme le prédisent Castegnaro et Hansel (2006), Des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitaliers universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng /L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng /L pour le platine **[23]**. Des fluoroquinones comme la ciprofloxacine ont été trouvées dans les effluents d'hôpitaux à des concentrations élevées de 5 à 100 µg/L **[24]**.

I.4.3. Les rejets d'élevages

Les principales classes de médicaments utilisés dans les élevages sont les antibiotiques, les antiparasitaires et les hormones et certains de ces médicaments comme promoteurs de croissance (tyrosine).Les médicaments vétérinaires peuvent être dispersés directement dans l'environnement lorsqu'ils sont utilisés en aquaculture ou en traitement des animaux d'élevage (porcs, volailles, bovidés, caprins, chevaux…) ou indirectement en cas d'épandage des lisiers et purins dans les sols destinés à l'agriculture. Les lisiers et purins peuvent aussi participer à la dégradation de molécules comme l'enrofloxacine sur des périodes assez longues **[25]** mais peuvent aussi réactiver d'autres molécules.

PDF Creator Trial

I.4.4. Les rejets d'origine industrielle

I.4.4.1. L'industrie chimique fine

Les entreprises qui synthétisent les molécules médicamenteuses sont susceptibles de rejeter dans l'environnement non seulement ces molécules médicamenteuses mais aussi les produits chimiques utilisés en cours de synthèse et les produits de réactions secondaires.

I.4.4.2. L'industrie pharmaceutique

Ces rejets peuvent entraîner des pics de contamination localisés en cas de pollution accidentelle ou de mauvais traitement des effluents, notamment dans les pays en voie de développement **[26]** Même si l'industrie pharmaceutique respecte aussi les bonnes pratiques de fabrication, les normes ISO 14000 et la législation sur les installations classées, il n'est pas impossible que des rejets de substances pharmaceutiques puissent se produire. Une étude allemande rapporte des concentrations élevées de phénazone et de diméthyl-aminophénazone (jusqu'à 95 µg/L). De même, des rejets de 45 kg/jour de diclofénac ont été évalués dans le Rhin, à Mayence, en relation avec la présence de plusieurs sites de production **[27]**.

I.5. Substances suspectées d'être à l'origine de l'écotoxicité des effluents liquides pharmaceutiques

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés avec des concentrations atteignant le µg/l dans diverses matrices environnementales incluant une grande variété de composés tels les hormones, les régulateurs de lipides, les antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptiques, etc **[28]**.

I.5.1. Les anticancéreux

Les médicaments anticancéreux se retrouvent de façon sporadique dans les effluents des STEP via les eaux d'égout domestiques car leur demi-vie d'élimination corporelle est assez longue. Un des problèmes à résoudre est qu'ils ne semblent pas bien éliminés par les stations d'épuration. Ces médicaments sont, de plus, très persistants dans l'environnement car très peu biodégradables **[29]**.

PDF Creator Trial

Des médicaments anticancéreux excrétés par des malades sont présents dans les effluents de centres hospitalo-universitaires à des concentrations moyennes de 146 et 109 ng/L avec des pointes de 4 500 et 3 000 ng/L respectivement pour le cyclophosphamide et l'ifosfamide ou des pointes de 3 000 ng/L pour le platine **[30]**. Le cyclophosphamide et l'ifosfamide ont été détectés dans les affluents de stations d'épuration municipales à des concentrations à peu près identiques à celles d'effluents, ce qui démontre la faible biodégradation de ces composés avec des teneurs maximales de 149 ng/L pour le cyclophosphamide comme l'ont rapporté Steger-Hartmann et al. (1996, 1997) et de 1,91 µg/L pour l'ifosfamide **[31]**. Le cyclophosphamide et l'ifosfamide (jusqu'à 2 900 ng/L) mais aussi le cisplatine et la bléomycine (de 10 à 19 ng/L) ont été aussi retrouvés en sortie des stations d'épuration par Ahern et al. (1985).

I.5.2. Les antibiotiques

Un antibiotique est une substance d'origine naturelle ou synthétique, ayant la capacité d'arrêter la multiplication des bactéries, mais également d'autres agents infectieux. Certains sont également capables de détruire les microbes.

La présence de traces de résidus d'antibiotiques dans les eaux est une réalité. Des antibiotiques ont été détectés dans les effluents d'élevage industriel ce qui n'est pas surprenant car on peut trouver jusqu'à plusieurs mg de tétracyclines par gramme de lisier **[32]**.

I.5.3. Les hormones

Les concentrations en estrogènes sont plus élevées dans les effluents domestiques que dans les effluents industriels **[33]**. Les stéroïdes sont facilement adsorbés sur les sédiments et peuvent, comme de nombreux composés non polaires, s'accumuler dans les organismes des poissons ou d'autres organismes du milieu aquatique ou dans les boues des stations d'épuration **[34]**. Des composés comme le 17β-estradiol, le 17α-estradiol, l'estrone, le 17α-éthynylestradiol sont présents dans les effluents des STEP **[35]** Plus de 80 % sont éliminés dans les boues activées mais il se produit aussi des transformations d'estrogènes dans les STEP qui permettent de dé conjuguer et d'oxyder des métabolites pour revenir aux molécules libres qui sont présentes dans les effluents **[36]**.

PDF Creator Trial

I.5.4. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS)

Les taux de destruction dans les stations d'épuration d'eaux usées varient de 26 % à 92 % respectivement pour le diclofénac et l'ibuprofène d'après leurs mesures en amont et en aval mais ces taux peuvent varier fortement d'une station d'épuration à l'autre et aussi en fonction de l'âge des boues activées **[37]** ce qui ne facilite pas l'évaluation des risques.

Le diclofénac est assez mal éliminé, avec des taux variables de 17 à 70 % dans les stations d'épuration, ce qui explique sa présence assez fréquente dans les eaux de surface **[38]**.

L'ibuprofène est le composé type des anti-inflammatoires non stéroïdiens retrouvés dans l'environnement. Il n'est pas entièrement métabolisé chez l'homme et peut donc entrer dans l'environnement sous forme de composé initial ou de métabolites **[39]**.

I.5.5. Les β-bloquants

Les β-bloquants ont en commun la propriété d'occuper les récepteurs bêta-adrénergiques et d'inhiber ainsi les effets bêta-adrénergiques des catécholamines. Les β-bloquants sont tous des antagonistes compétitifs comportant parfois une activité agoniste partielle.

Ces médicaments se distinguent les uns des autres par la présence d'effets pharmacologiques s'ajoutant à l'action sur les récepteurs bêta-adrénergiques ou par des particularités de leur pharmacocinétique. La plupart des bétabloquants comme le propranolol sont retrouvés dans les effluents des STEP sur le continent européen **[40]** et américain **[41]** voire dans les eaux de surface. Vieno et al. (2006) indiquent des concentrations dans les effluents de trois STEP en Finlande de 910 à 1 070 ng/L pour le métoprolol et de 40 à 440 ng/L pour l'aténolol.

I.6. Devenir des substances pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques

Le devenir des substances pharmaceutiques et de leurs métabolites dans l'environnement demeure encore non élucidé. La faible volatilité des substances pharmaceutiques ainsi que leur polarité indiquent que la distribution dans l'environnement va se faire essentiellement par transport au sein de la voie aqueuse et également au travers des chaînes alimentaires.

PDF Creator Trial

I.6.1. Les phénomènes de dégradation en milieux naturels

I.6.1.1. La photo dégradation

Les études concernant la photo dégradation des substances pharmaceutiques se sont largement généralisées **[42]**. La dégradation se fait essentiellement par réaction photochimique directe ou indirecte. Les réactions de photo dégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés comme le naproxène et le diclofénac **[43]** produisant des composés parfois plus toxiques que la molécule mère **[44]**. Lam et Mabury (2005) ont mis en évidence des photo produits issus de défloration de la fluoxétine par photo dégradation.

I.6.1.2. La biodégradation

Les phénomènes de biodégradation qui ont été initiés au sein des stations d'épuration vont se poursuivre dans le milieu naturel mais dans une moindre mesure. Ces mécanismes ne semblent pas prévalent (ou demeurent encore non élucidés) pour les substances pharmaceutiques à l'exception des œstrogènes , à travers une étude sur les anti-inflammatoires non stéroïdiens (l'ibuprofène, le naproxène), outre la mise en évidence d'une contamination des eaux souterraines à des concentrations aussi élevées que pour les eaux usées, établissent une corrélation entre la persistance des molécules et les conditions REDOX du milieu et concluent que les conditions toxiques sont favorables à la dégradation des molécules **[45]**.

I.6.1.3. Distribution des substances pharmaceutiques dans la phase aqueuse

La question de la distribution des substances pharmaceutiques entre les phases dissoutes et colloïdales a récemment été étudiée **[46]**. Les résultats mettent en évidence qu'une période courte de 5 min est suffisante pour que les interactions entre les substances pharmaceutiques et les colloïdes atteignent un plateau. Les interactions entre les substances pharmaceutiques et les colloïdes, sous contrôle du caractère hydrophobe des molécules, apparaissent comme prépondérantes pour la compréhension du devenir de ces molécules dans les systèmes aquatiques **[47]**.

PDF Creator Trial

I.6.1.4. Phénomènes de sorption

De par leurs propriétés physico-chimiques (valeurs de Kow faibles, solubilité élevée), les études sur les substances pharmaceutiques se sont essentiellement cantonnées à des études en phase dissoute de telle sorte que très peu de données de présence dans les phases solides sont recensées. Ra et al. (2008) ont mis en évidence la faible affinité de l'ibuprofène et du gemfibrozil pour les matières en suspension, seul le diclofénac présente 11 % de sorption (expérience simulée). La présence de substances pharmaceutiques a été rapportée dans les sédiments, principalement celle des antis inflammatoires non stéroïdiens et du gemfibrozil **[48]**.

I.7. Transferts aux organismes aquatiques

Pour l'heure le devenir des substances pharmaceutiques (bioconcentration, bioaccumulation et biotransformation) dans les organismes aquatiques est peu étudié, exception faite du contexte

Réglementaire lié à l'usage des antibiotiques en aquaculture. Ainsi un certain nombre d'études ont été réalisées dans ce contexte et ont pu mettre en évidence la persistance de certains antibiotiques après administration **[49]**.

I.8. La toxicité chronique

Assez peu d'études portant sur la toxicité chronique des produits pharmaceutiques chez les organismes aquatiques autres que les algues ont été réalisées ; et seul un petit nombre de composés est concerné par ces études. La toxicité chronique des substances pharmaceutiques est évaluée par des tests sur des organismes de laboratoires telles les algues, le zooplancton et autres invertébrés et les poissons **[50]**.

I.9. Méthodes de traitements des effluents pharmaceutiques

I.9.1. Méthodes physico-chimiques

I.9.1.1. Coagulation /Floculation

-Coagulation

La coagulation est par définition le phénomène de déstabilisation des particules colloïdales, qui peut notamment être obtenu par neutralisation de leur charge électrique. Le produit

PDF Creator Trial

utilisé pour cette neutralisation est appelé coagulants les plus employée dans la pratique se limitent au : sulfate d'aluminium, polychlorure d'aluminium, chlorure ferrique, sulfate de fer et sulfate ferrique.

- **Floculation**

La floculation est l'agrégation déchargées par transport et mise en contact les unes avec les autres, elle conduit à la formation des flocs, capables d'être retenus dans une phase ultérieure du traitement de l'eau. On peut distinguer les floculant par leur nature (minéral ou organique), leur origine (synthétique ou naturelle) et le signe de leur charge électrique (anionique, cationique, non ionique), parmi les floculants, on peut citer : les floculants minéraux et les floculants organiques.

I.9.2. Méthodes biologiques

I.9.2.1. Méthodes microbiologiques

Basé sur les microorganismes en milieu aérobie (présence d'oxygène) ou anaérobie (absence d'oxygène). Ce procédé peut conduire soit à une biodégradation totale avec formation de CO_2 et de H_2O, soit à une biodégradation incomplète, pouvant aboutir à un composé ayant une structure différente du parent produit. Le traitement biologique est souvent caractérisé par des mesures de la D.B.O (demande biologique en oxygène) et la D.C.O (demande chimique en oxygène) **[51]**.

Cependant, il convient de signaler que cette procédure de traitement est lente et inefficace en présence de quelques substances toxiques.

I.9.2.2. Méthodes enzymatiques

Un grand nombre d'enzymes de différentes plantes (racines de radis, navet, pomme de terre, courgette, grain de soja, etc…) et des microorganismes ont été signalés à jouer un rôle important dans une série d'applications de traitement des déchets. Parce que, contrairement aux catalyseurs chimiques, les catalyseurs enzymatiques ont montré leurs mérites pour convertir des structures chimiques complexes dans des conditions douces sur l'environnement et avec une grande efficacité. Les enzymes peuvent aussi agir sur certains

PDF Creator Trial

polluants récalcitrants pour les éliminer par précipitation ou les transformer aux autres produits. Ils peuvent également modifier les propriétés d'un effluent donné pour le rendre plus acceptable au traitement **[52]**.

I.9.3. Méthodes électrochimiques

I.9.3.1. Electrolyse

*** Principe de base et définition**

L'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes plongées dans un bain électrolytique (solution contenant des ions) crée un champ électrique orienté dans lequel les ions se mettent en mouvement : les cations se dirigent vers la cathode, les anions vers l'anode. Quand la tension appliquée est suffisante, les réactions suivantes se produisent aux interfaces électrolyte-électrodes **[53]** :

- **À l'anode :** oxydation avec émission d'électrons

$$A^- \longrightarrow A + e^-$$

- **À la cathode** : réduction avec capture d'électrons

$$C^+ + e^- \longrightarrow C$$

I.9.3.2. Electrochloration

L'éléctrochloration est une technique qui permet la production in situ d'une solution diluée d'hypochlorite de sodium à partir de chlorure peut se résumer suivant la réaction globale **[53]** :

$$2NaCl + H_2O \longrightarrow NaClO + Na\,Cl + H_2$$

PDF Creator Trial

I.9.3.3. Electrocoagulation

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

- Création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges présente dans l'effluent **[54]**.
- La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables à la formation des flocs **[55]**.

PDF Creator Trial

II.1. Introduction

Dans le domaine industriel, une attention particulière a été portée aux industries en développant la recherche pour l'identification des méthodes économiques de traitement de différents type de rejets et répondre aux normes exigées. L'électrocoagulation est une méthode qui présente une alternative aux méthodes physico-chimiques et qui offre une solution une bonne efficacité de traitement.

II. 2. Définition et historique du procédé d'électrocoagulation

II.2.1. Définition

L'électrocoagulation est un procédé complexe impliquant plusieurs phénomènes physiques et chimiques qui utilisent des électrodes consommables pour fournir des ions dans l'effluent d'eau. Trois étapes successives principales sont impliquées durant l'électrocoagulation :

- Formation des coagulants par oxydation électrolytique de l'électrode sacrificielle.
- Déstabilisation des contaminants, suspension particulaire et rupture des émulsions.
- Agrégation des phases déstabilisées pour former les focs.

Le mécanisme de déstabilisation des contaminants, de la suspension particulaire et la rupture des émulsions peut être résumé comme suit :

- Compression de la couche diffuse autour des espèces chargées par les interactions avec les ions générés par l'oxydation de l'anode sacrificielle.
- Neutralisation de la charge des espèces ionique présentes dans le rejet aqueux à l'encontre des ions produit par dissolution électrochimique de l'ordre sacrificielle. Ces ions réduisent la répulsion électrostatique entre les particules jusqu'à ce que les forces d'attraction de Vander Walls prédominent causant ainsi la coagulation.
- Formation du foc : Le foc forme suite à coagulation crée les boues qui piègent et relient les particules colloïdales restant dans le milieu aqueux.

Ce procédé électrochimique utilisé sur certaines eaux résiduaires réalise essentiellement une floculation selon les processus suivants :

PDF Creator Trial

- Création d'un champ électrique entre électrodes favorisant les rencontres entre charges Présentes dans l'effluent **[54]**.
- La libération d'ions métalliques (Fe, Al) par dissolution d'anodes solubles, ions qui génèrent des hydroxydes favorables la formation des flocs **[55]**.

II.2.2. Historique

Le premier document rapportant l'utilisation de l'EC pour le traitement des effluents est un brevet américain déposé en 1880 par Webster qui utilisait des électrodes en fer. La même année, une station d'épuration fut construite sur la base de ce brevet, à Salford (Grande - Bretagne) pour traiter les eaux polluées urbaines. En 1909, Harries dépose un nouveau brevet sur ce procédé : les anodes étaient alors constituées par des plaques de fer et d'aluminium.

En 1912, deux autres stations de traitements des eaux usées furent construites sur ce principe aux Etats-Unis. Cependant, leur fonctionnement fut stoppé, quelques années plus tard (1930) en raison du coût qui était deux fois plus élevé que celui d'un traitement classique.

En 1946, Stuart étudie plus précisément le procédé avec un réacteur équipé d'électrodes en aluminium. Comparant le procédé de coagulation physico-chimique et le procédé électrochimique, il observe que le phénomène de coagulation semble plus rapide avec la méthode électrochimique.

En 1947 Bonilla, se base sur les résultats de Stuart et réalise une comparaison économique des deux procédés. Il estime que pour les installations de petite taille, l'électrocoagulation peut s'avérer plus compétitive que les procédés classiques. Les recherches se sont poursuivies sur les effluents de caractéristiques très différences.

Holden (1956) s'intéresse à la possibilité de traiter les eaux de surface pour la production d'eau potable alors que Sadek (1970) propose un traitement des eaux usées en éliminant les phosphates par la technique d'électrocoagulation.

En 1974 Back et ses collègues emploient le procédé pour le traitement des effluents issus des industries agroalimentaires.

En 1975, Strokach en URSS, évoque divers électro-coagulateurs, permettant le traitement et le recyclage des eaux usées pour une éventuelle réutilisation en agriculture.

PDF Creator Trial

En 1980, de nombreux travaux Ont été présentés par des chercheurs russes sur l'électrocoagulation comme moyen de traitement efficace des eaux usées.

Enfin, en 1984. Vik réalise un travail conséquent démontrant la possibilité de produire de l'eau potable par le procédé d'électrocoagulation à Partir des eaux naturelles norvégiennes fortement chargées en substances humiques **[56]**.

En dépit de ces nombreuses recherches. Le procédé d'EC a marqué un net recul en raison de l'évolution des autres procédés de traitement des eaux qui sont apparues plus simples et moins coûteuses. Ainsi l'électrocoagulation s'est finalement peu développée jusqu'au début des années 90.

Le développement de la législation concernant les rejets d'eaux polluées en milieu naturel, ainsi que l'avancement des recherches dans les différents procédés d'électrochimiques ont dans les années 80, réactualisé l'électrocoagulation qui a alors connu un regain d'intérêt. Les efforts récents concernant le développement des procédés propres de traitement des eaux, ont permis à l'électrocoagulation de prendre de l'importance, offrant ainsi un coût d'investissement et de traitement compétitif, et une large efficacité d'élimination de polluants. Les industries de traitement de surface ont été les premières à instaurer des procédés d'électrocoagulation, en France, dans les années 90. Depuis, la technologie des procédés d'EC ne cesse d'être développée et améliorée dans des domaines industriels variés (textile, agroalimentaire, semi - conducteurs...). L'importance de l'électrocoagulation s'est accrue du fait de son efficacité, généralement supérieures aux autres techniques, pour éliminer les différentes formes de pollution, répertoriées par les indicateurs suivants **[57]** :

- DCO : Demande chimique en oxygène.
- DBO : Demande biologique en oxygène.
- COT : Carbone organique total.
- MES : Matières en suspensions.
- TDS : Taux de solides dissous.
- TAC : Taux alcalimétrique complet.
- Les métaux lourds.

PDF Creator Trial

- ABS : Coloration liée à l'absorbance de l'effluent

II.3. Principe d'électrocoagulation

Le procédé d'électrocoagulation est sr 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. 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). La figure suivante présente le principe du procédé d'électrocoagulation avec des électrodes d'aluminium.

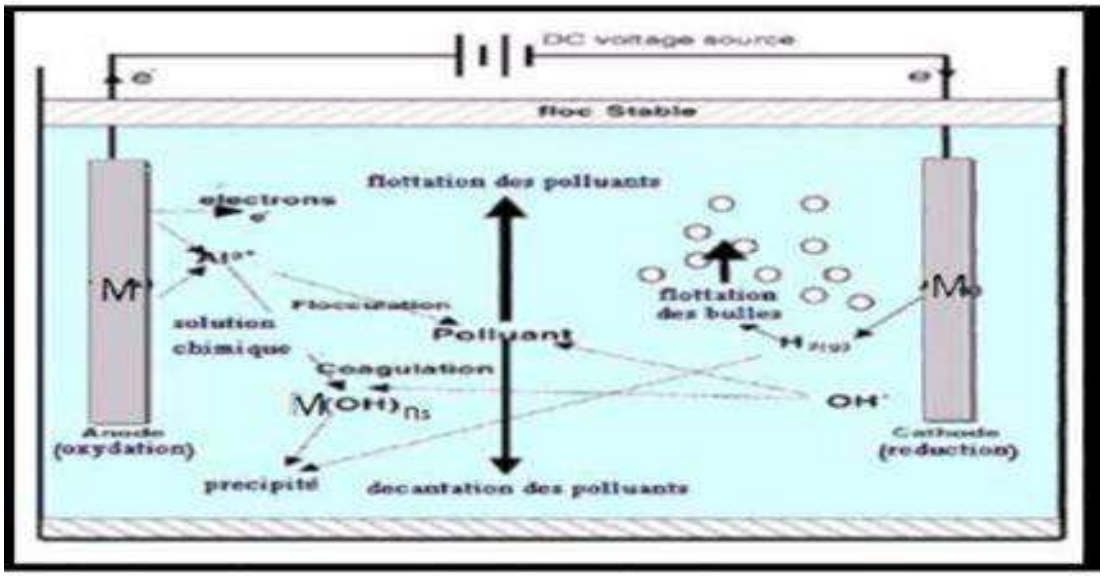


Figure II.1: Schéma du principe de l'électrocoagulation

PDF Creator Trial

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 **[58]**.

Les principales réactions qui se déroulent avec les électrodes (cas des électrodes en Aluminium) sont **[59]** :

- **A l'anode :**

- On a oxydation, le métal va passer de l'état ionique selon la réaction :

$$MS \rightarrow M\ aq^{n+} + ne^-$$

- L'aluminium se dissout suivant la réaction **[60, 61, 62]** :

$$Al \text{ — } Al^{3+} + 3e^-$$

- La formation de I 'hydrogène :

$$2Al + 30H \text{ — } Al_2O_3 + 3/2\ H_2 + 3e^-$$

Catonné (1996) précise que, si la densité de courant est suffisante et si les conditions du milieu s'y prêtent, l'anode peut être également le siège d'une oxydation de l'eau :

$$2H_2O __ 4W + O_2 + 4e^-$$

Le fer après oxydation dans un système électrolytique produit de l'hydroxyde de fer $(OH)_n$ avec n= 2 ou 3 **[60]**.

La dissolution du fer conduit à la formation de fer ferreux Fe^{2+} se fait à travers la réaction suivante :

$$Fe \text{ — } Fe^{2+} + 2e^-$$

PDF Creator Trial

$$2\,Fe^{2+} + 12O_2 + H_2O ___ 2Fe^{3+} + 20H^-$$

- **A la cathode :**

- On a réduction et le métal va passer de l'état ionique à l'état solide.

$$M\,aq^{n+} + ne^- ___ MS$$

- La réduction de l'eau :

$$H_2O + e^- ___ 1/2\,H_2 + OH^-$$

La production d'ions OH^- sur la face cathodique provoque également une dissolution de la cathode par augmentation locale du pH **[56] :**

$$2Al + 6H_2O + 20H^- — 2Al(OH)_4^- + 3H_2(g)$$

L'ensemble des ions Al^{3+} générés en solution s'hydratent puis réagissent avec l'eau pour former principalement :

$$Al^{3+} + 3H_2O — Al(OH)_3 + 3H^+$$

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+} **[63 ,64,65]**.

Pour des électrodes en fer, les réactions sont les suivantes :

Anode: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$

$H_2O — 2H^+ + 1/2\,O_2 + 2e^-$

Cathode : $2H_2O + 2e^- — 2OH^- + H_2$

PDF Creator Trial

Les cations métalliques forment des complexes avec les ions hydroxyles. L'espèce majoritaire dépend du pH du milieu. Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques **[66]**. On peut distinguer :

- Les mono complexes tel que $Al(OH)^{2+}$, $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)_4^{-}$.
- Les poly complexes tel que $Al_2(OH)_2^{4+}$, $Al_2(OH)_5^{+}$, $Al_6(OH)_{15}^{3+}$.
- 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 forme de bulles, estimées à un diamètre

D'environ 10 à 100µm **[67]**, et contribue fortement à l'agitation du milieu. Dans certains cas, lorsque I 'installation est conçue dans le but de réaliser une floculation après électrocoagulation, ces bulles adhérentes aux solides formés en solution (adsorbant- polluant) et favorisent leur flottation.

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 â une légère contribution dans l'agitation et dans b flottation, lorsqu'elle a lieu **[68]**.

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 [69, 70]**.
- **Par flottation [63,67]**.

PDF Creator Trial

Généralement, la récupération des boues s'effectue en aval du réacteur électrochimique, grâce â 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.

II.4. Paramètres fondamentaux de procédé

La performance du processus d'électrochimique est liée à plusieurs paramètres dont les plus importants sont :

a) pH de la solution à traiter

Il y a nécessité de neutraliser le pH de la solution à traiter de manière à favoriser la formation d'hydroxyde de fer ou d'aluminium pour un meilleur taux.

b) Conductivité

Pour diminuer la chute ohmique et donc la consommation énergétique, on peut agir sur la conductivité de la solution â traité.

c) Densité de courant

Pour amorcer le procédé électrochimique et pour avoir une quantité suffisante en coagulant dans la solution à traiter, il faut une densité de courant bien déterminée.

d) Espace entre électrodes

Pour limiter les chutes ohmiques et les consommations de courant, il faut que l'espace entre les deux électrodes soit faible (1 à 2cm).

e) Temps d'électrolyse

L'accroissement du temps augmente la qualité du filtrat et la filtration des flocs. Il y a donc un optimum à trouver pour avoir une meilleure séparation.

PDF Creator Trial

II.5. Principale toi régissant l 'électrocoagulation

II.5.1. La seconde loi de Faraday

Une des principales lois explicitant les réactions d'électrocoagulation est la seconde loi de Faraday. Cette loi montre que la quantité d'ions métalliques dissous par oxydation anodique est directement proportionnelle à l'intensité imposée et à la durée d'électrolyse mais inversement proportionnelle à la valence de l'ion émis **[71,72, 73]**.

La seconde loi de Faraday est utilisée pour déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse et à un courant I **[74]**.

$$\mathbf{Mth} = \frac{\mathbf{I.t}}{\mathbf{Z.FV}}\mathbf{M} \qquad \textbf{(II.1)}$$

Avec

$\mathbf{M_{th}}$: masse théoriquement dissoute en g

M : masse molaire de l'ion considéré en $g.mol^{-1}$

Z : Nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée

I : Intensité imposée aux bornes des électrodes en A

t : durée d'électrolyse en s

F : constante de Faraday = 96485,3 $C.mol^{-1}$

V : volume de la solution traitée (m^3).

A partir de cette loi, il est possible d'estimer la masse d'électrode théoriquement consommée par électrolyse et d'en déduire un rendement anodique (R anode) :

$$\mathbf{A_{anode}} = \frac{\mathbf{Mexp}}{\mathbf{Mthe}} \times \mathbf{100} \qquad (\mathbf{II.2})$$

Avec :

PDF Creator Trial

$\mathbf{M_{exp}}$: Masse expérimentalement formée (g)

$\mathbf{M_{the}}$: Masse théorique donnée par la loi de Faraday (g)

II.5.2. Energie consommée

L 'énergie totale consommée au cours des processus électrochimiques est calculée selon l'équation suivante :

$$\mathbf{E} = \frac{\mathbf{U.I.t}}{\mathbf{V}} \qquad (\mathbf{II.3})$$

Avec

E : énergie consommée (KWh/m^3).

U : tension d'électrolyse (volt).

I : intensité de courant d'électrolyse (A).

t : temps d'électrolyse (h).

V : volume de la solution traitée (m^3).

La consommation d'électricité est décisive pour le choix du procédé. Il faut intervenir sur certains paramètres pour réduire les déperditions énergétiques. Lors de traitements électriques, le terme RI donne en général les plus grandes déperditions énergétiques. Cette énergie perdue est dissipée par effet Joule et chauffe la solution.

II.6. Application d'électrocoagulation

L'électrocoagulation a largement été appliquée avec succès pour :

1. Le traitement d'effluents de natures diverses.

2. L'élimination des nitrates et des phosphates. Et de phosphates **[61]**. Retrouvés dans les eaux de surface et de sol.

3. L'élimination des ions fluorures dans les eaux.

PDF Creator Trial

4. Le traitement des eaux polluait par les rejets dine d'une industrie de raffinage mécanique et clinique caractérisée par une tenter élevée en matière en suspension, une DCO supérieure a 500mg/L., une concentration en cuivre de l'ordre de 100 mg/L.

5. Le traitement de solutions colorées pour différent substance telles que le bleu de méthylène et la jaune éosine.

6. L'électrocoagulation à été appliqué comme prétraitement des margines (rejets des industries de production d'huile d'olive) ou la majorité des composés phénoliques responsable de la couleur sombre, de la phytotoxicité .... etc.

II.7. Exemple d'application ci mise en œuvre du procédé

Les Procédés d'EC, largement utilisés dans le domaine des traitements des eaux, ont montré leur flexibilité pour l'élimination de différentes formes de pollution et de polluants. Dans la majorité des procédés d'EC destinés à des applications industrielles ou à des installations de faibles et moyennes échelles, les électrodes se présentent sous diverses formes géométriques : plaques planes parallèles, cylindres, sphères en lit fixe, ou sous forme de système rotatif.

La simplicité de manipulation et d'entretien des plaques planes parallèles rend les expériences sur l'électrocoagulation plus aisée. Divers modes de connexions sont étudiés :

- Connexion mono polaire en série **[75]**. Mono polaire en parallèle
- Connexion bipolaire en série **[76]**.
- Connexion mono polaire en parallèle **[77]**.

Ces trois modes de connexions différentes par leurs expressions de tension électrique et d'intensité de courant dans la cellule d'électrolyse.

PDF Creator Trial

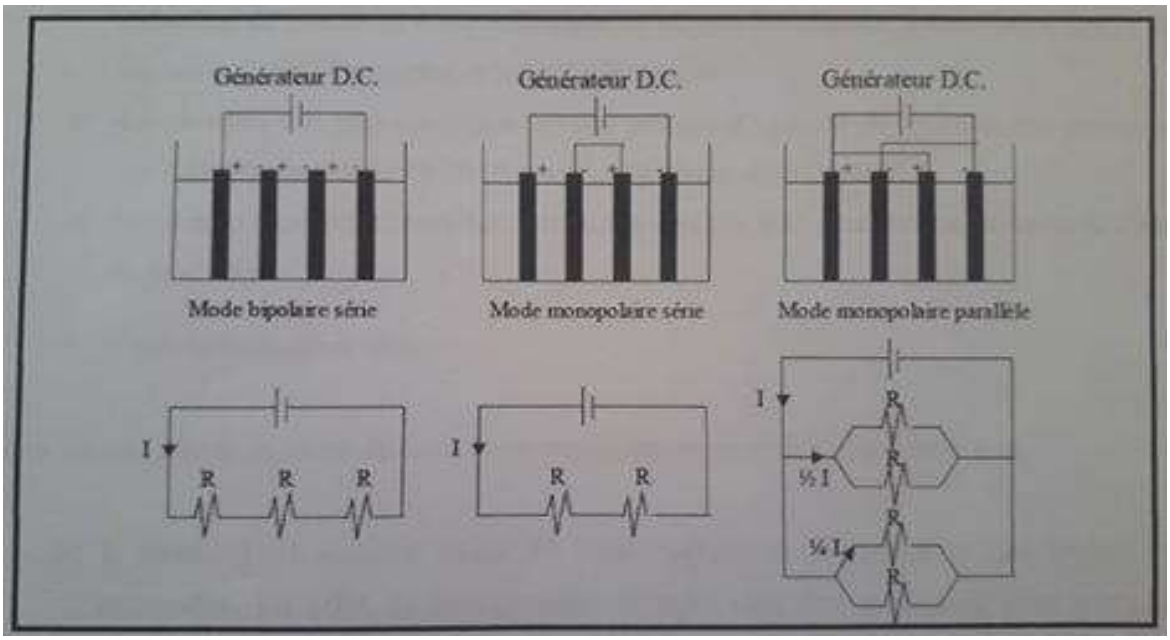


Figure II.2: Les différents modes de connections électriques pour une cellule d'électrocoagulation et les circuits électriques associés.

Si l'on compare les circuits électriques associés aux divers modes de connexion, on constate que, Pour une intensité donnée, la tension nécessaire sera plus importante pour le mode en série que pour le mode en parallèle puisque les résistances s'additionnent. En mode en série l'intensité qui parcourt chacune des électrodes est identique alors qu'en mode parallèle, elle dépend de la résistance de chaque cellule individuelle (composée de deux électrodes)

II.8. Avantages et inconvénients du procédé d'électrocoagulation

De nombreux auteurs ont comparé le procédé d'électrocoagulation avec le procédé physico-chimique classique réalisé par l'addition de coagulants chimiques tels que le sulfate d'aluminium et le Chlorure ferrique $FeCl_3$. Parmi les arguments en faveur de l'électrocoagulation on peut citer les suivants :

- Pas d'ajout de substances chimiques : même s'il semble nécessaire d'augmenter légèrement la salinité de l'effluent à traiter pour accroitre la conductivité électrique de l'effluent, plusieurs études ont montré efficacité d'électrocoagulation sans aucune variation de conductivité initiale du rejet à traiter, ce qui évite d'autres formes de traitement en aval.

PDF Creator Trial

- L'électrocoagulation offre la possibilité de traiter des effluents par oxydation et réduction de plusieurs composés dissous tel que les nitrites, les sulfures, les cyanures, les sulfites, les Chromates et les ions fluorures.
- Elimination des fins colloïdes, ce qui permet d'obtenir des meilleures performances sur l'abattement de la DCO (demande chimique en oxygène).Le champ électrique entre les électrodes conduit à la destruction de certaines souches de bactéries.
- Cout de traitement réduit.

Les inconvénients majeurs de L'électrocoagulation concernent principalement :

- La conductivité souvent faible de l'eau polluée et la formation des dépôts sur les électrodes. En effet, la conductivité du rejet doit être suffisante pour permettre le passage du courant sans consommation excessive d'électricité,
- La conductivité de l'eau polluée est trop faible, un rajout du chlorure de sodium est généralement nécessaire.
- Il est aussi important de prévoir un nettoyage mécanique périodique des électrodes a l'aide de solutions acides.
- La formation et le dépôt de tartre sur les électrodes représentent une part importante de la consommation électrique du procédé.
- La présence de certains ions tels que les chlorures
- Une présence importante d'ions calcium et hydrogénocarbonate provoque l'apparition d'un dépôt de tarte au niveau de la cathode.

II.9. Conclusion

L électrocoagulation est un procédé basé sur le principe des anodes solubles, il est généré par plusieurs facteurs qui influencent son efficacité de traitement. Ce procédé est largement utilisé pour le traitement des rejets liquides colorés qui sont une source importante de pollution, et qui peuvent nuire considérablement la nappe phréatique. C'est pourquoi, il est indispensable de procéder au traitement des eaux colorées avant de les rejetées.

PDF Creator Trial

III.1. Introduction

Le procédé classique de coagulation floculation est souvent utilisé dans le traitement des effluents pharmaceutiques, avec un succès relatif en effet rarement une décontamination complète est obtenue. D'autre part ce procédé classique génère des masses non négligeables de boues qui posent un problème de gestion de déchets.

Dans notre travail nous avons utilisé l'électrocoagulation (EC) comme une technique de traitement des effluents pharmaceutiques synthétiques. Cette technique présente l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimiques et qui nécessite un équipement simple avec un mode opératoire facile, un temps de traitement réduit et produit une faible quantité de boue (floc) comparée aux traitements classiques.

III.2. Objectif

L'objectif de ce travail est de traiter une solution synthétique, d'un effluent pharmaceutique par électrocoagulation, c'est une technique simple et efficace qui réduit la pollution et le volume des boues (flocs) formées.

Cette étude passe dans un premier temps par la mise en point de procédé d'électrocoagulation, pour effectuer la décontamination, en représentant les matériels utilisés et la méthode suivie afin de réaliser ce procédé.

La deuxième partie, consiste à déterminer l'effet de certains paramètres opératoires à savoir : le temps de traitement et concentration de l'effluent sur l'efficacité de décontamination de l'effluent pharmaceutique (Clamoxyl).

PDF Creator Trial

III.3. Matériels et méthode

III.3.1. Matériels

1-Un générateur de courant électrique de marque (GW INSTEK GPS-1850-Bench Power Supply, Linear DC).

2- Des électrodes en aluminium de dimension (10cm×3cm).

3-Des fils éclectiques de connexion.

4- Spectrophotomètre, UV visible (UV MINI 1240/SHIMADZU).

5- pH-mètre (pH mètre /HANNA instruments).

6-Agitateur électrique (MC08E, MC20E /OVAN).

7. Verreries diverse (fioles, pipette, erlenmeyer, bécher).

III.3.2. Produits chimiques

I - Chlorure de sodium (NaCl).

2- L'eau distillée.

3- Médicament Clamoxyl.

III.3.3. Dénomination de médicament

CLAMOXYL 250 mg/5 ml, poudre pour suspension buvable **[78].**

III.3.3.1. Composition qualitative et quantitative

Chaque dose de 5 ml de suspension buvable reconstituée contient 250 mg d'amoxicilline (50 mg par ml) sous forme d'amoxicilline tri hydratée **[78].**

PDF Creator Trial

Excipients à effet notoire :

- Contient 16 mg d'aspartam (E951) par dose de 5 ml (3,2 mg par ml).
- Contient 7,0 mg de sodium par dose de 5 ml (1,4 mg par ml).
- Contient 8,5 mg de benzoate de sodium par dose de 5 ml (1,7 mg par ml).
- Contient la malt dextrine (glucose).

III.3.3.2. Forme pharmaceutique

- Poudre pour suspension buvable.
- Poudre blanche avec des grains jaunâtres.

III.3.4. Préparation des solutions de Clamoxyl pour spectroscopie UV/Visible

La solution mère de l'effluent pharmaceutique (200 mg/l) a été préparée par dissolution de 0.2g de poudre de Clamoxyl dans 1L d'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux Concentrations désirées. La courbe d'étalonnage du Clamoxyl a été établie pour les différentes concentrations des Solutions filles allant de 20mg/l à 100 mg/l.

III.3.5. Dispositif expérimental

L'étude de solution diluée (Clamoxyl) par le processus d'électrocoagulation, ainsi que l'influence de différents paramètres opératoires a été réalisée en batch en utilisent le dispositif expérimental montré sur la figure III.1.1**.** Ce montage d'électrocoagulation (EC) consiste en un réacteur cylindrique en Pyrex dc 250 ml placé sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions â traiter. Ce réacteur comprend deux électrodes en aluminium, situées au fond de la cellule à une profondeur de 5cm et qui sont connectées â un générateur de courant électrique continu. Les électrodes utilisées sons des plaques rectangulaires en aluminium d'une dimension de 10cm de longueur, 3 cm de largeur et de 1mm d'épaisseur.

PDF Creator Trial

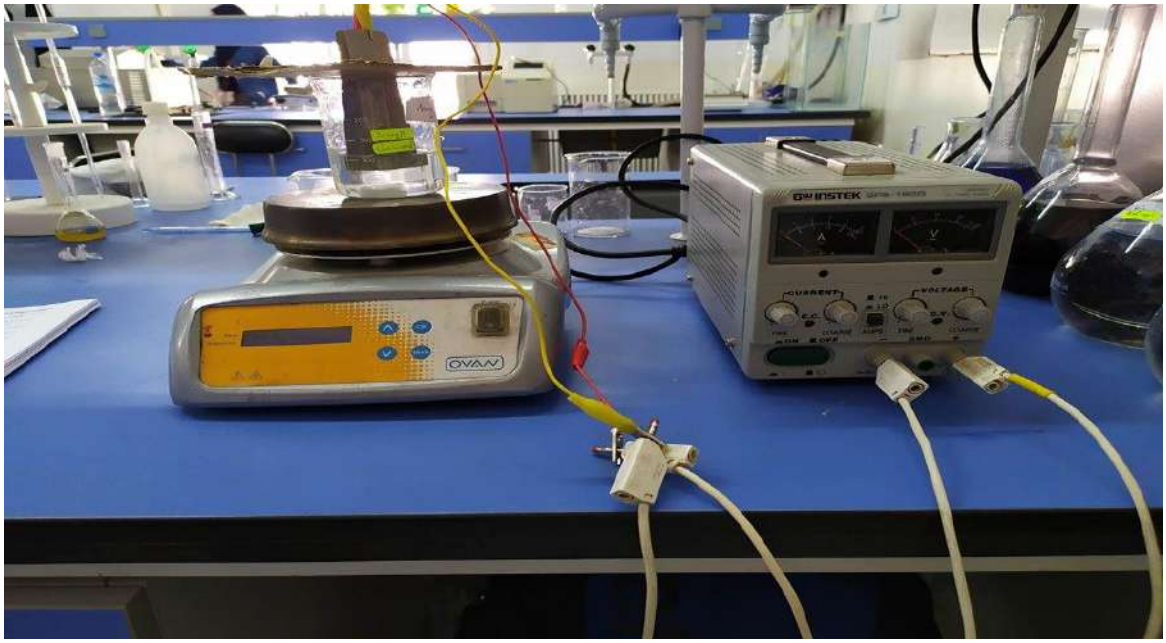


Figure III.1. Photographie du dispositif expérimental d'électrocoagulation.

III.3.6. Procédure expérimentale d'électrocoagulation

Cette procédure ainsi présente est appliqué pour tous les essais de traitement :

- Mettre 100 ml de solution diluée (Clamoxyl) à température ambiante dans le bécher.

- Ajouter une quantité de chlorure de sodium (NaCl) préalablement pesés, puis mente la solution sous agitation à 600 tours par minute pendant toute la durée de l'essai.

- Appliquer d'une intensité de courant constante entre 0.5 et 2.5 A de cinq à soixante minutes.

- Arrêter le courant puis laisser l'échantillon se décanter pendant une durée de temps.

- Commencer la filtration après avoir retiré la boue avec une spatule.

-La solution finale est utilisée pour différentes analyses. Le récipient en verre est nettoyé avant un nouvel essai.

- Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai suivant le protocole décrit par Pretorius **[79].** Les électrodes en aluminium sont retirées pour être rincées avec l'eau

PDF Creator Trial

puis nettoyées par un détergent, afin d'éliminer les dépôts des polluants pouvant former une couche résistante sur la surface.

III.3.7. Méthodes d'analyse

III.3.7.1. La pesée des produits utilisés

Les produits chimiques de pureté analytique, servant à préparer les solutions, sont pesés à l'aide d'une balance (Denver Instrument). La gamme de mesures est comprise entre 0.25 et 10g avec une précision de 0.0001g dans une zone de température comprise entre 10 et 30°C.

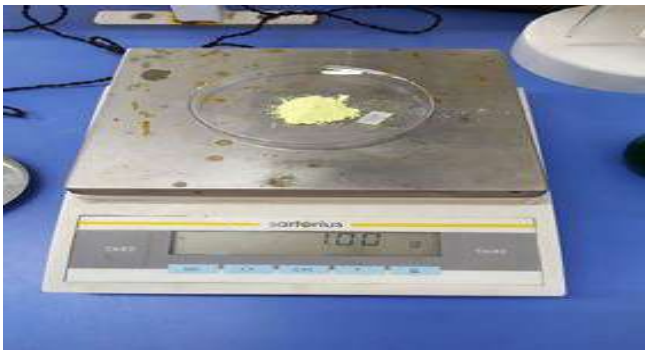


Figure III.2. Photographie de la pesée.

III. 3.7.2. PH mètre

Les mesures du pH des différentes Solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire (WTW) équipé d'une électrode de verre combinée. Le pH-mètre a été étalonné à l'aide des solutions tampons commerciales. Le pH permet de suivre la production des ions OH^- responsables de l'augmentation du pH de solution colorée.

III. 3.7.3. Conductivité électrique

Les mesures de conductivité sont réalisées à l'aide d'un conductimètre (HANNA : Hi 8633). La gamme de mesures s'étend de 0 à 9,99 $S.m^{-1}$. Le conductimètre est étalonné avec deux solutions étalons.

PDF Creator Trial

III. 3.7.4. Analyse par spectrophotomètre UV/Visible

La détermination de la concentration des colorants est effectuée par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible, en utilisant la loi de Beer-Lambert :

$$A = \text{Log}\frac{I0}{I}\,\varepsilon\, C\, L \qquad \text{(III.1)}$$

Avec :

A : Absorbance.

E : Coefficient d'extinction spécifique du soluté.

L : Epaisseur de la cellule Optique.

C : La concentration du soluté.

$\mathbf{I_0}$: L'intensité de l'énergie d'irradiation arrivant sur l'échantillon (Lumière incidente).

I : L'intensité de la radiation qui a traversé l'échantillon (Lumière transmise).

L'efficacité de décoloration R (%) est donnée par la relation suivante :

$$R\,(\%) = \frac{C0 - C}{C0} \times 100 \qquad \text{(III.2)}$$

Avec :

$\mathbf{C_0}$: La concentration initiale de la solution.

C : La concentration finale de la solution.

R : le rendement de décoloration.

Il est à noter que le spectrophotomètre utilisé est de modèle « UVmini-1240 » de la marque SHIMADZU figure III.3

PDF Creator Trial

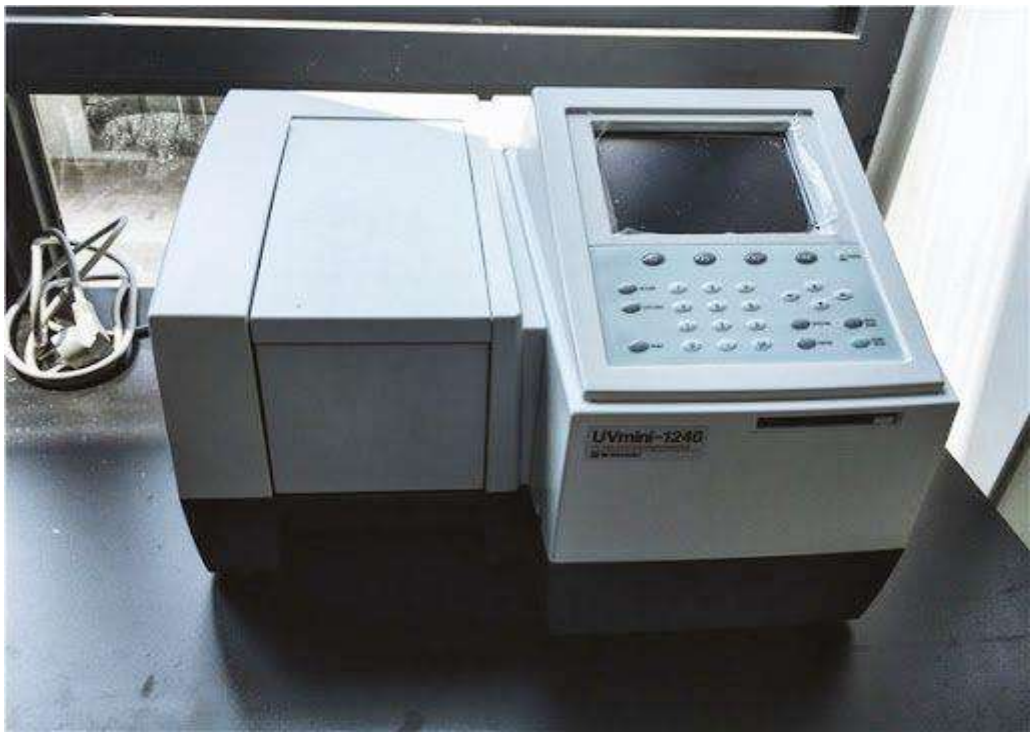


Figure III.3. Spectrophotomètre SHIMADZU, UVmini-1240

III. 3.7.5. L'intensité de courant et voltage

Les mesures de l'ampérage et du voltage ont été assurées par des multimètres digitaux type (PEAKTECH 3335).

PDF Creator Trial

III.4. Résultats et discussions

Le procédé d'électrocoagulation est une technique de décontamination des effluents pharmaceutique. Ce procédé électrochimique est lié aux différents paramètres qui influent sur l'efficacité de ce dernier. L'objectif de la présente étude est de montrer l'avantage de l'utilisation d'électrocoagulation dans le traitement des effluents pharmaceutiques. Cette partie rassemble les résultats des expériences menées avec les électrodes de l'aluminium sur une eau polluée par un effluent pharmaceutique qui est le Clamoxyl. Nous avons étudié les paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation afin de décontaminer l'effluent pharmaceutique. Pour cela, on a évalué les effets de :

- La durée de traitement.
- La concentration initiale de la solution.

III.4.1. Détermination de la longueur d'onde maximale expérimentalement

Avant d'effectuer les études de traitement des effluents pharmaceutiques par électrocoagulation, la première approche consiste la détermination des propriétés spectrophotomètre UV-visible d'effluent c'est-à-dire la détermination de λ_{max} pour laquelle l'absorbance est maximale et la vérification de la loi de Beer-Lambert dans un domaine de concentration.

Pour déterminer λ_{max} de l'effluent utilisé nous avons tracé l'absorbance en fonction de lambda, et ce pour une longueur d'onde variée entre 200 nm et 400 nm, les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.4. La longueur d'onde maximale d'absorption est obtenue à 283 nm pour le Clamoxyl.

PDF Creator Trial

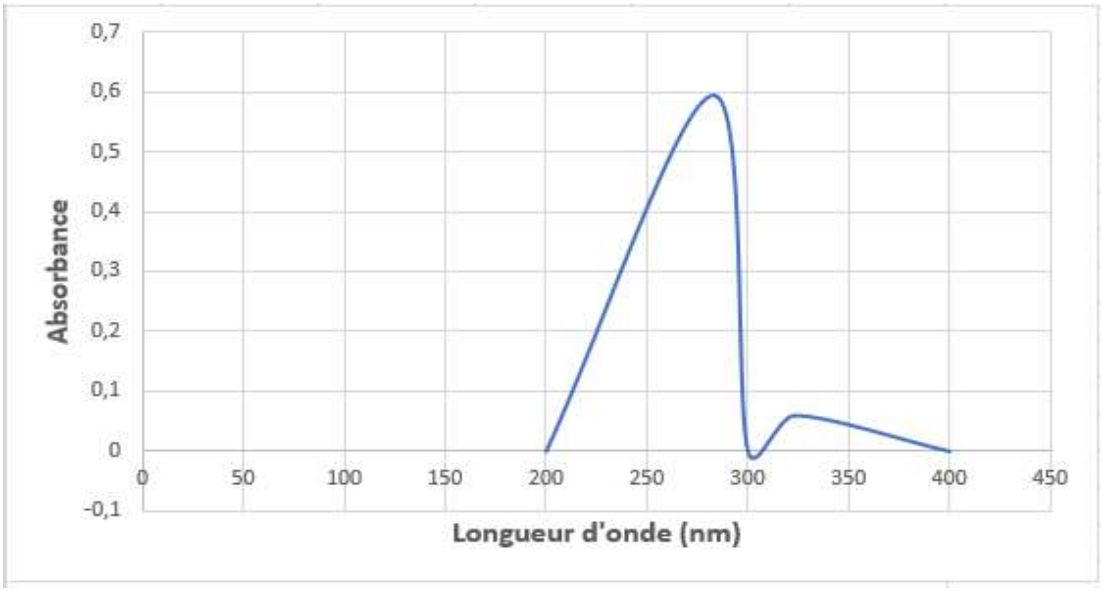


Figure.III.4. Spectre UV/visible du Clamoxyl (0.2M)

III.4.2. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Afin d'établir la courbe d'étalonnage, une solution de Clamoxyl de concentration 200mg/l a été préparé. Cette solution est considérée comme solution mère. Puis à partir de cette solution on prépare les autres solutions filles à différentes concentrations.

Pour établir la courbe d'étalonnage on mesure pour chaque solution l'absorbance correspondante. La longueur d'onde utilisée est de 283 nm pour le Clamoxyl. Les résultats obtenus sont montrés sur le tableau III.1.

Tableau III.1. Absorbance à 283 nm en fonction de la concentration de Clamoxyl

[Clamoxyl], mg/l	**20**	**40**	**60**	**80**	**100**
ABS_{283nm}	0.12	0.209	0.355	0.414	0.555

PDF Creator Trial



Figure III.5. Les différentes concentrations de Clamoxyl pour établir la courbe d'étalonnage

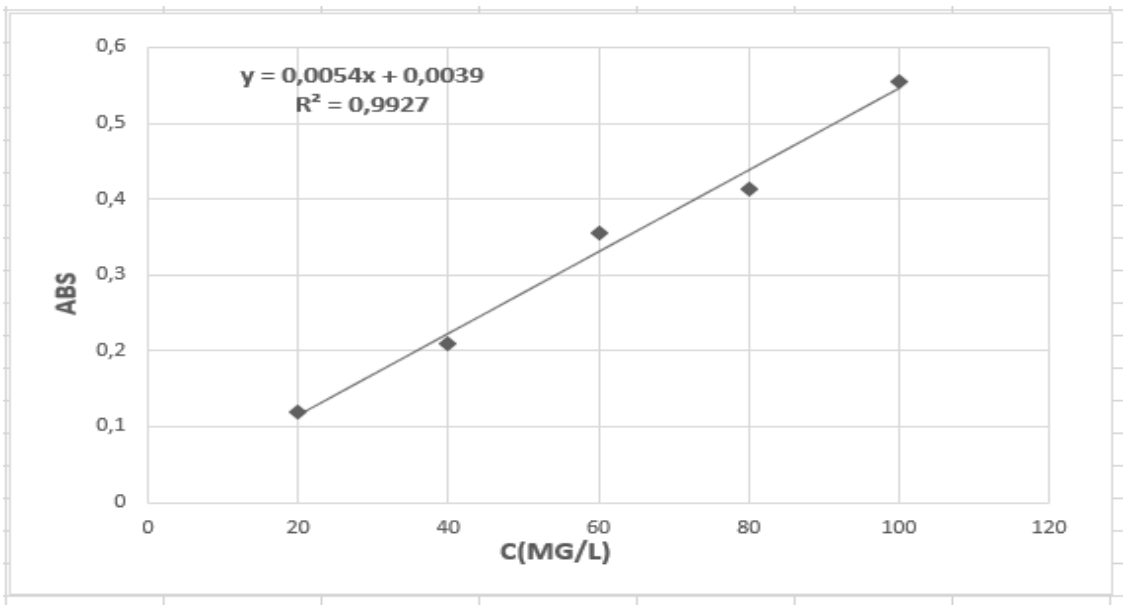


Figure III.6. Courbe d'étalonnage de Clamoxyl à λ_{max}

PDF Creator Trial

III.4.3. L'effet des paramètres opératoires sur le procédé d'électrocoagulation

Cette étude vise à optimiser et évaluer la capacité de l'électrocoagulation pour le traitement d'un effluent pharmaceutique en milieu aqueux. L'effet de deux paramètres opératoires (le temps d'électrocoagulation, la concentration initiale de l'effluent) sur l'efficacité de traitement des différentes en présence d'électrodes d'aluminium a été évalué.

III.4.3.1. Effet de temps d'électrocoagulation

L'étude de l'influence du temps de traitement est d'une importance primordiale. Car c'est un paramètre qui influe sur la performance du procédé d'électrocoagulation. Le temps d'électrolyse (t) détermine le taux de production des ions Al^{3+} suite à la dissolution d'électrodes d'aluminium.

L'influence de temps de traitement sur le rendement de décontamination de la solution est illustrée sur la figure III.7

PDF Creator Trial

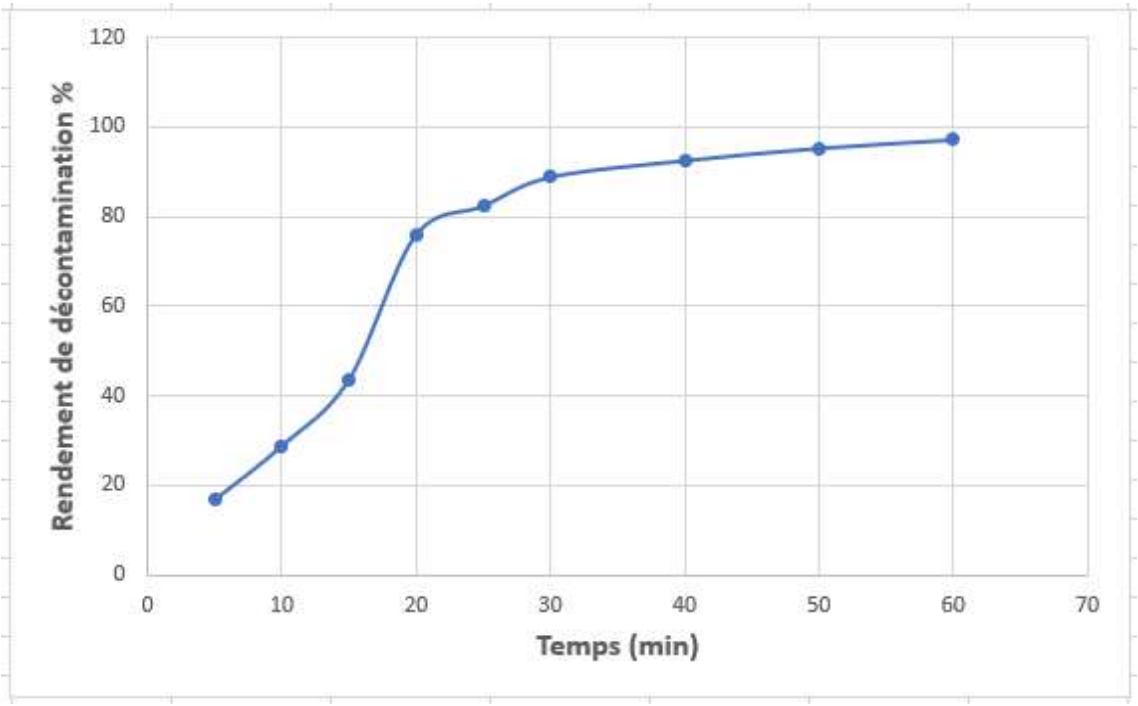


Figure.III.7. Effet du temps de traitement sur le rendement de décontamination de Clamoxyl ([Clamoxyl]=200 mg/l, i= 1000 mA/cm^2, [NaCl]= 1 g/l).

D'après les résultats montrés sur la figure III.7, on constate que le rendement de la décontamination de la solution de Clamoxyl augmente en fonction de temps jusqu'à qu'il atteint une valeur de 97.25 % après une durée de traitement 60 de minutes. L'augmentation du temps d'électrolyse conduit à des ions Al^{3+} libérés dans la solution par l'anode et la formation des nouveaux flocs et par conséquent une bonne décontamination du Clamoxyl.

PDF Creator Trial

III.4.3.2. Effet de la concentration initiale du l'effluent (Clamoxyl)

La concentration initiale du Clamoxyl est un paramètre critique pour le traitement des effluents pharmaceutiques car c'est un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de procédé d'électrocoagulation. Pour bien maitriser l'opération de la dépollution, on a examiné l'effet de la concentration initiale du Clamoxyl sur ce dernier.

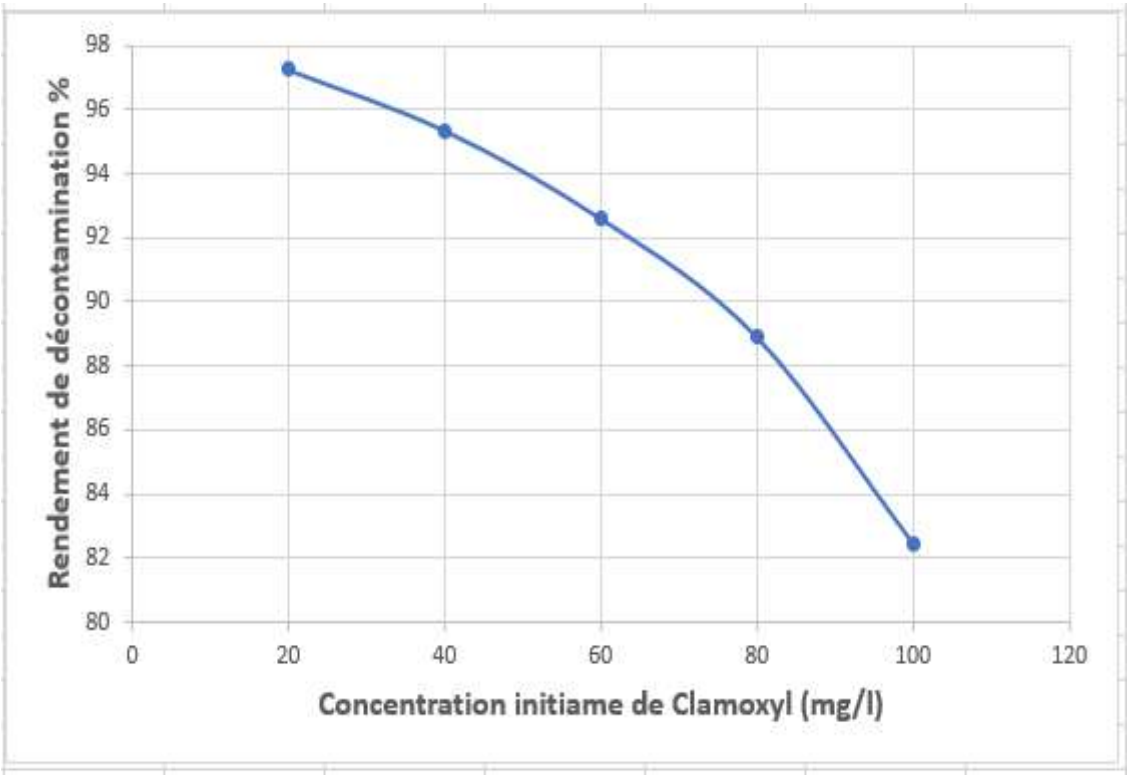


Figure.III.8. Effet de la concentration de Clamoxyl sur le rendement de décontamination (I=1000 mA/cm^2, [NaCl]= 1 g/l, temps d'électrolyse = 60 min).

L'influence de la concentration initiale du Clamoxyl sur le rendement est illustrée sur la figure III.8. Les résultats obtenus reflètent que le rendement de décontamination diminue avec l'augmentation de la concentration de l'effluent, cela peut s'expliquer par la saturation en ions d'aluminium libéré par l'électrode est moins important pour les fortes concentrations du l'effluent (Clamoxyl).

PDF Creator Trial

III.5. Récapitulation des conditions optimales pour la décontamination de l'effluent pharmaceutique (Clamoxyl) par électrocoagulation

D'après l'étude qu'elle a été faite sur l'effet des paramètres influençant sur la décontamination de l'effluent (Clamoxyl) par électrocoagulation, on récapitule les conditions optimales qui permettent d'obtenir un meilleur taux de dépollution dans le tableau III.2.

Tableau.III.2. Les conditions optimales pour le traitement de solution de Clamoxyl.

Les paramètres	**Solution de Clamoxyl**
Le temps d'électrocoagulation (min)	60
La concentration de NaCl (g/l)	1
La densité du courant (mA/cm^2)	1000
La concentration initiale (mg/l)	200
La distance entre électrodes (cm)	1
Nature d'électrodes	Electrodes en aluminium (Al)

PDF Creator Trial

III.6. Conclusion

L'électrocoagulation est un procédé efficace pour décontaminer des effluents pharmaceutiques synthétiques.

L'objectif de cette partie était de réduire la concentration d'un effluent en milieu aqueux par une méthode électrochimique qui est l'électrocoagulation, en tenant compte des conditions opératoires et économiques.

Le traitement des solutions de Clamoxyl par électrocoagulation en présence des électrodes solubles d'aluminium a montré un bon rendement de décontamination estimé à 97.25 % aux conditions optimales suivantes : une densité de courant de 1000 mA/cm^{2,} une durée de fonctionnement de 60 min, une concentration initiale de l'effluent de 200 mg/l, une concentration en électrolyte de 1 g/l et une distance entre électrodes de 1cm.

À travers cette étude, il a été montré qu'il est donc possible d'utiliser avec succès cette technique pour décontaminer des effluents pharmaceutiques synthétiques.

PDF Creator Trial

Conclusion générale

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la décontamination des effluents pharmaceutiques synthétiques, a eu pour objectif d'étudier le traitement de solution préparée de Clamoxyl (effluent pharmaceutique demi-synthétique) par électrocoagulation d'une part et d'optimiser les différents paramètres opératoires d'autre part.

L'électrocoagulation est un procédé d'électrolyse à anodes solubles. En imposant un courant électrique entre les électrodes, et selon la nature des anodes, qui sont en général soient des plaques d'aluminium ou de fer. Cette technique s'adapte au traitement des effluents liquides, colorants, matières organiques et colloïdes. L'avantage par rapport à la coagulation-floculation chimique est que les flocs sont plus compacts et par conséquent les boues produites sont en quantité plus faible. L'électrocoagulation est souvent réalisée dans un réacteur agité, et la récupération des boues (flocs) est souvent faite après arrêt de l'électrolyse.

Dans la première étape de ce travail, nous avons testé l'effet de différents paramètres opératoires sur le processus de décontamination de la solution de l'effluent (Clamoxyl) (temps de traitement et la concentration initiale de l'effluent).

Le traitement de la solution aqueux en présence d'électrodes solubles d'aluminium a monté un bon rendement de décontamination aux conditions optimales de fonctionnement suivantes : une densité de courant de 1000 mA/cm^{2,} une durée de fonctionnement de 60 min et une concentration initiale de l'effluent [Clamoxyl] de 200mg/l, la concentration de l'électrolyte de 1 g/l et une distance entre les électrodes de 1 cm.

Dans la seconde étape, les résultats obtenus ont montré d'une part, que les effluents pharmaceutiques peuvent être éliminés par le procédé d'électrocoagulation pour une large gamme de concentration en substrat avec des bonnes efficacités de décontamination et qui dépassent les 90%.

Le procédé d'électrocoagulation semble être très fiable pour le traitement des effluents pharmaceutiques par sa facilité d'emploi et sa flexibilité et ne nécessitant pas beaucoup de moyens.

PDF Creator Trial

Références bibliographiques

[1] : Halling-Sorensen et al, 1998; Daughton et Ternes, 1999; Heberer, 2002, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology.

[2]: Zuccato et al, Presence of the rapeutic drugs in the environment, **(2000).**

[3]: Scheytt et al, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, **(2005).**

[4] : Joss et al, 2005 ; Bernhard et al, 2006 ; De Wever et al, 2007, Membrane Biologgical Reactors.

[5] : Hignite et Aznaroff, Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ? Ecotoxicologie.fr. **(1977).**

[6]: Ternes 1998; Stumpf et al, 1999; Ternes et al, 2001, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, Effects and Risks.

[7]: Doll and Frimmel, Fate of Pharmaceuticals-Photodegradation by Simulated Solar UV-Light, **(2003).**

[8] : Metcalfe et al, 2003 ; Paxeus et al, 2004, Pharmaceuticals in the Environnent.

[9]: Golet et al, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, fate, Effects and Risks, **(2003).**

[10]: Buser et al, Clinical Experience with One-Stage, Non-Submerged Dental

Implants, **(1999).**

[11] : Jones et al, Anim. Feed Sci. Technol., 89 (1-2): 97…-Feedipedia. **(2001).**

[12]: Danner, M.C., Robertson, A., Behrends, V., & Reiss, J. Antibiotic pollution in surface fresh waters: Occurrence and effects. Science of the Total Environment, **(2009).**

[13] : L'AFSSAPS, II. Facteurs de risque à prendre en compte- SFEndocrino. **(2005).**

[14] : Halling-Sorensen et al, Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques, **(1998).**

[15]: Ternes, Pharmaceuticals and metabolites as contaminants of the aquatic environment-An overview, **(2001).**

[16] : Garric et al, Les risques chimiques environnementaux, méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes, **(2002).**

[17] : ANP, Académie Nationale de Pharmacie, 2008. Médicaments et Environnement. Paris, **(2008).**

[18] : Hignite et Aznar off, Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ? – Ecotoxicologie.fr. **(1977).**

[19] : Heberer, Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique, **(2002).**

PDF Creator Trial

[20]: Carballaet al. Fundamentals of Ecotoxicology: The Science of pollution, Fourth Edition, **(2004).**

[21]: Joss et al. Removal of Pharmaceuticals and Fragrances in Biological Wastewater Treatment, **(2005).**

[22]: Stumpf et al. Pharmaceuticals in the Environments: Sources, fate, Effects and Risks, **(1999).**

[23]: Vieno et al. Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, **(2006).**

[24] : Alder et al, 1998 ; Hartmann et al, 1998. Pharmaceuticals in the Environnent.

[25] : Pierini et al. Impact de la gestion des effluents d'élevage sur la dégradation des antibiotiques, Pascal LEVASSEUR et Anne HÉMONIC ; IFIP-Institut du Porc, BP 35104, 35651 Le Rheu Cedex, France, **(2004).**

[26] : Jean-Philippe Besse, Impact environnemental des ... - theses.fr.

[27]: Ternes, Reviews of Environmental Contamination and Toxicology, **(2001).**

[28] : Gros et al. Impact of Biological Wastewater Treatment on the Reactivity of N-Nitroso dimethylamine Precursors, Available online 18 August 2020, 116315, In Press, Journal Pre-proof, **(2008).**

[29] : Kemmerer et al. 1997 et 2000. Consumption and Environmental Hazards of Pharmaceutical Substances in the UK.

[30] : Balaguer et al. 1999 ; Pillon et al. 2005. In vivo bioluminescence imaging to evaluate estrogenic activities of endocrine disrupters, Article in Analytical Biochemistry 340(2);295-302 · June **(2005).**

[31] : Kemmerer et al. Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées

Urbaines, une analyse bibliographique, **(1997).**

[32] : Carlson et al. Présence et devenir des médicaments dans les eaux usées urbaines, une analyse bibliographique Occurrence and fate of pharmaceutical substances in Urban wastewater, a litterature mini-review, **(2004).**

[33]: Belfroid et al. Analysis and occurrence of estrogenic hormones and their

glucuronides in surface water and waste water in The Netherlands, The Science of the Total Environment 225. 101-108 **(1999).**

[34]: Heberer, Pharmaceuticals in the Environment: Sources, Fate, Effects and Risks, **(2002).**

[35] : Ternes et al.1999 ; Lishman et al. 2006. Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) : A review on environmental contamination in China.

[36] : Baronti et al. 2000 ; Ternes et al. 1999. Présence et devenir des hormones stéroïdiennes dans les stations de traitement des eaux usées. Occurrence and fate of

PDF Creator Trial

stéroïde hormones in wastewater treatment plants, Revue des sciences de l'eau, Journal of Water Science.

[37] : Janex-Habibi et al. Évaluation et gestion des risques en production d'eau potable. Application au cas des médicaments et perturbateurs endocriniens, **(2004).**

[38] : Buser et al.1998 ; Tixier et al. 2003. Les substances pharmaceutiques dans les milieux aquatiques. Niveaux d'exposition et effet biologique. Pharmaceuticals in aquatic ecosystems. Levels of exposure and biological effects.

[39] : Buser et al. Occurrence and Environmental Behavior of the Chiral Pharmaceutical Drug Ibuprofen in Surface Waters and in Wastewater, Hans-Rudolf Buser, Thomas Poiger, and Markus D. Müller, Environ. Sci. Technol, 33, 15, 2529–2535 **(1999).**

[40] [41] : Ternes, (1998) ; Sedlak et Pinkston, (2001) ; Andreozzi et al. Et Hugget et al. (2003). Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master ; Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère Daphnia magna.

[42]: Boreen et al. Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment, **(2003).**

[43]: Lin et Reinhard, Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water, **(2005).**

[44] : Isidori et al. Toxic and genotoxic evaluation of six antibiotic on non-target organisms, **(2005).**

[45] : Carrara et al. Occurrence, Concentrations, and Risks of Pharmaceutical Compounds in Private Wells in Central Pennsylvania, Journal of Environmental Quality, **(2008).**

[46]: Maskaoui et al. Predicting distribution coefficients for antibiotics in a river water–sediment using quantitative models based on their spatiotemporal variations, **(2007).**

[47]: Lin et Reinhard, Photodegradation of common environmental pharmaceuticals and estrogens in river water, **(2005).**

[48] : Hernando et al. 2006 ; Bradley et al. 2007. Wille K., H. Noppe, K. Verheyden, J. VandenBussche and H.F. De Brabander, Ghent University, Faculty of Veterinary Medicine, Research Group of Veterinary Public Health, and food safely, Laboratory of Chemical Analysis, Salisburylaan 133, 9820 Merelbeke, Belgium.

[49] : Fairgrieve et al. Contribution à l'étude de l'impact des rejets des effluents pharmaceutiques sur un cladocère Daphnia magna. Mémoire présenté en vue de l'obtention du Diplôme de Master. Université de Constantine, **(2006).**

[50] : Garric et al. Synthèse technique ; Impacts sur les écosystèmes des résidus des substances médicamenteuses dans les eaux, **(2006).**

[51] : S. Aliouche, Etude de l'élimination d'un colorant par différentes méthodes photochimiques en milieu aqueux, thèse du magistère, université Mentouri, Constantine. **(2007).**

PDF Creator Trial

[52]: H. Qayyum, Peroxidase mediated decolorization and remediation of wastewater containing industrial dyes, Rev. Environ.Sci. Biotechnol, **(2009).**

[53] : A. Aguilar Ibarra, Les peuplements de poissons comme outil pour la gestion de la qualité environnementale du réseau hydrographique de la Garonne, thèse de doctorat, l'Institut National Polytechnique de Toulouse, **(2004).**

[54] : S. Achour, N. Guesbaya, Coagulation-floculation par le sulfate d'aluminium de composés organiques phénoliques et de substances chimiques, Larhyss Journal, (4)153_168, **(2005).**

[55]: S. R. Wickremasinghe, B. Han, J. Zimbron, Arsenic removal by coagulation and filtration: comparison of ground waters from the United States and Bangladesh. Desalination, (169)231-244, **(2004).**

[56] : T. Picard, Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation, thèse de doctorat, université de Limoges, **(2000).**

[57] : M. BENNAJAH, Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflocation en réacteur airlift, thèse de doctorat, université de Toulouse, **(2007).**

[58]: M. Kobya, O.T. Can, M. Bayramoglu, Treatment of textile wastewaters by electrocoagulation using iron and aluminum electrodes, J. Hazard. Mater, (100) 163-178, **(2003).**

[59]: J.G. Ibanez, M.M. Singh & Z. Szafran, Colour removal of simulated wastewater by electrocoagulation-electroflocation. J. Chem. Etudc., 75(8) 1040-1041, **(1998).**

[60] : DEPA (Danish Environmental protection agency survey of azo-colorants), Toxicity and fate of ozo dyes, Demmarak, **(2000).**

[61]: C. Bewer, P. Jacques, A. Kalt, Photochemistry and photobiology A: Chemistry, (140)87-92, **(2001).**

[62] : A. Benosman, Dépollution des eaux usées sur un support naturel chitosane-bentomite, Thèse de magistère, Université Abdou BekrBelkaid, Tlemcen.

[63] : A. Hector, M. Castillas, L. David, A. Jewel, A. G. Gomes, P. Morkovsky, J. R. Parga, E.Peterson, Electrocoagulation mechanism for COD removal, Sep. Purif. Technol, 204-211, **(2007).**

[64] : K. Muthukumar, M. Velan, Volumetric mass transfer coefficients in an internal loop airlift reactor with low-density particles, J. Chem. Tech. Biotech, 81,667-673, **(2006).**

[65] : S. Irdemez, Y. S. Yildiz, V, Tosunoglu, Optimization of phosphate removal from wastewater by electrocoagulation with aluminm plate electrodes, Sep. Purif. Technol., 52,394-401, **(2006).**

PDF Creator Trial

[66] : A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoglu, M. K. Muhtar, K. Bulent, The investigation of parameters affecting boron removal by electrocoagulation method, J. hazard. Master, (17) 160-165, **(2005).**

[67] : A.H. Essadki, M. Bennajah, B. Gourich, Ch. Vial, M.Azzi, H. Delmas, Electrocoagulation/electroflocation in an external-loop airlift reactor-Application to the decolorization of textile dye wastewater: a case study, Chem. Eng. Proc, In press April, **(2007).**

[68] : M.K. Peter, M. Argyrios, M.A. Bergougnou, Y. T. Jun, and Q. Ye, Influence of the baffle clearance design on hydrodynamics of a two-riser rectangular airlift reactor with inverse internal loop and axpanded-liquid separator, Chem. Eng. Jou, (121) 17-26, **(2006).**

[69] : C. Y. Hu, S. L. Lo, W. H. Kunan, In press April , Simulation the Kinetics of fluoride removal by electrocoagulation process using aluminum electrodes. J. Hazard. Mater, **(2007).**

[70] : Y. S. Yildiz, A. S. Koporal, B. Keskinler, Effect of initial pH and supporting electrolyte on the treatment of water containing high concentration of humic substances by electrocoagulation, Chemical Engineering Journal, In press **(2007).**

[71] : R. Ganesh, Fate of azo dye, un sludges. Th. Chim: Virginia polye chimic institute and state university, p.193**(1992).**

[72]: E. A. Vik, D.A. Carlson, A.S. Eikum & E.T. Gjessing, Electrocoagulation of potable water. Wat. Res, 18(11) 1355-1360 **(1984).**

[73] : W. A Prétorius, W. G. Johannes & G.G. Lempert, Electrolytic iron in flocculant production with bipolar electrode in series arrangement, Water. Sa, 17(2) 133-138 **(1991).**

[74] : S. Rubach & I.F. Saur, Onshore testing of produced water by electrofloculation, filtr. Sep, 34(8) 877-882 **(1997).**

[75] : M.M. Emamjomeh, M. Sivakumar, An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process, Journal of Hazardous Materials. B(131)118-125 **(2006).**

[76] : M. Bayramoglu, M. Kobya, M. Eyvaz, E. Senturk, Technical and economic analysis of electrocoagulation for the treatment of poultry slaughterhouse wastewater, Sep. Purif. Technol, (51) 404-408 **(2006).**

[77] : (A. K. Golder, A. N. Samanta, S. Ray, Removal of chromium by electrocoagulation with multiple electrodes: Bipolar and monopolar configuration, Journal Hazardous Materials, 653-661 **(2006).**

[78] : Base de Données Publique Des Médicaments. Résumé des caractéristiques du produit. Consultez-le : **www. Résumé des caractéristiques.medicaments.gouv.fr.**

[79] : J. Singthonga, S-W. Cuib, S. Ningsanonda, H-D. Goff, Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krues MaNoy (Cissam pelospareira) pectin, Carbohydrate polymers, (58) 391-400, **(2004).**

PDF Creator Trial