الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique & Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur & de la Recherche Scientifique



جامعة يحي فارس بالمدية

Université Yahia Farés de Médéa

كلية التكنولوجيا

Faculté de la Technologie

قسم هندسة الطرائق والبيئة

Département de Génie des Procédés & Environnement

Mémoire de Master en Génie des Procédés Pharmaceutiques

Étudié par : Bechiri Maymouna Mama & Ain Ness Hamza Fouzia

Thème

TRAITEMENT DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES CONTIENTS DES PRODUITS EMERGENTS PAR LA PEROXYDASE D'ARUNDO DONAX

Proposé et dirigé par :

Ahmed AZIZI MCA, UATL

معالجة الفوائض الدوائية المحتوية على منتجات ناشئة باستخدام انزيم بروكسيداز ارندوا دوناكس

الملخص

ينتج تلوث المياه بالمنتجات الناشئة بشكل أساسي عن التصنيع القوي الذي يطلق هذه الملوثات السامة في البيئة. لتحييد هذه الملوثات ، تنعكس تقنية واعدة للغاية وفعالة وبسيطة وغير مكلفة في المعالجة البيولوجية لهذه النفايات السائلة. تتكون طريقة التخلص هذه ، وهي التحلل البيولوجي ، من استخدام إنزيم البيروكسيديز المستخرج من نبات أروندو دوناكس ، والذي له القدرة على تحلل الملوثات وبالتالي استقلابه إلى مواد غير سامة من خلال التفاعلات الكيميائية الحيوية.

الكلمات الدالة: إزالة؛ النفايات السائلة الصيدلانية؛ بيروكسيداز أروندو دوناكس؛ الملوثات الناشئة.

TRAITEMENT DES EFFLUENTS PHARMACEUTIQUES CONTENANT LES PRODUITS EMERGENTS PAR LA PEROXYDASE D'ARUNDO DONAX

RESUME

La pollution de l'eau par des produits émergents est causée principalement par une forte industrialisation qui rejette ces contaminants toxiques dans l'environnement. Pour neutraliser ces contaminants, une technique très prometteuse et efficace qui est simple et peu coûteuse se reflète dans le traitement biologique de ces effluents. Cette méthode d'élimination qui est la biodégradation consiste à utiliser l'enzyme peroxydase extraite depuis la plante d'arundo donax qui ont la capacité de dégrader le polluant et donc de le métaboliser en substances non toxiques grâce à des réactions biochimiques.

MOTS CLEFS. Élimination ; Effluents pharmaceutiques ; Peroxydase d'arundo donax ; Produits émergents ;

TREATMENT OF PHARMACEUTICAL EFFLUENTS CONTAINING EMERGING PRODUCTS WITH ARUNDO DONAX PEROXIDASE

ABSTRACT

The pollution of water by emerging products is caused mainly by a strong industrialization which releases these toxic contaminants into the environment. To neutralize these contaminants, a very promising and effective technique which is simple and inexpensive is reflected in the biological treatment of these effluents. This elimination method, which is biodegradation, consists of using the peroxidase enzyme extracted from the arundo donax plant, which has the capacity to degrade the pollutant and therefore to metabolize it into non-toxic substances through biochemical reactions.

KEYWORDS. Elimination; Pharmaceutical effluents; Peroxidase of Arundo donax; Emerging contaminants;

Remerciements

Remerciement et Louange à ALLAH, Tout Puissant, Seigneur des Mondes qui nous a accordé la santé, le courage et la force pour la réalisation et la finition de ce travail.

Nous remercions tout particulièrement notre promoteur Mr HDR. Ahmed AZIZI. A pour l'honneur qu'il nous a fait en nous encadrant, pour l'aide précieux qu'il nous a apportés, pour ses remarques et ses conseils avisés, qui nous ont permis de mener à bien ce travail.

Nous remercions également les membres de jury qui Zui nous ont fait honneur de juger ce travail.

A toutes personnes ayant participé de près ou de loin à notre formation et à tous ceux qui nous ont apportées leur soutien et leurs encouragements durant la réalisation de ce travail

Maymonna B , Fouzia A

Dédicace

Je dédie ce travail à mes chers parents qui ont toujours été présents pour me soutenir, veiller à mon éducation et m'encourager à bien travailler dans tous ce que j'entreprends et plus particulièrement dans mes études.

Un grand merci à mes chères sœurs « Nadia et Zoubida » pour tout l'amour qu'elles me portent et leur aide si précieuse.

À mes deux beaux-frères adorés « Yassin et Abdlhay » pour tout l'amour qu'ils me portent et leur aide si précieuse.

À mon fiancé Mohamed et tout sa famille

À ma binôme Fouzia, merci pour ton sérieux ainsi que sa famille.

Mes amis, qui n'ont cessé de m'encourager et tout la promo « génie des procédés pharmaceutique 2015 ».

Maymouna B

Dédicace

A mon grand-père (mon deuxième père رحمه الله) pour leur amour et leurs sacrifices tout au long de mes études.

A mes chers parents, pour leur soutien, leur prière, leur encouragement tout au long de mon parcours universitaire.

A mes chers sœurs et frères.

A mon fiancé Hicham pour leur soutien moral.

A ma binôme maymouna pour leur encouragement et leur aide pur terminer ce travail.

A tous ceux qui croient à moi.

Fouzia A

SOMMAIRE

ABREVIATIONS &NOMECLATURES *vi*
EQUATIONS *vii*
LISTE DES FIGURES *viii*
LISTE DES TABLEAUX *ix*
INTRODUCTION GENERALE 1

1. CONTAMINANTS EMERGENTS 3

1.1. Les contaminants émergents …… 3
1.2. Classement des contaminants émergents …… 4
1.3. Contaminants émergents (CE) - occurrence et physicochimie comportement 5
1.4. Sources des contaminants émergents …… 5
1.5. Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement …… 6
1.5.1. Aspects généraux …… 6
1.6. Impact sur les êtres vivants et l'environnement …… 7
1.6.1. Effets potentiels sur la faune et la flore …… 7
1.6.2. Effets potentiels sur l'homme …… 8
1.1. Conséquences des CE et problèmes actuels …… 9
1.8. Stratégies de détection et de quantification des CE …… 10

2. BIOELIMINATION DES PRODUITS EMERGENTS PAR LA PEROXYDASES D'ARUNDO DONAX **13**

2 .1. La peroxydase …… 13
2.1.1. Nomenclateur (EC) …… 13
2.1.2. Définition …… 13
2.1.3. Sources et classification …… 13
2.1.4. Structure de la peroxydase …… 14
2.1.5. Domaines d'utilisation des peroxydases …… 15
2.1.6. Oxydoréductases immobilisées, propriétés catalytiques et applications environnementales …… 15
2.1.7. Perspectives physicochimiques et catalytiques nouvelles des peroxydases (EC 1.11.1) …… 15
2.1.8. Oxydation de CE par différentes classes de la peroxydase…… 16
2.1.8.1. SBP …… 17
2.1.8.2 HRP …… 18
2.1.8.3. LiP …… 19
2.1.8.4. MnP …… 20
2.1.8.5. CPO …… 20
2.1.9. Défis majeurs pour les applications industrielles et environnementales des Peroxydase…… 22
2.1.10. Biodégradation enzymatique- vers une voie d'oxydation plus verte…… 22
2 .2 Plante de l'Arundo Donax …… 23
2.2.1. Composition Chimique …… 24
2 .2.2 Usages Thérapeutiques…… 24
2 .2.3 Origine et taxonomie …… 24
2 .2.4 Variétés, cultivars et hybrides …… 24
2 .2.5. Ecologie et exigences environnementales …… 25
2 .2.6 Impacts négatifs de la plante envahissante …… 25

SOMMAIRE

2 .2.6.1 Impacts sur la santé humaine ……..…… 25
2 .2.6.2. Impacts économiques ……..…… 25
2 .2.6.3 Impacts sur le fonctionnement des écosystèmes ……..…… 25
2 .2.6.3.1. Modification du milieu …… 25
2 .2.6.2. Modification de la trajectoire d'évolution de l'écosystème…… 25
2.2.7. Intérêts liés à l'usage de la plante ……..…… 25
2 .2.7.1. Intérêts environnementaux ……..…… 25
2.2.7.2. Intérêts social, culturel, patrimonial …… 26
2.3 .Autres procédés de l'élimination des produits émergents …… 26
2.3. 1. Technologies à changement de phase …… 26
2.3.2. Adsorption à l'aide de charbon actif (AC) ……..…… 26
2.3.3. Adsorption à l'aide de biochar …… 27
2.3.4. Technologie membranaire ……..…… 29
2.3.5. Processus biologique ……..…… 31
33

3. MATEIREILS & METHODES

33
3.1. Matériels et réactifs ……..……
3.1.1. Matière végétale ……..…… 33
3.1.2. Équipements ……..…… 33
3.1.3. Réactifs ……..…… 33
3.2. Méthodes ……..…… 33
3.2.1. Méthode d'extraction et purification de peroxydase de l'arundo donax…… 33
3.2.2. La courbe d'étalonnage de peroxyde d'hydrogène …… 35
3.3. Méthodes de dosage et mesure de l'acticité enzymatique…… 35
3.4. Préparations des solutions ……..…… 36
3.4.1. Préparations des solutions tampons …… 36
3.4.2. Préparations des échantillons ……..…… 37
3.5. Méthodes d'analyses ……..…… 38
3.5.1 Méthodes physico-chimiques …….. …… 38
3.5.2 La chromatographie en phase gazeuse …… 38
3.5. 3 La chromatographie en phase liquide ……..…… 39
40

4. RÉSULTATS ANTERIEURS ET LEUR DISCUSSION……
4.1. Dégradation enzymatique des colorants azoïques à l'aide de l'espèce 40
macrophyte Arundo donax……
4.1.1 Conditions optimales pour l'élimination de la couleur noire de l'amarante et 40
de l'amidon par A. donax……
4.2. Élimination des CE à l'aide des membranes semi-perméables…… 41
4.3. Élimination des CE par les enzymes oxydantes …… 42
4.3.1. Peroxydases …… 42
4.3.2. Laccases ……..…… 43
4.3.3. Oxydation enzymatique des antibiotiques ……..…… 43
4.3.4 Oxydation enzymatique des hormones …… 44
4.4. Élimination de CE par les procédés électrochimiques…… 45
4.4.1. Antibiotiques …….. 45
4.4.2. Hormones ……..... 47
4.5. Élimination de CE par les procédés hybride électro enzymatique 48
CONCLUSION GENERALE …… 49
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES ……..... 50

LISTE DES ABRIVIATIONS & NOMECLATURES

Liste des abréviations

Abréviation	Signification
CE	Contaminants émergents.
PE	Produits émergents.
MP	Micropolluants
H2O2	Peroxyde d'hydrogène.
HRP	Horseradish peroxidase.
STEP	Stations depurations.
POX	Peroxydase.
LiP	Lignine peroxydase.
SBP	Peroxydase de soja.
MnP	Peroxydase de manganèse.
CPO	Chloroperoxydase.
4-AAP	4-Aminoantipyrine.
A	Absorbance.
AE	Activité Enzymatique.
DO	Densité Optique.
E	Enzyme.
EEB	Extrait Enzymatique Brut.
EEPP	Extrait Enzymatique Partiellement Purifié.
R	Rendement.

Nomenclature et Symboles

Lecture	Désignation	Unité
AE	Activité Enzymatique	(Um/L)
R	Rendement de dégradation	(%)

Lettres Grecques

Lecture	Désignation	Unité
ζ	Coefficient d'extinction molaire	(Lmol-1)
λ	Longueur d'onde	(nm)

LISTE DES EQUATIONS

Equations	Signification
Eq : 1	La formule de calcul de l'activité enzymatique.
Eq : 2	La formule de calcul le rendement de dégradation des produits émergents

LISTE DES FIGURES

Numéros	Titres des figures	Pages
1.1	Sources et parcours des CE .	4
1.5.1	Taux d'abattement de quelques classes de contaminants émergents.	7
1.7	Effets néfastes notables des contaminants émergents.	10
2.1.4	Structure général de la peroxydase	14
2.1.8	Structures chimiques des CE: (A) bisphénol-A, (B) triclosan, (C) nonylphénol, (D) 17β-estradiol, (E) génistéine, (F) β-sitostérol, (G) dichloro diphényl trichloroéthane (DDT), (H) l'endosulfan et (I) l'estradiol (E2).	17
2 .2	Représente la plante d'arundo donax.	23
2.3.2	Efficacité d'élimination de différentes CE par CA	27
2.3.4	Types de membranes, plages de tailles de pores.	31
3.2.1	Protocole d'extraction et de purification de la peroxydase.	34
3.2.2	les solutions de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.	34
3.3	Les échantillons de différentes concentrations à analyser.	36
4.1	Image des trois espèces de macrophyte: (a) P. australis, (b) A. donax et (c) T. angustifolia.	40
4.5	Mécanismes schématiques des réactions dans le système électrochimique couplant le processus électro enzymatique et l'électrocoagulation	48

LISTE DES TABLEAUX

Numéros	Titre des tableaux	Pages
1.2	Classe de contaminants émergents.	4
1.6.1	Exemples d'effets avérés des contaminants émergents.	8
2.3.3	Efficacité d'élimination des EC à l'aide de biochar.	28
2.3.5	Efficacité d'élimination des CE à l'aide de processus biologiques.	32
4.1.1	Conditions optimales pour l'élimination de la couleur noire de l'amarante et de l'amidon par P. australis, A. donax et T. angustifolia	41
4.2	Élimination des CE à l'aide de membranes	42
4.3	Dégradation de certains antibiotiques par la méthode des enzymes oxydantes	44
4.4	Dégradation de certains antibiotiques par des traitements électrochimiques dans les eaux usées	47

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Les contaminants émergents (CE) liés à l'environnement représentent un large gamme de produits chimiques fabriqués par l'homme (cosmétiques, pesticides, produits pharmaceutiques, produits de soins personnels et domestiques et produits toxiques lourds) qui sont largement utilisés et indispensables à la société moderne, dans le monde entier *(Bilal et al., 2018a; Rasheed et al., 2018a)*. Ces contaminants sont extrêmement toxiques, cancérigènes et mutagènes.

Contaminants émergents (CE), également appelés micropolluants (MP) provenant de différentes sources dans les systèmes aquatiques peut modifier la qualité de l'eau et avoir des effets écologiques négatifs. Le terme CE fait référence aux polluants organiques qui ne sont pas actuellement réglementés mais qui ont été détectés dans les eaux de surface et peuvent poser des risques environnementaux négatifs ou mettre en danger la santé humaine (*Petrie et al.2014; Noguera-Oviedo et Aga 2016*). Des contaminants tels que produits pharmaceutiques, se retrouvent couramment dans les effluents des stations d'épuration et les eaux de surface à des concentrations de µg / L à ng / L et dans les écosystèmes d'eau douce en particulier dans les régions densément peuplées (*Loos et al . 2009*).

Plusieurs techniques traditionnelles ont été utilisées avec succès pour traiter les eaux usées polluées et éliminer divers contaminants polluants organiques tels que les méthodes chimiques et physiques. Encore, la plupart d'entre eux ont plusieurs limites, telles que le coût global, l'inefficacité et la difficulté de minéralisation complète des contaminants (*S.V. Mohan, K.K. Prasad, 2005 ; G. Gautami, S. Khanam, 2012*). Les méthodes de remédiation biologique sont des biotechnologies récentes techniques dans lesquelles les polluants organiques sont dégradés en utilisant soit des micro-organismes, soit des enzymes. Divers microorganismes tels comme les bactéries et les champignons ont été utilisés pour dégrader différents organiques polluants (*L. Ali, H. Alhassani, N. Karuvantevida, 2014 ; U.U. Jadhav, V.V. Dawkar, 2008*). Les approches enzymatiques pour la dégradation est un domaine de biorestauration relativement nouveau et prometteur recherche qui a suscité beaucoup d'intérêt en raison de sa spécificité de substrat détendue, de son efficacité et de sa facilité de manipulation (*M. Husain, Q. Husain ,2007 ; R.G. Saratale, G.D. Saratale , 2011*).

L'emploi des enzymes a été développé après la mise au point de méthode d'extraction, de séparation et de purification sans altérer leur fonctionnement. Ceci a permis de les doser, stabiliser et de les utiliser dans applications à échelle industrielle.

Durant les deux dernières décennies, la biotechnologie des enzymes a pris de l'essor du fait des énormes avantages fournis par bioconversion par rapport aux méthodes chimique, non seulement sur le plan énergétique, mais également sur efficacité, la rapidité et sélectivité des réactions.

Parmi les milliers d'enzymes identifiés et souvent connues dans les moindres détails, on s'est intéressé à l'une des plus répandues qui soit la peroxydase.

La distribution large des peroxydases suggère qu'elles pourraient être de grande importance biologique. Bien que beaucoup d'études expérimentales soient concernées les propriétés physico-chimiques, le mécanisme de réaction (*Dunford et al., 1976*) et la nature des produits de réaction par beaucoup de composés organiques (*Sauders et al., 1973*).

Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de tester l'enzyme peroxydase à base des roseaux (Arundo donax), ce sont des plantes des sols humides des régions méditerranéennes à feuillage persistant, plus connue sous le nom de 'Canne de Provence'. Cet enzyme est utilisé sur les contaminants émergents.

Ce travail est présenté sous forme de la manière suivante :

- ***La première partie*** consiste une généralité sur les contaminants émergents, leur classement et les voies d'entré dans l'environnement.
- ***La deuxième partie*** est consacrée à la bioélimination des contaminants émergents par peroxydase et d'autres technologies de traitements.
- ***La troisième partie*** consiste sur les matériels et les méthodes.
- ***La quatrième partie*** rassemble quelques résultats antérieurs sur l'élimination par l'enzyme peroxydase et les traitements des contaminants émergents.

1. CONTAMINANTS EMERGENTS

1. CONTAMINANTS EMERGENTS

1.1. Les contaminants émergents

Il y a actuellement plus de 85 000 produits chimiques en production et en utilisation dans le monde (*Mc Knight et al. 2015*), l'émission de substances dites « émergentes » non réglementées les contaminants sont devenus un problème environnemental (*Petrović et al. 2003*). En revanche, les CE ne sont pas nécessairement de nouveaux produits chimiques composés mais ne sont que partiellement réglementés et ne sont pas inclus dans la surveillance de routine (*Pintado-Herrera et al. 2016*), comprennent principalement une série de composés de d'origine anthropique et comprennent les produits pharmaceutiques, les produits de soins personnels, les surfactants et résidus de surfactants, plastifiants et divers additifs industriels et composés perturbateurs endocriniens (*Fatta-Kassinos et al. 2011*). Il est également généralement vrai que, si la plupart des EC sont solubles dans les lipides, certaines ont tendance à bien se dissoudre dans l'eau ; ça signifie que les effets nocifs de ces composés peuvent être extrêmes, même lorsqu'ils sont présents à faible concentrations (*Guerra et al. 2015*). Les routes communes par lesquelles les CE entrent l'environnement comprennent les effluents des usines de traitement des eaux usées, les drains égouts urbains, ainsi que dans les lixiviats des décharges et les eaux usées élevage, transformation de la volaille, aquaculture et systèmes septiques (*Figure 1.2*); (Bound et Voulvoulis, 2005; Xiao et al, 2016). Leurs composés et métabolites maternels s'accumulent de plus en plus dans l'environnement (*Guerra et al. 2015; Gullberg et al. 2011*).

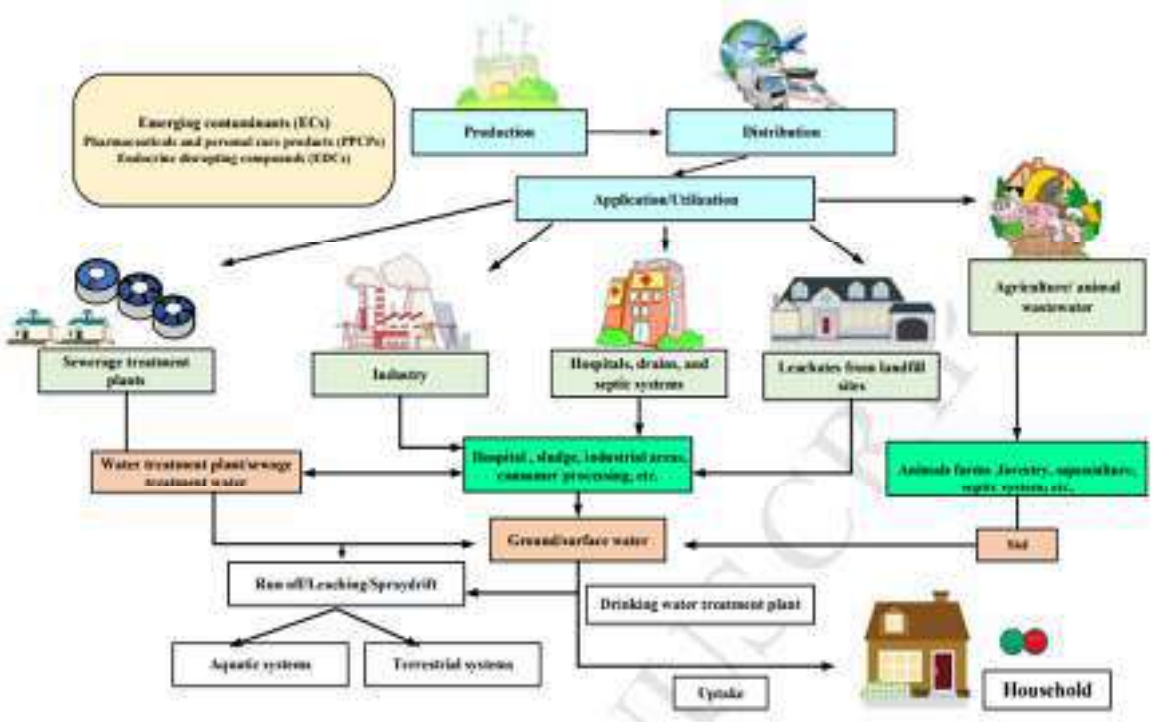


Figure 1.1. Sources et parcours des CE (*Barbosa et al.2016; Bound and Voulvoulis, 2005*).

1.2. Classement des contaminants émergents

Tableau 1.2. Classe de contaminants émergents (Barcelo, 2003)

Produits pharmaceutiques	**Exemples de composés**
Antibiotiques Analgésiques, anti-inflammatoires Médicaments psychotiques Régulateurs de lipide β- bloquants	Triméthoprime, érythromycine, lincomycine, sulfaméthoxazole Codéine, ibuprofène, acetaminophene, aspirine, diclofénac, Fénoprofène Diazépam Bézafibrate, acide clofibrique, acide fénofibrique Métoprolol, propanolol, timolol
Stéroïdes et hormones	Œstradiol, œstrone, œstriol, Diethylstibestrol
Parfums Produits solaires Insecticides Antiseptiques	Polycyclique, macrocyclique Benzophénone, méthylbenzylidène N,N-diéthyltoluamide Triclosan, chlorophène
Les tensioactifs et leurs métabolites	Ethoxylates d'alkyl phénol, 4-nonylphénol, 4-octylphénol,carboxylates d'alkyl phénol
Produits à retard de flamme	Ethers diphényliques polybromés, tétrabromobisphénol A
Additifs industriels	Agents chélatant (EDTA), sulfate aromatique

1.3. Contaminants émergents (CE) - occurrence et physicochimie comportement

Certains composés non réglementés ou pas complètement réglementés, qui avoir des effets néfastes importants sur la santé humaine et l'environnement, sont appelés CE. La présence de

ces CE est principalement attribuée à eaux usées de différents secteurs industriels. Une grande variété de CE telles que comme antibiotiques, produits de contraste pour rayons X, plastifiants, filtres UV, médicaments régulateurs des lipides, agents antifongiques et antimicrobiens, stimulants, insectes répulsif, hormones stéroïdiennes, anti-inflammatoires, artificiel édulcorants, médicaments anti-démangeaisons, antidépresseurs et anticonvulsivants sont présent dans l'environnement et l'eau selon le suivi de la littérature données (*Bilal et al., 2018a, 2018b, 2018c, 2018d, 2018e, 2018f, 2018g, 2018h; Barrios-Estrada et al., 2018a*). CE à base pharmaceutique largement affectent l'environnement et la région aquatique. L'anti-inflammatoire médicament, la Carbamazepine, les bêtabloquants, les antiépileptiques et les antidépresseurs sont présent en concentration plus élevée et difficile à éliminer complètement en raison de leurs propriétés physico-chimiques et de leur résistance aux attaques biologiques (*Tadkaew et al. 2011; Petrie et al.2013*). De même, plusieurs contaminants peuvent être introduits dans les eaux de surface et mélangé avec les régions aquatiques et l'environnement pendant le traitement des eaux usées en raison de leur élimination incomplète du traitement des eaux usées.

La forme physique et le comportement de différentes CE sont décrits à travers leurs propriétés physico-chimiques. La mobilité de ces contaminants dépend grandement de leur origine phase dans laquelle ils existent dans l'environnement. De même, de nombreux contaminants présents à l'état liquide et ces contaminants organiques (toluène, solvants chlorés, benzène et biphényles polychlorés) non miscible en milieu aqueux persiste longtemps dans l'environnement par rapport à un miscible. De même, d'autres propriétés physico-chimiques telles que l'évaporation, la solubilité, le point d'ébullition, la température de fusion, la structure chimique et la réactivité des contaminants inorganiques à forment des complexes, et la volatilité et le potentiel de sorption affectent grandement leur sort et leur transport (*Brusseau et al. 2007*).

1.4. Sources des contaminants émergents

Les principales sources de contamination de l'eau par les médicaments et les produits pharmaceutiques sont les hôpitaux, les industries et les activités domestiques. Les nouveaux contaminants émergents trouvent leur façon d'abreuver par différentes voies. Les médicaments et leurs métabolites excrétés par les patients et les animaux sont entrés dans l'effluent et ont finalement atteint les plans d'eau. Il a été constaté que les médicaments et les produits pharmaceutiques sont signalés dans divers plans d'eau. Certains examens sont disponibles sur l'occurrence, les sources et le sort des nouveaux polluants (*Heberer, T ; 2002 ; Wong, C.S ; 2006). (Zuccato et al, 2000 ; 2006*) les ont décrits comme les contaminants les

plus répandus, entrer dans l'environnement à partir d'une myriade de points dispersés avec des variations dans différents Régions. De nouveaux contaminants émergents se trouvent dans les eaux souterraines contaminées par lixiviats de décharge. Mais seuls certains produits pharmaceutiques sont détectés à très faible concentration dans l'eau potable. (*Khetan et Collins ,2007*) ont décrit l'état de l'art des médicaments et produits pharmaceutiques dans l'eau.

1.5. Voies d'entrée et rémanence dans l'environnement

1.5.1. Aspects généraux

Les contaminants entrent dans l'environnement par deux grandes voies qui sont les sources ponctuelles et les sources diffuses :

- Les sources ponctuelles sont des points d'entrée fixes des contaminants ; elles sont plus faciles à maîtriser. Les sources ponctuelles peuvent être : des effluents des stations d'épuration, des eaux usées industrielles, des eaux usées domestiques et des lixiviats des décharges.

- Les sources diffuses quant à elles ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler. Les voies d'entrées dites sources diffuses sont par exemple, les eaux de ruissellement, le lessivage des sols et les eaux souterraines.

Les effluents des stations d'épuration ont été identifiés comme une des voies majeures d'entrée des contaminants émergents (*Farré et al.2008, Mompelat et al. 2009*). En effet, les traitements conventionnels des stations d'épuration ne permettent pas une élimination complète des contaminants émergents. Ces derniers se retrouvent donc dans les effluents et sont rejetés dans l'environnement.

Dans une autre étude, (*Deblonde et al. 2011*) ont collecté des données sur les concentrations en contaminants émergents dans les eaux usées, dans les eaux affluant dans les STEPs et les concentrations dans les effluents de ces STEPs. Les composés visés étaient les phtalates, les produits pharmaceutiques et le bisphénol A. Les taux d'abattement pour les contaminants trouvés en entrée et en sortie des STEPs sont présentés *Figure 1.5.1*. D'après les résultats présentés, la caféine est le composé le plus présent en entrée de la STEP (56,63 µg/L) et son taux d'abattement est environ de 97%. L'Oflaxacin est le composé le moins présent en entrée, la concentration de ce composé varie de 0,007 à 2,275 µg/L. Le di-(2- éthylhexyle) est le phtalates le plus utilisé et ainsi le plus détecté, il a un taux d'abattement de 90%. Les analgésiques et les anti-inflammatoires ont les taux d'abattement les plus faibles, entre 30% et 40%. Les taux d'abattement des antibiotiques et du bisphénol A sont respectivement de 50%

et 71% (*Deblonde et al. 2011*). L'utilisation continuelle de ces composés fait qu'ils sont fréquemment rencontrés en entrée, en sortie des STEPs, dans les eaux de surface.

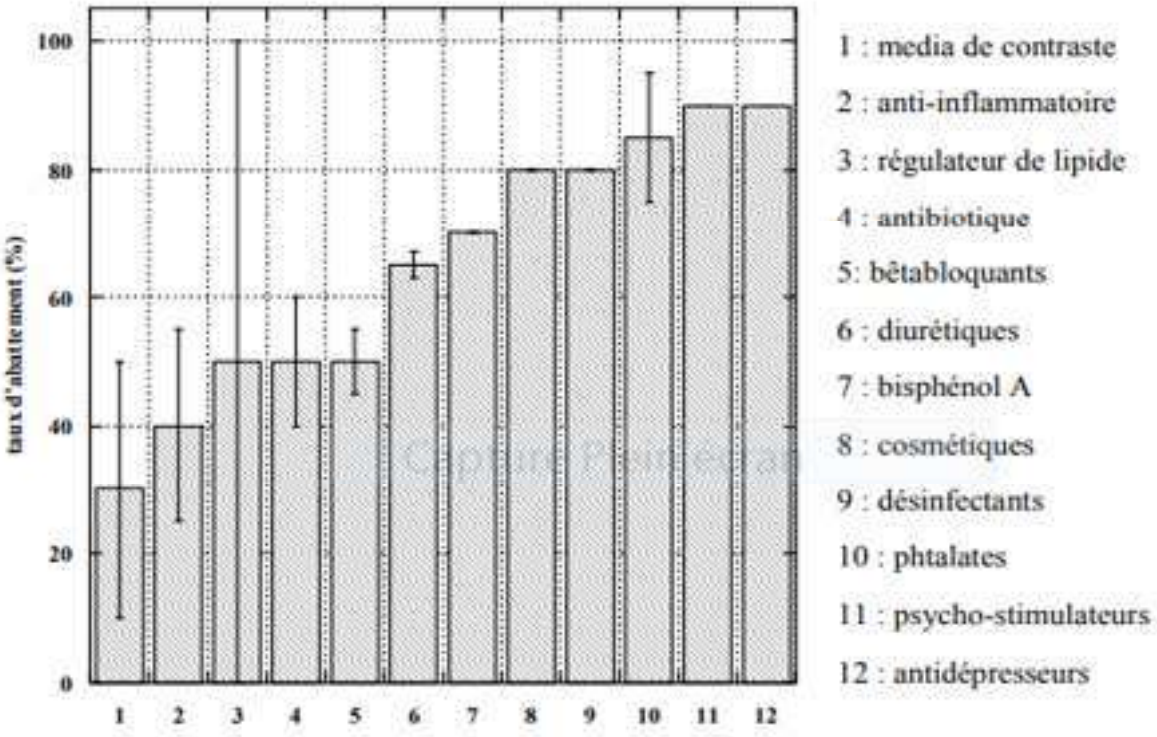


Figure 1.5.1. Taux d'abattement de quelques classes de contaminants émergents (*Deblonde et al. 2011*).

1.6. Impact sur les êtres vivants et l'environnement

1.6.1. Effets potentiels sur la faune et la flore

La présence des contaminants dans l'environnement entraine des interrogations notamment sur les effets qu'ils peuvent avoir sur l'écosystème. Ainsi, de nombreuses études sont effectuées afin d'identifier les effets probables sur la flore et la faune. Dans la littérature, les études de toxicité les plus rencontrées sont les évaluations d'effet de toxicité aigüe. Cette dernière est étudiée in vivo, chez l'animal après exposition à des doses relativement élevées ou in vitro, avec des tests sur des cultures cellulaires. Des exemples d'effets mis en évidence dans les études au laboratoire sont présentés dans le *tableau 1.6.1*.

Tableau 1.6.1 : Exemples d'effets avérés des contaminants émergents.

Produits	Effets	Organismes	Références

Anti-inflammatoires (ibuprofène, diclofenac…)	Cytotoxicité Inhibition de la bioluminescence	Truite arc en ciel Vibrio Fischeri	*Schnell et al.2009* *Farré et al. 2001*
Antibiotique (tétracycline)	Inhibition de la croissance	Algues	*Ferreira et al. 2007*
Produits industriel (Bisphénol A)	Perturbateur endocrinien : baisse de la qualité du sperme, développement du cancer de sein et de la prostate etc.	Rat, souris, cellules	*Staples et al. 2000* *Birkett et Lester, 2003* *Richter et al. 2007*
Hormone stéroïde (17β-œstradiol)	Perturbateur endocrinien : Baisse de fécondité, effet sur la différenciation sexuelle	Poissons	*Russo et al. 2002* *Bjerselius et al.2002,* *Birkett et Lester, 2003*

1.6.2. Effets potentiels sur l'homme

Les effets des contaminants sur les hommes sont difficiles à étudier car l'expérimentation sur l'Homme est limitée. L'impact des contaminants sur les hommes est, en général, mis en évidence par des études épidémiologiques ou estimer en fonction des tests sur les animaux et les cellules.

Par exemple, l'exposition aux substances à action endocrine qui induit une baisse de la reproduction chez les animaux est également soupçonnée de provoquer une baisse de la reproduction chez les humains (*Vigueras-Villaseñor et al. 2006*). Les perturbateurs endocriniens comme le bisphénol A et la 17β-œstradiol sont soupçonnés de participer au développement du cancer du sein, du cancer des testicules et de la prostate (*Damgaard et al. 2002 ; Mendes et al.2002*). Des études réalisées sur des cultures de MCF-10F (cellule responsable du cancer du sein) montrent qu'en présence des concentrations diverses en 17βœstradiol, ces cellules se multiplient et prolifèrent (*Russo et al. 2002*).

Par ailleurs, au cours de ces dernières années, de nombreuses études dénonçant le déclin spermatique ont été publiées. En effet, (*Carlsen et al. 1992*) ont fait une analyse des études publiées entre 1940 et 1991 traitants des caractéristiques du sperme d'environ 15000 hommes normaux. Les résultats ont montré une baisse globale d'environ 50 % de la numération spermatique. Une autre étude faite par (*Auger et al.1995*) a révélé que chez les donneurs répertoriés dans la banque de sperme de Paris, il y a eu entre 1973 et 1992, une diminution de la concentration en spermatozoïde de 2,1% par an et une diminution de la mobilité de ces spermatozoïdes de 0,6 % par an. Cette étude a également révélé une diminution de 0,5 % par an du nombre de spermatozoïdes morphologiquement normaux par millilitre. Selon les auteurs, ce déclin spermatique pourrait être causé par l'exposition des hommes à divers

contaminants présents dans l'environnement. En effet, l'exposition aux composés reconnus comme perturbateurs endocriniens pourrait altérer la qualité du sperme. Toutefois, le lien entre le déclin spermatique chez l'homme et les perturbateurs endocriniens dans l'environnement n'est pas clairement établi.

1.7. Conséquences des CE et problèmes actuels

Les CE d'origine naturelle ou synthétique ont été associées à exercer des conséquences connues ou suspectées sur la santé humaine et l'environnement. Cependant, il est difficile d'élucider et de reconnaître les problèmes environnementaux et sanitaires générés par les matières dangereuses au manque de données sur leurs impacts. Néanmoins, une compréhension de mécanisme de transport, le suivi de l'évaluation et leur sort fournit une connaissance approfondie de leur rôle dans l'environnement et la vie aquatique. Intensifier l'environnement et la santé.

Les préoccupations de ces contaminants sont principalement dues à l'absence de lois sur la limite de concentration aiguë de ces CE dans les eaux usées, l'eau, l'air, le sol et les boues. Récemment, une technique d'observation a été développée au Royaume-Uni pour traiter les CE et réduire leurs effets (*Européen Commission, 2011*). Ces CE sont facilement introduites dans les chaînes alimentaires.

les eaux usées des boues utilisées dans les applications agricoles et deviennent efficaces directement pour les humains et les animaux (*Rajapaksha et al. 2014; Vithanage et al.2014*). Malgré leur faible concentration dans les eaux usées .les usines de traitement allant de ng / L à µg / L peuvent causer de graves problèmes de santé ayant des effets à long terme (*Boxall et al. 2012*). Soit biodégradabilité partielle ou incomplète de divers CE ainsi que leur les dérivés (contaminants secondaires) ont de graves répercussions sur la vie écologique (*Kostich et al. 2014*).



Figure 1.7 . Effets néfastes notables des contaminants émergents.

1 .8. Stratégies de détection et de quantification des CE

La plupart des composés CE peuvent être dissous dans l'eau en raison de leurs structures chimiques et constituent un danger potentiel pour la vie aquatique, et les humains à travers le cycle de l'eau (*Nikolaou, 2013*). Récemment, il y a eu une augmentation continue du nombre de CE comprenant les composés mères et leurs dérivés sous diverses formes d'eau comme eau potable, eaux souterraines, eaux usées et eaux de surface (*Agüera et al. 2013; Nabeel et al.2018*). La reconnaissance et l'évaluation de ces CE dans diverses eaux sont devenues une tâche scientifique clé, qui exige des techniques analytiques très sensibles pour la détection à nanogramme par litre (ng /L) (*Thomaidis et al. 2012*). Par conséquent, le développement de méthodes analytiques rapides et réactives pour une surveillance et une détermination efficace des CE de grande envergure est important (*Agüera et al. 2013*). Différentes techniques analytiques ont été développées et utilisées récemment pour la détection et la détermination de plusieurs types de CE dans eaux souterraines, eaux usées et eaux de surface. Les principales techniques sont composées de chromatographie en phase gazeuse ou liquide couplée à la spectroscopie de masse. Les techniques de spectroscopie de masse ont montré des aboutit à la

détermination précise des CE présentes dans une matrice complexe échantillons d'eaux usées ou d'eaux de surface ces derniers temps principalement parce que de sensibilité, spécificité et sélectivité (*Agüera et al. 2013*). Par exemple, les techniques avancées de spectroscopie de masse telles que le piège à ions et le triple quadripôle est utilisé pour déterminer l'évaluation des CE dans le ng / L niveau, alors que des techniques plus développées telles que le triple quadripôle.

Les pièges à ions linéaires quadripolaires, quadripolaires à temps de vol, triples quadripolaires et quadripolaires linéaires sont utilisés pour l'interprétation structurale des produits transformés (*Nikolaou, 2013*). D'autres techniques analytiques rapportées pour la détermination des CE comprennent l'immunoanalyse techniques, tests microbiologiques ou électrophorèse capillaire. Bien que l'électrophorèse capillaire est considérée comme moins sensible par rapport à la technique de chromatographie liquide, alors que la technique immunoanalytique dépend davantage de l'anticorps utilisé et présente des limites pour divers détermination des analytes simultanément et les dosages microbiologiques sont échantillon largement dépendant de la nature (*Buchberger, 2011*).

Récemment, le développement de techniques analytiques avancées a réalisé des améliorations significatives, mais il faut quand même plus reconnaissance sensible et évaluation de composés inconnus.

Développer des techniques d'identification de pointe pour les CE inconnus car les analytes sont fortement souhaités, ce qui pourrait préconiser un faible coût, et des approches redondantes pour des résultats rapides et améliorés comparés aux techniques coûteuses, laborieuses et chronophages. Pour précis détermination des CE dans les échantillons, prétraitement des échantillons nécessaires considération importante pour une approche analytique. L'extraction liquide-liquide a été largement utilisée dans les études précédentes. Cependant, l'utilisation de l'extraction en phase solide a été augmentée ces derniers temps en raison de ses plusieurs avantages par rapport à l'extraction en phase liquide-liquide, tels que la reproductibilité, l'applicabilité et la simplicité.

2. BIOELIMINATION DES PRODUITS EMERGENTS PAR LA PEROXYDASES D'ARUNDO DONAX

2. BIOELIMINATION DES PRODUITS EMERGENTS PAR LA PEROXYDASE D'ARUNDO DONAX

2 .1. La peroxydase

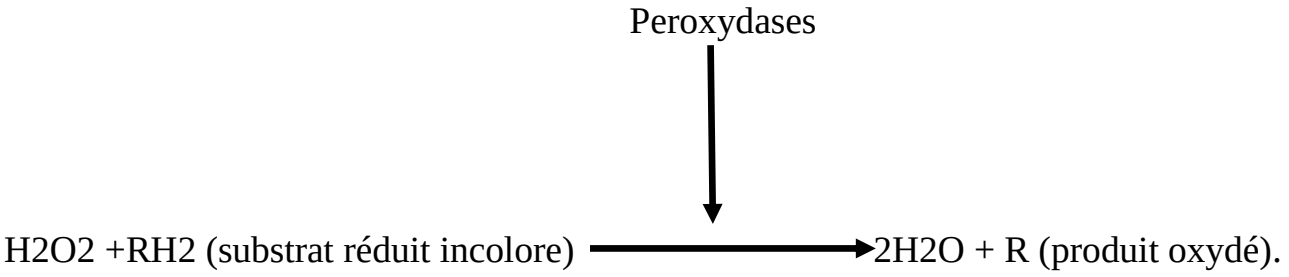
2.1.1. Nomenclateur (EC)

La nomenclateur EC (EC est le sigle d'enzyme commission) est une classification numérique des enzymes, basée sur la réaction chimique qu'elles catalysent. La première version de cette classification fut publiée en 1961 et elle est régulièrement remise à jour par l'union internationale de biochimie et de biologie moléculaire.

La peroxydase a pour code EC : 1.11.1.7 qui est construit comme suit : 1 signifie une oxydoréductase ; 1.11 : regroupe les oxydorécuctases qui agissent sur les peroxydes comme accepteurs d'électrons ; 1.11.1 : implique celles qui utilisent H2O2 comme peroxyde, 1.11.1.7 : indique précisément une peroxydase.

2.1.2. Définition

Les peroxydases (E.C.1.11.1.7), appelées aussi peroxydase de classe III, (Rani et al.2006) catalyse l'oxydation de plusieurs substrat en présence du peroxyde d'hydrogène (H2O2) selon la réaction générale suivante :



2.1.3. Sources et classification

En réalité, il n'y a pas une POX mais des POXS car ce type d'enzyme existe chez presque tous les êtres vivants : animaux, végétaux et microorganismes (champignons et bactéries). Elle ne manque que chez les anaérobies stricts pour lesquels l'oxygène moléculaire est un poison. Plusieurs travaux ont rapporté la purification des POXS à partir de plantes supérieures (Sakharov et al., 2000), d'algues, de microorganismes et d'animaux .Elles sont classifiées en deux superfamilles selon leur séquence en acides aminés.

La première renferme les POXS du règne animal, alors que la seconde inclut celles des plantes, des champignons et des bactéries. Cette dernière est divisée en trois classes : la classe I est composée de POX d'origine bactériale à activité catalase. La classe II renferme les POX sécrétées (extracellulaires) par les champignons tels que la lignine/manganése peroxydase. La classe III est constituée de POX sécrétées par les plantes dont la plus étudiée est la HPR.

2.1.4. Structure de la peroxydase

La peroxydase est une protéine héminique c'est-à-dire qu'elle contient une partie non protéique plane l'hème *Figure. 2.1.4*, caractérisée par la présence d'un Fe (III) au centre d'une porphyrine et qui est en mesure de catalyser une série de réactions oxydatives.

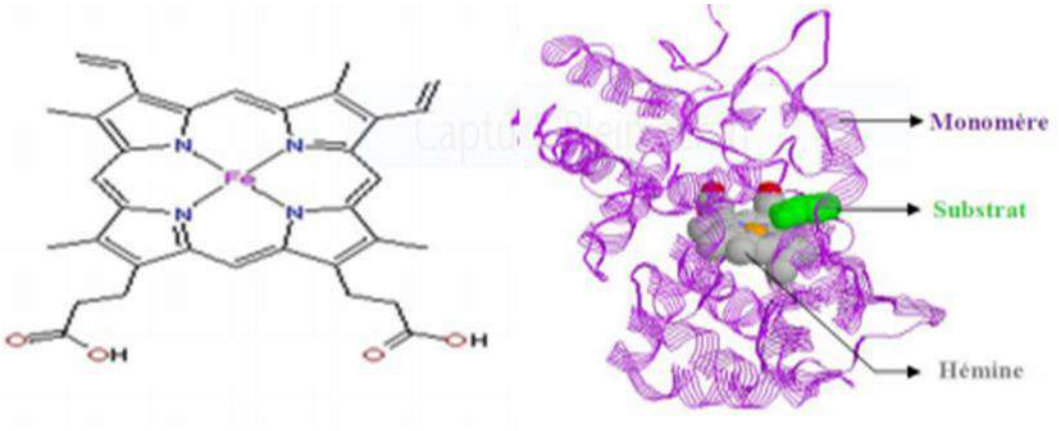


Figure 2.1.4 : Structure général de la peroxydase (*Ahmadi 2010*).

D'après la littérature (*Duran et Esposito 2000 ; Karam et Nicell 1997*), il existe différents types de peroxydases susceptibles d'être utilisées pour le traitement des contaminants émergents parmi lesquelles on trouve la peroxydase de arundo donax (horseradish peroxydase :HRP) est la lignine-peroxydase (LiP).la peroxydase de raifort (EC.1.11.1.7) est la plus utilisée pour le traitement des effluents (*Cheng et al. 2006; Cooper et Nicell 1996; Gomez 2006; Qingguo et Walter 2005; Wagner et Nicell; Yu et al.1994*) car elle est active sur une large plage de PH et de températures (*Cheng et al 2006; Karam et Nicell 1997*) la lignine peroxydase (EC.1.11.1.14) est quant à elle, utilisée pour la dégradation des composés généralement présents dans les effluents issus des industries de fabrication de l'huile et de papier (i.e. le catéchol , le 4-chlorocatechol , le 4.5-dichlorocatechol et le 4- méthyl catéchol) (*Cohen et al. 2009*).

L'inconvénient majeur lié à l'utilisation des peroxydases est la nécessité d'ajouter du peroxyde d'hydrogène dans le milieu. L'activité de la peroxydase d'arundo donax est en effet contrôlé par

l'addition de H2O2 (*Cheng et al. 2006; Gomez et al. 2006; Qingguo et Walter2005*) cela entraine un surcout non négligeable pour le procédé de dépollution.

2.1.5. Domaines d'utilisation des peroxydases

Les peroxydases ont longtemps été considérées comme des enzymes impliquées dans des réactions réduisant la croissance des cellules végétales, grâce à la destruction de l'auxine et la formation de liaisons covalentes au sein des parois (*Penel et al. 1992*).

Les peroxydases jouent de grands rôles dans la croissance, le développement et le système de défense des plantes .Ces enzyme forment une famille multigénique. Ainsi, un séquençage complet a permis de montrer l'existence de 73 gènes codant dans une peroxydase de classe III.

La plupart de ces gènes sont exprimé, soit de façon constitutive, soit à la suite de divers stress (*Tognolli et al. 2001*).

Les peroxydases exercent des fonctions diversifiées dans les plantes. Elles utilisent l'eau oxygénée comme accepteur d'électrons provenant de diverses molécules, tels les précurseurs de la lignine ou des phénols (flavonoïdes ou autres).En plus, elles peuvent catalyser l'oxydation de quelques molécules en présence d'oxygène. C'est le cas de l'auxine (acide 3-indolylacétique), une des hormones contrôlant la croissance et la différenciation des plantes .

2.1.6. Oxydoréductases immobilisées, propriétés catalytiques et applications environnementales

Les enzymes appartenant aux oxydoréductases, telles que les peroxydases LiP, MnPs, HRP, les laccases et les tyrosinases sont les enzymes les plus largement utilisées comme «catalyseurs verts» pour applicabilité (*Acevedo et al., 2010; Asgher et al., 2013; Ba et al., 2013; Bayramoglu et al., 2013; Chang et al., 2015; Asgher et al., 2016; Bilal et al., 2016a, 2016b; Bronikowski et al., 2017; Bilal et al., 2017f; Salazar-López et al., 2017; Antecka et al., 2018; Ba et al., 2018*). Celles-ci les oxydoréductases présentent un potentiel énorme dans la biorestauration et minéralisation d'un ensemble de composés dangereux tels que les phénols, et leurs dérivés, les bisphénols, les colorants naturels ou synthétiques, les produits pharmaceutiques, cependant, les structures tridimensionnelles, les types de cofacteurs et les modes d'action varient pour chaque type de biocatalyseur (*Zdarta et al. 2018b*). Cette section montre la perspective catalytique et les applications environnementales de toutes ces enzymes sous forme immobilisée.

2.1.7. Perspectives physicochimiques et catalytiques nouvelles des peroxydases (EC 1.11.1)

Les peroxydases (EC 1.11.1.7) représentent une grande famille d'iso enzymes largement distribué dans les plantes, les animaux et les micro-organismes (*Battistuzzi et al. 2010*). Les peroxydases sont classées comme hème et peroxydases non hémiques. Les peroxydases de l'hème contiennent de la protoporphyrine IX de fer (III) en tant que groupe prothétique avec Fe III à faible spin dans le reste

état, tandis que les peroxydases non hémiques manquent d'un tel groupe prothétique. La classe d'enzymes peroxydases de l'hème intervient généralement dans les réactions biologiques, dans lesquelles le H2O2 et l'hydroperoxyde d'alkyle (ROOH) sont réduits, tandis que le substrat redox agissant comme donneur d'électrons est oxydé. Par cette réaction catalytique, les peroxydases peuvent piéger H2O2 entraînant la formation d'eau et d'oxygène. De cette façon, les peroxydases pourraient jouer un rôle important en tant que systèmes de défense antioxydants hautement efficaces pour lutter contre de nombreuses complications provoquées par les espèces réactives de l'oxygène (ROS) (*Carmel-Harel et Storz, 2000*). Récemment, les peroxydases de l'hème sont classées phylogénétiquement en deux superfamilles (la superfamille peroxydase-catalase et la superfamille peroxidase cyclo oxygénase) et trois autres familles, dont les di hèmes peroxydases, les peroxydases de type dyP (DyPPrx) et les halos peroxydases (HalPrx), respectivement (Zámocký et Obinger, 2010). La superfamille peroxidasecatalase peut être subdivisée en trois classes. Classe I comprend les peroxydases intracellulaires cytochrome c peroxydase (CcP) qui protège contre le peroxyde toxique dans la chaîne de transport d'électrons (*Dunford, 1999*). Les peroxydases fongiques extracellulaires expliquent explicitement la peroxydase de lignine (LiP), la peroxydase de manganèse (MnP) et la peroxydase polyvalente (VP) impliqué dans la dépolymérisation de la lignine occupée dans la classe II, tandis que la classe III comprend des peroxydases sécrétées par des plantes telles que la peroxydase de raifort (HRP) (*Battistuzzi et al., 2010*). Parmi la peroxydase, l'enzyme HRP a suscité un intérêt exceptionnel de la part des chercheurs et de la communauté scientifique et a été étudié pendant plus d'un siècle avec des milliers de rapports de recherche dans la littérature scientifique (*Garg et al.2015*). Bien que le terme HRP est quelque peu général, les racines du raifort (Armoracia rusticana) comprend un large éventail d'iso enzymes peroxydases caractéristiques, dont l'iso enzyme C (HRP-C) est la plus abondante et largement utilisé dans le transfert d'oxygène, le couplage oxydant, la biochimie clinique et la synthèse organique (*Hamid, 2009*).

2.1.8. Oxydation de CE par différentes classes de la peroxydase

La plupart des peroxydases sont hémiques contenant des protéines antioxydants présentes dans les microbes, champignons, bactéries, animaux et plantes. Ils utilisent H2O2 ou hydroperoxyde organiques comme Co-substrat pour catalyser l'oxydation d'une large gamme de substances organiques et inorganiques substrats (*Battistuzzi et al. 2010*). Ces enzymes sont capables de dégrader les polluants efficacement en raison de leur haute spécificité (*Chiong et al. 2016*). Il est important d'ajouter la bonne quantité de H2O2 car en ajouter des quantités excessives peut inactiver l'enzyme.

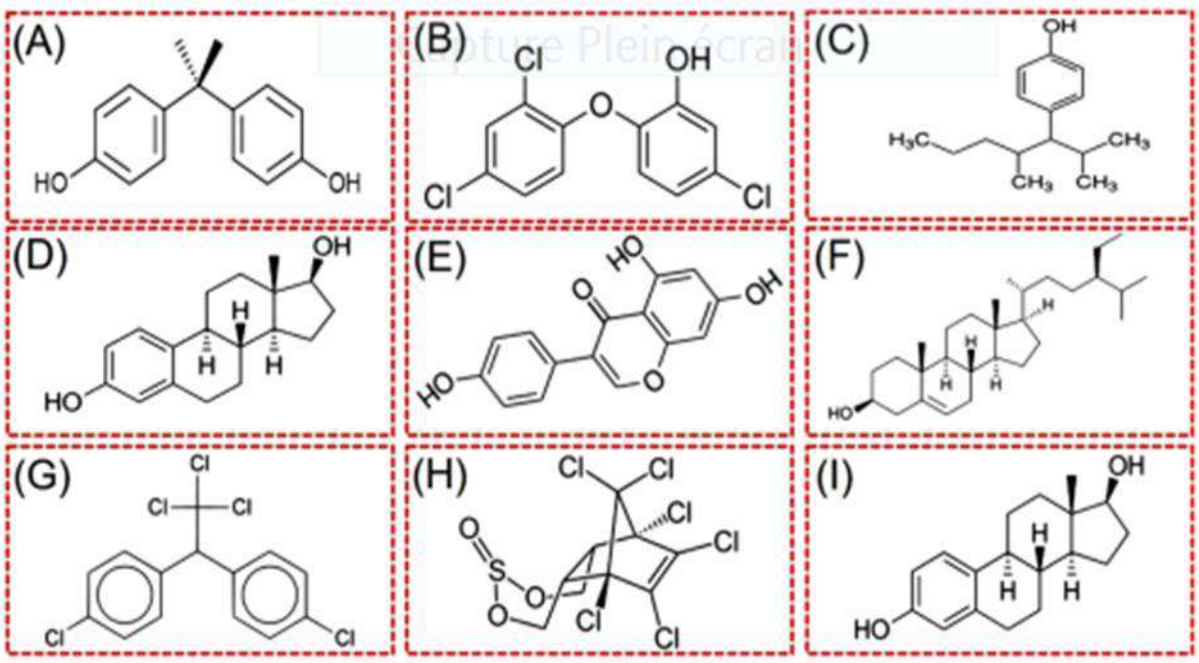


Figure 2.1.8: Structures chimiques des CE: (A) bisphénol-A, (B) triclosan, (C) nonylphénol, (D) 17β-estradiol, (E) génistéine, (F) β-sitostérol, (G) dichloro diphényl trichloroéthane (DDT), (H) l'endosulfan et (I) l'estradiol (E2).

Les réactions à la peroxydase se produisent lorsque l'enzyme réagit avec un H2O2 molécule. L'enzyme sera oxydée pour générer un radical cationique, appelé Composé I, et H2O2 sera réduit en eau. Ensuite, le composé I subira une réduction et s'oxyde un substrat organique pour former le composé II et le radical organique. Enfin, le composé II oxyde une deuxième molécule organique pour donner un autre radical organique et l'enzyme être ramené à sa forme de repos (*Battistuzzi et al, 2010*). Les radicaux organiques libres, qui se forment au cours du processus, sont responsables de la dégradation des polluants.

De nombreuses études ont rapporté la capacité des peroxydases à bio-remédiâtes une large gamme de contaminants émergents. Les peroxydases les plus couramment utilisées pour les eaux usées les traitements sont SBP, MnP, LiP, HRP et CPO (*Bilal et al. 2017a; Alneyadi et al. 2018*). Les lecteurs sont également dirigés vers une étude récente et intéressante où le dégradable de 21 PE différents a été examinée par ces cinq peroxydases (*Almaqdi et al. 2019*).

2.1.8.1. SBP

Les peroxydases ont été utilisées pour dégrader les PE en raison de leurs capacités en catalysant l'oxydation-réactions de réduction d'une large gamme de composés organiques, y compris les HAP et les composés hétérocycliques. Plus précisément, les HAP comprennent le pyrène, biphényle, biphényles polychlorés hydroxylés, acénaphtène, anthracène, méthylanthracènes, fluorène,

fluoranthène, phénanthrène et autres (*Husain, 2019; Singh et al. 2019; Subramanian et al.2019*). Ils ont trouvé que la SBP pourrait dégrader efficacement 100% du colorant azoïque. La présence de contaminants organiques tels que les aromatiques hétérocycliques (HA), les phénols et les HAP dans les effluents industriels peuvent constituer une menace potentielle pour la santé humaine et environnement. Récemment, (*Mashhadi et al. 2019*) ont évalué la faisabilité de la SBP pour traiter azote contenant des pyridines et des quinoléines HA, ainsi que leurs acides aminés et hydroxy-dérivés. Il a été constaté que plus de 94% des 3-amino et 3-hydroxyquinoléine étaient éliminés avec un pH optimal de 5,6 et 8,6, respectivement. TCS est un agent antibactérien et est parmi les EDC les plus courants, qui causent la cancérogenèse et la féminisation dans les entités vivantes. (*Li et al. 2016*) ont démontré que le SBP –assisté le processus biocatalytique est apparu comme un outil très efficace et prometteur pour le TCS réduction contrairement à d'autres systèmes d'oxydation. SBP provoque l'oxydation du TCS avec H2O2 résultant dans la génération de radicaux phénoxyle qui sont combinés les uns avec les autres formants de grandes oligomères insolubles et facilement séparables. De plus, la SBP système basé sur a également utilisé avec succès pour dégrader les composés phénoliques dans les raffineries et le goudron de houille eaux usées (*Steevensz et al. 2009; Al -Ansari et al. 2010*). Dans une étude ultérieure, (*Li et ses collègues 2017*) ont étudié l'influence de la matière organique dissoute (DOM) sur Suppression du TCS par SBP. Les résultats expérimentaux ont indiqué que le DOM inhibait profondément l'activité catalytique du SBP vers l'élimination du TCS qui pourrait résulter de la concurrence effet des fractions phénoliques dans la structure moléculaire du DOM.

2.1.8.2 HRP

HRP a suscité un intérêt remarquable de la part des chercheurs et de la communauté scientifique et étudié pendant plus d'un siècle. C'est un hème important contenant une enzyme avec de nombreuses opportunités. La racine du raifort (Armoracia rustiqueana) contient une herbe grande variété d'iso enzymes peroxydase HRP avec HRP-C comme le plus abondant iso enzyme (*Veitch, 2004*). Le mécanisme catalytique de HRP, en particulier, le C iso enzyme, a été largement étudiée (*Veitch et Smith, 2001*). La participation de plante à base de HRP pour dégrader et détoxifier divers xénobiotiques et autres contaminants liés à l'environnement très préoccupants ont été signalés dans des rapports antérieurs (*Bilal et al. 2017b; Bilal et al. 2017c). (Stiborova et Anzenbacher 1991*) ont délibéré les caractéristiques biocatalytiques des peroxydases pour l'oxydation de certains modèles composés dont l'aminopyrine, N-nitrosométhylaniline, 1-phényl azo 2-l'hydroxynaphtalène et N-nitrosodiméthylamine. (*Agostini et al. 2003*) ont étudié le potentiel des peroxydases pour la réduction efficace d'un industriel extrêmement toxique contaminant d'effluent, 2,4 -Dichlorophénol dans la culture racinaire de Brassica napus. Récemment, arrêté spectrométrie de flux a confirmé la

capacité du HRP à dégrader le diclofénac. Incubation avec HRP par addition de H2O2 a rapidement converti le diclofénac en une obscurité Orange-produit coloré. L'identification structurelle a révélé que ce produit coloré était un diclofenac hautement réactif -2,5 -Iminoquinone qui peut être le précurseur de nombreuses bio-conjugués et produits fragmentés in planta (*Hube et al. 2016*).

2.1.8.3. LiP

LiP est un hème enzyme contenant qui catalyse H2O2 dépendant oxydant dépolymérisation de la lignine. C'est structurellement une hémoprotéine monomère qui explicite fonctionne à pH acide (environ pH 3,0) en utilisant de l'alcool vératrylique comme substrat catalytique (*Tien et Kirk, 1988*). Les LiP peuvent oxyder un ensemble de différents aromatiques réfractaires polluants phénoliques et non les structures phénoliques en raison de son potentiel redox élevé.

Un groupe d'EDC donc appelé stéroïde œstrogènes a suscité une large préoccupation publique et scientifique en raison de leur effet néfaste sur la santé humaine et les écosystèmes en perturbant la croissance, la reproduction, et développement (*Colosi et al. 2006*). Parmi ces œstrogènes, 17β-œstradiol (E2) est reconnu comme l'un des EDC les plus puissants et les plus nuisibles (*Caliman et Gavrilescu, 2009*). En raison de sa cancérogénicité élevée et persistante, il peut provoquer un carcinome les femelles humaines et suscitent des poissons mâles produisant des caractéristiques femelles même de faibles concentrations entraînant l'extermination des poissons (*Yang et al. 2008; Samavat et Kurzer, 2015*). *(Mao et ses collègues ,2010*) ont signalé que l'E2 peut être efficacement dégradé et bio-transformé par LiP-réactions catalytiques intermédiaires qui sont profondément améliorées la présence d'alcool vératrylique.

Dans une comparative étude entre l'efficacité du HRP végétal et du LiP fongique pour la décomposition des bleus de méthylène et dérivés, (*Ferreira-Leitao et al. 2007*) ont conclu que, bien que les deux biocatalyseurs étaient capables d'oxyder le colorant et ses dérivés, mais le LiP semblait biocatalyseur robuste avec un double potentiel d'oxydation que la plante basé sur HRP. Onze types de colorants structurellement différents, y compris azoïque, hétérocyclique, polymère, triphényle -méthane et métal les complexes ont été décolorés par un LiP purifié de Kocuria rosea Journal pré-épreuve MTCC 1532 (*Parshetti et al. 2012*). En outre, une nouvelle forme de LiP isolée des eaux usées .L'usine de boues a montré un grand potentiel pour l'assainissement des colorants toxiques et des eaux usées industrielles (*Alam et al. 2009*).

2.1.8.4. MnP

Le MnP a été décrit comme la lignine la plus courante enzyme dégradante sécrétée par presque tout le bois des basidiomycètes en décomposition (*Hofrichter, 2002*). Cette glycoprotéine d'hème suit un cycle catalytique similaire aux autres hèmes contenant des peroxydases (telles que LiP ou HRP) sauf en utilisant Mn^{2+} comme donneur d'électrons caractéristique. MnP préférentiellement catalyse

les composés phénoliques en radicaux phénoxy par oxydation du Mn^{2+} en un réactif Mn^{3+} dans H2O2 réaction enzymatique assistée, qui à son tour peut cliver une série de substrats phénoliques tels que les amines, les phénols, les colorants et les structures phénoliques de la lignine (*Tuor et al. 1992*). Cependant, l'implication de certains médiateurs de faible poids moléculaire tels que les radicaux thiyle ou lipides peut étendre le potentiel de MnP à la dégradation même non phénolique structures.

Ces dernières années, un large éventail de composés pharmaceutiques a été identifié comme les polluants environnementaux émergents (*Backhaus et Karlsson, 2014*). Miconazole (MCZ), un fongicide imidazole, utilisé pour traiter les infections fongiques cutanées et vaginales, ainsi que, utilisé dans les shampooings antipelliculaires. Des rapports ont émis l'hypothèse que conséquences de la MCZ perturbant les systèmes endocriniens des humains et aquatiques vertébrés en supprimant les activités de la stéroïdogenèse enzymes liées.

Un antidépresseur couramment recommandé est la sertraline (SER) qui a présenté des effets négatifs sur une gamme des entités aquatiques ciblées, telles que crustacés, algues, grenouilles et poissons. Lors d'une exposition chronique, il s'avère hautement toxique par rapport à d'autres inhibiteurs sélectifs du recaptage de la sérotonine couramment prescrits (par exemple, citalopram, fluoxétine, paroxétine, fluvoxamine) dans les algues, les grenouilles et les crustacés Journal pré-épreuve (*Christensen et al.2007; Minagh et al. 2009*). Afin d'évaluer leur dégradation possibilité, ces deux polluants émergents ont réagi avec le MnP et la laccase extrait de P. chrysosporium pour la première fois. Le MnP lipide assisté un système de peroxydation utilisant du Tween 80 comprenant un acide gras insaturé a été trouvé efficace dans l'élimination de SER et MCZ. Ce système a pu supprimer 85% et 88% de SER et MCZ, respectivement, après 24 h de réaction enzymatique. Le métabolite résultant de SER, à savoir, des méthyl sertraline a également été éliminée par l'action de ce système. Cependant, aucun retrait notable de SER et MCZ n'a été enregistré par traitement avec MnP, laccase système biocatalytique d'hydroxy benzotriazoles (*Inoue et al. 2015*).

2.1.8.5. CPO

CPO est un candidat biocatalytique oxydant prometteur en raison de sa large application perspective allant de la synthèse organique à la remédiation écologique (*García-Zamora et al.2018*). Il est doté d'une capacité remarquable à transformer les produits chimiques composés de nature multiforme et récalcitrante, y compris les colorants azoïques, les HAP, les pesticides, MP pharmaceutiques, et azote et soufre contenant des composés hétérocycliques Journal pré-épreuve en raison de la plus grande variabilité du substrat (*Vázquez-Duhalt et al. 2001; C. -Basurto et al. 2007; Guerrero et al. 2013*). Néanmoins, ses performances biocatalytiques dépendent de la présence de sels d'activation

tels que les ions chlorure (ou bromure) qui, dans certains peuvent être contre-productifs, en particulier si un assainissement écologique est envisagée.

Dans une étude récente, l'oxydation biocatalytique et les transformations de huit produits pharmaceutiques contaminants (diclofénac, estradiol, kétorolac, kétoconazole, naproxène, sulfaméthoxazole, tétracycline et trazadone) ont été étudiés par Caldaromyces CPO dérivé de fumago en présence de H2O2 comme accepteur d'électrons (*García -Zamora et al. 2018*). Tous les composés pharmaceutiques déterminés étaient des substrats observés pour l'oxydation du CPO. Tous les produits oxydants résultants, contrôlés par électro spray ionisation Analyse spectrométrique de masse, contenait au moins un atome de chlorure dans leur structure. La forte activité catalytique de l'enzyme CPOL dans les effluents d'eaux usées a dans la transformation des micropolluants avec une efficacité de réaction et une conversion supérieures les taux.

En résumé, les résultats préconisent que le CPO représente un biocatalyseur avec performance catalytique potentielle dans la transformation des produits pharmaceutiques à base de dangereux polluants.

2.1.9. Défis majeurs pour les applications industrielles et environnementales des Peroxydase

Malgré une pléthore d'études rapportant la polyvalence biocatalytique et la capacité de dégrader et de transformer un large spectre de l'environnement polluants, c.-à-d. xénobiotiques et perturbateurs endocriniens, utilisation de peroxydases n'ont pas été tentées à grande échelle jusqu'à présent (*Ayala et al. 2008*) a examiné les défis rencontrés lors de l'application de peroxydases à des fins environnementales. Trois grandes ingénieries des protéines les goulots d'étranglement ont été identifiés comme mentionné ci-dessous:

(1) Amélioration de la stabilité opérationnelle / fonctionnelle, explicitement H2O2 stabilité dans le cas des peroxydases.

(2) Élargir la gamme de substrats en augmentant l'enzyme redox potentiel

(3) Développement de l'expression hétérologue et industrielle production

La stabilité opérationnelle marginale limite principalement l'exploitabilité à grande échelle des peroxydases car les peroxydases sont inactivées présence de concentrations catalytiques de leur substrat naturel (H2O2). Ce processus d'inactivation suicide est particulièrement impératif présence d'un excès de H2O2 ou absence de substrats réducteurs, mais son mécanisme sous-jacent doit encore être élucidé.

Deuxièmement, les stratégies d'ingénierie des protéines ont principalement tenté le site actif de la peroxydase pourrait soulager les limitations redox et donc élargir la gamme de substrats. Le

potentiel oxydatif des hémépéroxydases est déterminé par une combinaison de facteurs, tels que le substrat accessibilité, topologie du site catalytique et potentiel d'oxydoréduction (*Arrieta-Baez et al. 2002; Ayala et al. 2007, 2008; Torres-Duarte et Vazquez-Duhalt, 2010*).

2.1.10. Biodégradation enzymatique- vers une voie d'oxydation plus verte

L'approche biologique qui utilise des enzymes oxydoréductases (telles que les peroxydases) pour la dégradation des polluants est un domaine de recherche relativement nouveau et prometteur. Nombreux des systèmes enzymatiques ont été employés pour la dégradation efficace de divers polluants et ont montré à oxyder et dégrader les polluants en plus petits intermédiaires. En utilisant une enzyme les traitements à base offrent de nombreux avantages tels que pouvoir fonctionner à des concentrations élevées et faibles de polluants, quantité réduite de boues génération, fonctionnent de manière catalytique, peuvent être appliqués sur une large gamme de polluants, faible apport énergétique et bien d'autres (*Bilal et Iqbal, 2019a; Bilal et al. 2019d; Unuofin et al.2019*). Bien que la remédiation enzymatique présente de nombreux avantages, il est important mentionner qu'il existe des défis tels que le coût élevé des catalyseurs, l'incapacité de réutiliser l'enzyme, possibilité d'avoir un changement dans la conformation de l'enzyme dans des conditions environnementales difficiles (c'est-à-dire que les enzymes peuvent perdre leur stabilité dans des conditions environnementales difficiles) et la possibilité de former des substances solubles dangereuses par des produits (*Al -Maqdi et al.2017; Pandey et al. 2017; Zdarta et al. 2018a; Bilal et Iqbal, 2019b; Bilal et Iqbal, 2019c*). La plupart de ces problèmes peuvent être résolus en immobilisant l'enzyme sur différents supports solides. De plus, il existe de nombreux exemples de ces enzymes être insolubilisé avec succès (par exemple réticulé) pour s'attaquer aux problèmes susmentionnés les limites associées à la réutilisabilité et au recyclage des enzymes (*Sheldon, 2011; Bilal et al. 2019e*).
La laccase et les peroxydases sont des enzymes largement utilisées pour la biorestauration eaux usées contaminées (*Zdarta et al. 2018b; Zdarta et al. 2019*). Ces enzymes catalyser l'oxydation-réduction biodégradation assistée de diverses classes de les polluants dangereux, y compris les crésols, les phénols, les phénols chlorés, les herbicides, pesticides, dioxines, colorants textiles synthétiques, produits pharmaceutiques, produits de soins personnels (PPCR) et bien d'autres (*Bilal et al.2018b; Bilal et al. 2019f*). Oxydoréductases comprennent les oxydases, les peroxydases, les déshydrogénases et les oxygénases. Peroxydases et les laccases sont les enzymes les plus couramment utilisées pour l'étude de remédiation en raison de leur grande capacité à dégrader différents contaminants organiques (*Alneyadi et al.2018*). Ces enzymes forment des radicaux qui dégradent le polluant parent en plus petits des produits plus biodégradables et présentant une toxicité minimale (*Unuofin et al. 2019*).

2 .2 Plante de l'Arundo Donax

La Canne de Provence, plus connue sous son nom scientifique Arundo donax, est une graminée de grande taille qui investit surtout les régions méditerranéennes humides. Cette plante se présente sous la forme de chaumes rigides pouvant atteindre les 6m de hauteur en conditions favorables sur lesquelles évoluent de grandes feuilles rubanées, retombantes de couleur vert glauque.

Celles-ci se terminent par des inflorescences sous forme d'épillets vert-pâle pouvant atteindre 50 cm. C'est une plante assez rustique même si l'hiver elle semble toute desséchée : les feuilles vont être atteints par un gel de -10°C mais si le pied est paillé, il résistera à des froids assez rudes. Avec ses rhizomes, elle peut devenir très envahissante.

- *Famille : poacées.*
- *Type : graminée.*
- *Origine : Extrême-Orient.*
- *Couleur de la fleur : vert-pâle, violacé.*
- *Hauteur : jusqu'à 6 mètres.*
- *Germination : non.*
- *Semis : non.*
- *Plantation : toute l'année hors période de gel.*
- *Floraison : fin d'été11.*



Figure 2 .2 : Représente la plante d'arundo donax.

2.2.1. Composition Chimique

Drogue riche en glucides (sucres, amidon).

Les feuilles renferment des traces d'alcaloïdes : donaxine et donaxarine.

2 .2.2 Usages Thérapeutiques

Le rhizome volumineux est un diurétique anti laiteux.

2 .2.3 Origine et taxonomie

Arundo donax L. est décrit par Linné en 1753 à partir de populations situées en Espagne et dans le sud-est de la France. L'espèce a longtemps été considérée comme native des régions subtropicales et méditerranéennes d'Eurasie, du bassin méditerranéen à l'est de l'Asie. Des études phylogénétiques récentes ont pu établir l'origine des populations envahissantes : les populations présentes dans le bassin méditerranéen sont relativement homogènes du point de vue génétique et leur origine se situe au sud de la mer Caspienne, de l'Iran et de la vallée de l'Indus (à l'est de l'Inde) (*Hardion, 2014*). Son introduction ancienne, qui fut progressive de l'est vers l'ouest, classe Arundo donax parmi les plantes archéophytes.

Au cours des derniers siècles Arundo donax a été introduit dans d'autres régions du monde, en Amérique du Nord ou en Australie, où l'espèce montre également un caractère envahissant. Arundo donax est listée parmi les 100 espèces invasives les plus problématiques dans le monde (*Lowe, 2000*).

Son nom Arundo provient du celtique aru, désignant l'eau, et donax désigne le roseau dans la langue grecque (*Mauric, 2016*).

2 .2.4 Variétés, cultivars et hybrides

Plusieurs variétés et cultivars sont décrits (leur rang taxonomique diverge selon les auteurs) :

- A. donax var. angustifolia ;
- A. donax var. variegata, également présenté comme le cultivar 'Variegata', populaire pour son feuillage panaché
- A. donax var. versicolor, également présenté comme le cultivar 'Versicolor', au feuillage vert olive ;
- A. donax 'Golden Chain', obtention anglaise issue de mutations d'A. Donax var. versicolor, à feuilles légèrement jaunes et à la nervure médiane verte
- A. donax 'Aureovariegata' (parfois donné comme synonyme de 'Golden Chain'), recherché pour son long feuillage retombant ;
- A. donax 'Macrophylla', aux larges feuillages avec des nuances bleutées.

2 .2.5. Ecologie et exigences environnementales

Arundo donax se rencontre dans une diversité de milieux généralement humides : terrains inondables, berges de cours d'eau, fossés, abords de routes… Arundo donax se plaît en plein soleil, mais tolère des situations moins ensoleillées (*Quinn, 2008*). Lorsque les conditions favorables sont réunies, les tiges peuvent pousser de 5 cm par jour (*Perdue, 1958*). La plante est cependant capable de s'adapter à des situations plus sèches et résiste bien aux vents chauds et secs. Elle est assez rustique : le feuillage gèle à - 2°C/- 3°C, les chaumes à partir de - 7°C et les rhizomes bien implantés à partir de - 13 °C/- 15 °C. Arundo donax résiste bien aux conditions salines.

2 .2.6 Impacts négatifs de la plante envahissante

2 .2.6.1 Impacts sur la santé humaine

Il n'y a pas de risque d'allergie (*Sulmont, 2015*).

2 .2.6.2. Impacts économiques

Une étude californienne avance également l'impact économique négatif qu'engendre Arundo donax en perturbant les réseaux hydriques (*Seawright, 2009*).

2 .2.6.3 Impacts sur le fonctionnement des écosystèmes

2 .2.6.3.1. Modification du milieu

La présence d'Arundo donax le long des berges, à la place des saules et peupliers qui fournissent davantage d'ombre, serait corrélée à une augmentation des températures de l'eau, induisant une plus faible concentration en oxygène et, en conséquence, une moindre diversité de la faune aquatique présente (*Bell, 1997*). Cela pourrait également induire une augmentation du pH impactant la qualité des eaux.

2 .2.6.2. Modification de la trajectoire d'évolution de l'écosystème

Arundo donax est très inflammable et adapté aux incendies (*Bell, 1997*) puisque ses rhizomes repartiront rapidement, probablement avant les autres végétaux. Cela peut modifier de manière importante les milieux, comme cela a pu être observé en Californie, sur la rivière de Santa Ana (*Bell, 1997 ; Coffman, 2010*). Arundo donax a ainsi pu être présenté comme la communauté 'climax' des zones ripariennes (*Rieger, 1988*).

2.2.7. Intérêts liés à l'usage de la plante

2 .2.7.1. Intérêts environnementaux

Ponctuellement, Arundo donax a pu être utilisé pour fixer les sols (*Mauric, 2016*), comme par exemple en Californie (*Saltonstall, 2010*). La culture de l'Arundo donax, en raison de ses faibles exigences en intrants – irrigation modérée, fertilisation raisonnée (résistance aux maladies…), pourrait pour certains auteurs se présenter comme une production durable (*Cosentino, 2014*). Cependant, l'espèce ne semble pas, actuellement, cultivée abondamment.

2.2.7.2. Intérêts social, culturel, patrimonial

Le chaume de l'arundo donax était autrefois utilisé, comme le roseau Phragmites australis, pour couvrir toitures, les auvents, les parasols, les paillottes (*Mauric les, 2016*). Cet usage est développé dans les pays du Maghreb.

Ses tiges rectilignes peuvent également être utilisées pour confectionner des cannes à pêches. Les tiges sont récoltées tout autour de la Méditerranée pour servir comme tuteur pour les cultures de tomates ou haricots grimpants dans les potagers.

Les tiges ont également été taillées en pointe, dénommées calames, pour l'écriture des manuscrits par les scribes.

2.3 Autres procédés de l'élimination des produits émergents

Les technologies de traitement de l'eau non conventionnelles ont changé au fil du temps à la suite du développement de nouvelles techniques. Celles-ci les traitements peuvent être largement divisés en technologies à changement de phase, traitement biologique et procédés d'oxydation avancés. Ce papier évalue les processus de traitement les plus souvent rapportés et leurs performances. Il est important de noter que, malgré le fait qu'il n'y ait pas d'accord sur la façon dont les auteurs rapportent l'efficacité de l'élimination, la façon la plus courante de l'estimer en termes de concentration de CE avant et après le processus de traitement. Pour ce travail, des efficacités d'enlèvement ont été prises directement de la littérature sans aucune autre modification. Pour les cas où les calculs ont été effectués différemment ce qui a été décrit ci-dessus, des notes appropriées ont été fournies pour éviter toute confusion.

2.3. 1 Technologies à changement de phase

Technologies capables de déplacer les contaminants d'une phase (par exemple, l'eau) dans un autre (par exemple, solide) ont été largement signalés dans l'élimination des contaminants émergents. Processus d'adsorption ont été largement étudiés pour la suppression de plusieurs différents polluants (*V. Homem, L. Santos, 2011 ; M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, 2015*). Les sections suivantes fournissent un examen détaillé des applications de différents processus de changement de phase pour l'élimination des CE dans l'eau.

2.3.2. Adsorption à l'aide de charbon actif (AC)

Le charbon actif (AC) est le matériau le plus utilisé en raison de sa porosité élevée et de sa surface spécifique (*J. Rivera-Utrilla, 2013 ; J.L. Sotelo, A.R. Rodriguez, 2012*). Celles-ci caractéristiques rendent AC très adsorbant et efficace pour éliminer une gamme de contaminants. L'utilisation de l'AC pour l'élimination des EC est supérieure à 90% d'élimination pour une grande variété de composés (*R. Baccar, 2012 ; D.P. Grover, J.L. Zhou ,2011*) et confirmer qu'il éliminera sélectivement certains EC dans l'eau. Un exemple de CA la sélectivité est le cas de la

ciprofloxacine. Ce contaminant peut être immédiatement retiré à l'aide d'AC, ce qui porte la concentration globale rapidement en dessous de la limite de détection de la méthode (*S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, 2011*). En comparaison, plusieurs autres contaminants testés avaient des taux d'élimination aussi élevés que 90%, mais seulement après une période de temps significativement plus longue (*L. Huang, M. Wang, 2014 ; B. Ruiz, I, 2010*).

La figure 2.3.2 montre un exemple des différentes efficacités d'élimination pour un groupe de contaminants émergents (lincomycine, lévofloxacine, diclofénac, ibuprofène, triméthoprime, ciprofloxacine, érythromycine, Carbamazepine, caféine, primidone utilisant du charbon actif granulaire dans une usine avancée de récupération des eaux usées (*X. Yang, R.C. Flowers, 2011*).

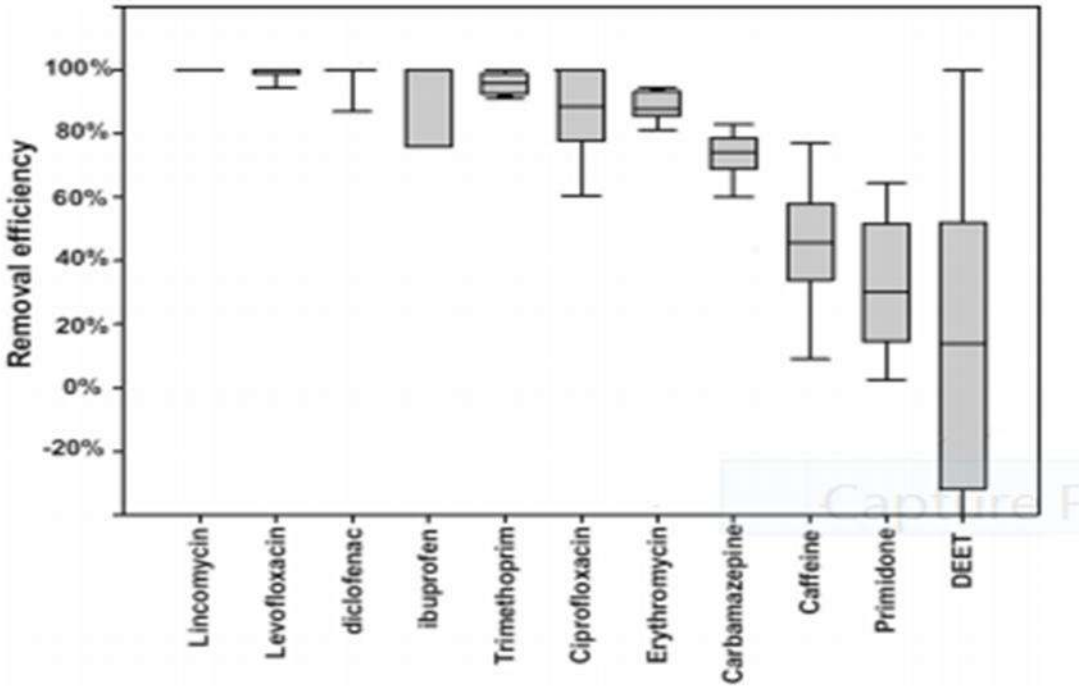


Figure 2.3.2 : Efficacité d'élimination des différents CE par CA (X. *Yang, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singer ; 2011*).

2.3.3. Adsorption à l'aide de biochar

Le biochar est un matériau à base de charbon de bois couramment utilisé comme sol amendement. Comme la plupart des matériaux à base de carbone, le biochar est fabriqué du chauffage de la biomasse à haute température en l'absence d'oxygène, qui est un processus appelé pyrolyse (*M. Ahmad, S.S. Lee, X, 2011 ; M. Xie, W. Chen, Z. Xu, 2014*). Dans les années récentes, le biochar a été étudié pour l'adsorption des CE (*L. Ji, Y. Wan, S. Zheng, 2011 ; M. Teixidó, J.J. Pignatello, J.L.*

Beltrán, 2011). *Le tableau 2.3.3* Fournit une liste sélectionnée d'études sur l'application de biochar dans l'élimination de la CE.

Les conditions de pyrolyse sont l'une des caractéristiques essentielles de processus de production de biochar affectant sa capacité d'adsorption des CE et l'efficacité du traitement (*S.M. Mitchell, M. Subbiah, 2015 ; H. Zheng, Z. Wang, J. Zhao, S. Herbert, 2013*). Par exemple, une espèce de la canne classée Arundo donax L. a été utilisée comme matière première pour la production de biochar pour l'élimination du sulfaméthoxazole. En utilisant dans les mêmes conditions expérimentales, le biochar sans activation thermique a pu atteindre une élimination de 35%, tandis qu'en utilisant l'activation thermique, l'élimination maximale obtenue était <16% (*H. Zheng, Z. Wang, J. Zhao, S. Herbert, 2013*). Ces résultats sont liés à l'effet de l'activation thermique sur les propriétés hydrophiles hydrophobes et acido-basiques du biochar, car il peut transformer la biomasse de la matière première en termes de taille et de porosité des particules, influençant sa capacité à éliminer les CE. Comme pour le CA, la matière première utilisée pour la production de biochar a une influence significative sur son efficacité de traitement et sa sélectivité par rapport à l'élimination de la CE. Comme illustré dans *le tableau 2.3.3*, la suppression de le sulfaméthoxazole était de l'ordre de 12% pour deux types de bois matière première, tout en utilisant la canne à sucre comme matière première a produit un biochar capable d'atteindre l'élimination jusqu'à 21% (*Y. Yao, B. Gao, 2012*).

Tableau 2.3.3 : Efficacité d'élimination des EC à l'aide de biochar. (*O.M. Rodriguez-Narvaez et al. ;2017).*

Matières première	**Température d'activation, °C**	**CE**	**Efficacité d'élimination, %**	**Remarques**	**Références**
Bois de poivre brésilien	NR	Sulfaméthoxazole	4-12	T=22.6°C [C0]=10mg/l 2mg/l d'absorbant	*Y. Yao, B. Gao, 2012.*
Bois d'hickory	450		0-12		
Déchets de canne à sucre	600		9-21		
Arundo donax L.			21.5		
Arundo donax L.	NR 300-600		5-16	[C0]=50mg/l [Ce]=50mg/l PH=5 7.14mg/L d'absorbant	*H. Zheng, Z. Wang,2013*
Arundo donax L. déminéralisé	300-600		8-17		

Malgré ses caractéristiques similaires, le biochar ne fonctionne pas de manière similaire à l'AC pour les systèmes couplés. Ceci est attribué le type de contaminants qui peuvent être éliminés par cette technologie en raison du matériau utilisé pour la production. Néanmoins, comme le biochar a une sélectivité différente, il peut être plus efficace dans la suppression de certaines CE par rapport à l'AC (*S.M. Mitchell, M. Subbiah, 2015*). Par conséquent, l'application du biochar dans des systèmes de traitement à couplage séquentiel mérite davantage enquête.

Une lacune importante dans les connaissances sur l'utilisation du biochar concerne la durabilité du processus de production. La matière première utilisée pour le biochar la production peut provenir de déchets agricoles. Cependant, la vie une analyse du cycle est nécessaire pour garantir que l'utilisation des déchets la matière première n'a pas une application plus digne au lieu d'une conversion au biochar. L'intensification du processus de production de biochar est une autre lacune importante dans les connaissances. Dans de nombreux cas, la production de biochar est entreprise dans des petits fours inefficaces nécessitant un apport énergétique élevé. Évaluation précise du carbone empreinte liée au processus de production de biochar et à l'identification de procédés de production plus propres est essentielle pour garantir son utilisation durable.

2.3.4. Technologie membranaire

Les processus membranaires sont un autre type de processus de changement de phase avec une variété d'applications dans l'élimination de CEs. Membranes sont fabriquées à partir de matériaux différents, ce qui donne lieu à des caractéristiques de filtrage (par exemple, taille des pores, charge de surface et hydrophobie) qui déterminent le type de contaminant qui peut être conservé (*A.I. Schäfer, I. Akanyeti, A.J.C. Semião, 2011 ; F.J. Simmons, D.H.W. Kuo, I. Xagoraraki, 2011*). Les processus membranaires sont basés sur l'utilisation d'hydrostatique pression pour éliminer les solides en suspension et le poids moléculaire élevé solutés et laisser passer l'eau et les solutés de faible poids moléculaire par. La filtration sur membrane peut être classée comme : ultrafiltration (UF), nanofiltration (NF), microfiltration (MF), osmose avant (FO), et l'osmose inverse (RO). *La figure 2.3.4* montre une représentation schématique des différents types de membranes, des plages de tailles de pores et des contaminants d'eau typiques éliminés par les différentes plages de tailles de pores. La microfiltration est largement utilisée car elle peut être pression atmosphérique. Malgré plusieurs avantages, MF ne peut éliminer les contaminants de taille <1 mm (c'est-à-dire les solides dissous) et n'est pas utile pour l'élimination des CE (*J. Zhou, Q. Chang, Y. Wang, J. Wang, G. Meng, 2010 ; N.C. Lu, J.C. Liu, 2010*). L'ultrafiltration a été utilisée pour éliminer une importante variété de contaminants émergents parce qu'ils possèdent un pore taille inférieure à MF (dans la plage de 0,001 à 0,1 mm) (*J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, 2010 ; M. Cissé, F. Vaillant,*

D. Pallet, M. Dornier, 2011 ; W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Lin Chen, Z. Shuang Han, G. Bai Li ,2011 ; A. Lidén, K.M. Persson, 2016).

L'efficacité d'élimination peut varier considérablement en fonction du type de membrane et étroitement liée au type de contaminant. Par exemple, l'élimination du bisphénol A de l'eau a été testée en utilisant membranes UF en polysulfone et polyvinylidène. L'ancien a pu obtenir une élimination de 75%, alors que ce dernier a pu éliminer jusqu'à 98% de la charge dans l'influent expérimental.

Malgré le fait que seules des connaissances limitées sont disponibles sur les mécanismes impliqués, certains chercheurs ont suggéré que les contaminants ioniques peuvent posséder une affinité plus élevée pour la membrane surface, générant des valeurs d'efficacité d'élimination plus élevées par rapport à contaminants chargés de manière neutre. Ce manque de connaissances crée possibilité de recherches futures en analyse structure-réponse de différentes CE utilisant des membranes avec une variété de composition chimique et de propriétés physiques afin de développer une meilleure compréhension des mécanismes réels q<<qq<q<<qui se produisent et ainsi optimiser les processus.

Perspectives et autres développements requis dans les technologies à changement de phase. Les processus de changement de phase, comme indiqué ci-dessus, peuvent être efficaces pour l'élimination de certains contaminants émergents. Cependant, est un défi important en ce qui concerne l'élimination finale des contaminants, car les traitements produisent deux flux d'effluents, un diluer et une phase concentrée. Les contaminants éliminés iront à la phase solide dans le cas des processus d'adsorption ou flux avec l'effluent rejeté, dans le cas de procédés membranaires.

Une préoccupation importante liée à l'utilisation des processus de changement de phase est que les CE ne changent que de lieu, mais peuvent rester un problème pour l'environnement. Plusieurs méthodes sont à l'étude pour fournir une alternative durable à l'utilisation des procédés de traitement conventionnels.

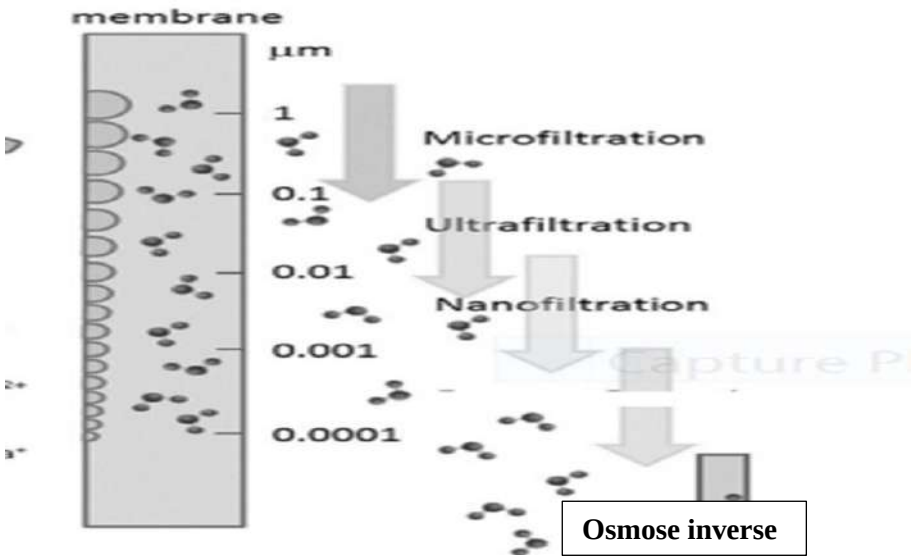


Figure 2.3.4 : Types de membranes, plages de tailles de pores.

2.3.5. Processus biologique

Plusieurs processus biologiques différents sont disponibles, les systèmes à boues activées étant couramment utilisés pour traiter les CE car de son efficacité (*J. Sipma, B. Osuna, N. Collado, H. Monclús, G. Ferrero, J. Comas, I. Rodriguez Roda, 2010*). Des processus aérobies ou anaérobies peuvent être appliqués selon le type de contaminant, généralement couplé séquentiellement avec d'autres processus de traitement tertiaire (*A.S. Stasinakis ,2010 ; J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, 2015). Le tableau 2.3.5* Présente un résumé des principaux processus biologiques utilisés pour l'élimination de la CE dans l'eau, ainsi que le contaminant type et l'efficacité d'élimination obtenue. Comme cela est évident, bien que les boues activées soient les plus courantes, autres systèmes biologiques (p. ex. filtration du sol ou filtration biologique) ont été testés pour l'élimination des EC avec des résultats intéressants. Le succès de l'application de conditions aérobies ou anaérobies est lié aux conditions d'acceptation des électrons terminaux prédominantes. (*Y.S. Liu, G.G. Ying, A. Shareef, R.S. Kookana, 2011*) ont suggéré qu'en fonction de ces caractéristiques, les benzotriazoles semblent être mieux éliminés sous aérobie conditions dans lesquelles les mécanismes d'atténuation naturels processus de biodégradation. Cependant, ils ont également identifié que différents accepteurs d'électrons disponibles dans l'environnement naturel peuvent jouer un rôle clé dans le processus de biodégradation conduisant à des biodégradabilités.

L'élimination des œstrogènes naturels et synthétiques et des dérivés de nonylphénol ont été signalés sous mésophile et conditions thermophiles utilisant des processus anaérobies avec des absorptions de l'ordre de 60 à 90% des CE (*N. Paterakis, T.Y. Chiu, Y.K.K. Koh, J.N. Lester, E.J. McAdam, M.D. Scrimshaw, A. Soares, E. Cartmell, 2012*). Les chercheurs notent que l'un des principales difficultés rencontrées dans l'application des procédés biologiques l'élimination des CE est le

manque de méthodologies analytiques précises capable d'identifier et de quantifier ces composés dans un tel complexe matrice. Ce manque de connaissances crée des opportunités recherche liée au développement de méthodologies d'extraction pour l'isolement et la quantification des EC dans les boues activées et / ou d'autres sous-produits de procédés biologiques. De plus, la recherche de technologies analytiques précises pour la détection des CE dans des matrices complexes constitue un nouveau domaine d'opportunité.

Recherche sur différents processus de traitement biologique y compris boues activées conventionnelles, nutriments biologiques l'élimination et les bioréacteurs à membrane (*Q. Sui, J. Huang, S. Deng, W. Chen, G. Yu, 2011*) ont rapporté que seuls CE facilement biodégradables (p. ex., caféine, diclofenac, triméthoprime) peuvent être éliminés, tandis que les produits biodégradables faibles (par exemple, le sulpiride, le métoprolol, le Bézafibrate) peuvent ne pas processus.

Tableau 2.3.5 : Efficacité d'élimination des CE à l'aide de processus biologiques.

Types	**Systèmes**	**CE**	**Efficacité d'enlèvement, %**	**Références**
Aérobie et anaérobie	Boues activées	Bézafibrate Caféine N,N-diéthyl-méta-toluamide Triméthoprime Naproxen	19-80 78-100 23-30 38-55 97-100	*Q. Sui, J. Huang, S. Deng, W. Chen, G. Yu, 2011.*
Aérobie	Biologique filtration	Ibuprofène Caféine Carbamazepine Naproxène Ketoprofen Diclofénac	86 49 5 72 99 93	*D.L. Carr, A.N. Morse, J.C. Zak, T.A. Anderson, 2011.*
Aérobie	Boues activées	acide salicylique Naproxène Diclofénac Ibuprofène Carbamazepine Kétoprofène Bisphénol-A	97 75 75 83 9 71 84	*A. Melo Guimarães, F.J. Torner-Morales, J.C. Durán-Álvarez, 2013.*

3. MATEIREILS & METHODES

3. MATERIELS & METHODES

3.1. Matériels et réactifs

3.1.1. Matière végétale

La plante utilisée dans ce travail est l'arundo donax (canne de Provence), elle a subi un lavage à l'eau pour éliminer tous agents contaminants et les traces de poussières.

3.1.2. Equipements

Agitateur, balance, centrifugeuse, Spectrophotomètre UV-VIS, pH-mètre, hotte.

3.1.3. Réactifs

Les expériences menées dans le cadre de cette recherche, dans diverses conditions ont nécessité les produits de qualités analytiques suivantes : aminoantypiryne, C11H13N3O ,99 % ; Acétone, C3H6O ; Peroxyde d'hydrogène, H2O2, 30% ; Phénol, C6H6, 99 % ; Chlorure de potassium, KCL ; Biphtalate de potassium, C8H5KO4,

3.2. Méthodes

3.2.1. Méthode d'extraction et purification de peroxydase de l'arundo donax

- L'enzyme a été préparé vis-à-vis les étapes suivantes :
- Extraction ou m d'arundo donax =1/2 m eau distillé.
- Filtration avec la gaze le mélange (arundo donax ,l'eau distillé) , ou la résultante s'appelle l'extrait enzymatique brut (EEB).
- La purification de l'EEB avec l'acétone froide (4 °C). Tel que V Acétone=V EEB.
- Après 15min au congélateur, faire sortir l'extrait brut et le disposer sous l'agitation dans la glace pilée puis verser de l'acétone sortie du congélateur dans l'extrait brut, goutte à goutte.
- Laisser le mélange (EEB/Acétone) dans le frigo (4°C) pendant 2 heures ; il se forme un précipité pour le récupérer par centrifugation à 5500 rpm pendant 15min.
- Dissoudre le culot dans des différents volumes en solution tampon de phosphate monopotassique (pH=6.5), pour avoir des différentes activités enzymatiques en EEPP qu'ils sont conservés par la suite dans le frigo a température de 4 °C.



Une masse g cannes d'arundo donax



les cannes sont coupées en petits morceaux



broyage des morceaux avec un volume d'eau distillé



Filtration du mélange avec la gaze



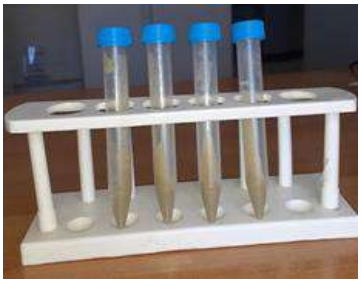
Addition de l'acétone au extrait brut



Une précipitation après 2h dans un réfrigérateur



Centrifugation du mélange



le culot



dissolution du culot dan 6ml solution tampon àph6,(EEPP)

Figure 3.2.1 : Protocole d'extraction et de purification de la peroxydase.

3.2.2. La courbe d'étalonnage de peroxyde d'hydrogène

Les solutions sont préparées en différentes concentrations comprises entre 0 et 0.56 mM avec un pas de 0.028 mM.

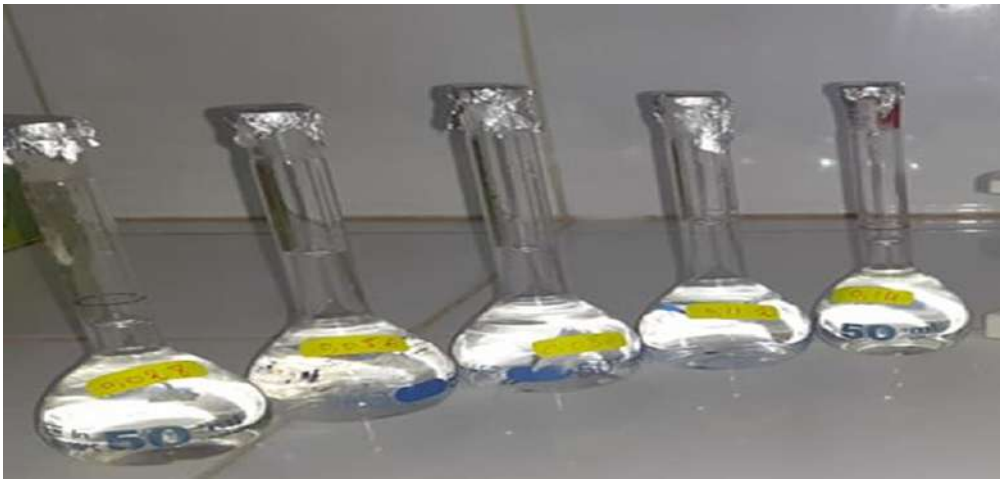


Figure 3.2.2 : les solutions de différentes concentrations de peroxyde d'hydrogène.

3.3. Méthodes de dosage et mesure de l'acticité enzymatique

Prendre 5 tubes a essaies, dans chaque un introduire :

- *1 mL de phénol (0,01 M).*
- *1 mL de 4-AAP (0,001M).*
- *1 mL de H2O2 (0-0, 14 mM).*
- *2 ml de l'eau distillée.*

- Au temps t0, le chronomètre est déclenché immédiatement après l'injection de 0,2 mL d'EEPP dans le tube qui contient le mélange réactionnel.
- Verser le contenu du tube dans la cuve est prendre la valeur de la densité optique après la stabilisation. La même opération est répétée pour les diverses concentrations étudiées après un rinçage soigneux de la cuve. Le coefficient d'extinction molaire ξ trouvé.

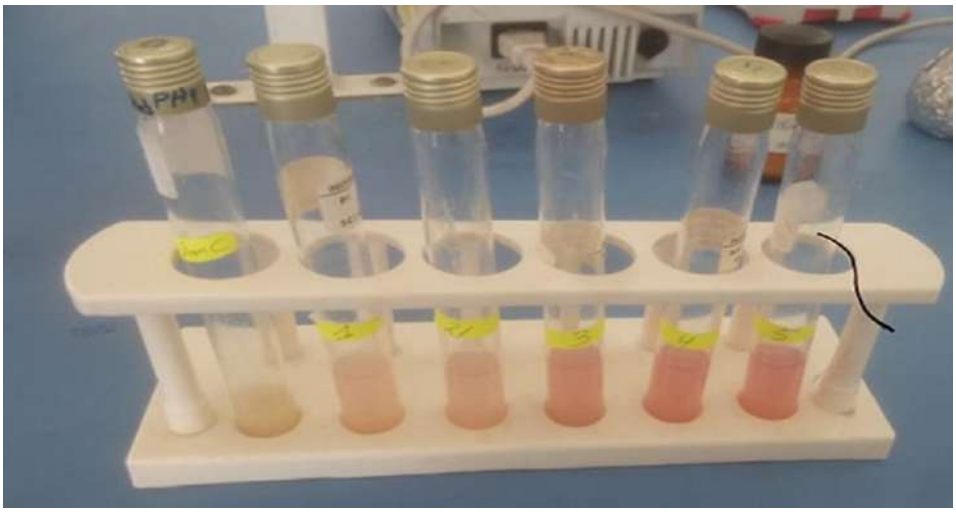


Figure 3.3: Les échantillons de différentes concentrations à analyser.

On mesure l'activité enzymatique de la peroxydase suivant la consommation de peroxyde d'hydrogène à 517 nm, tel que :

La vitesse initiale est mesurée par le rapport de l'absorbance sur le temps Δa (517 nm)/Δt (min), le trajet optique de la cuve L=1cm, pour trouver ξ.

La formule de calcul de l'activité enzymatique est comme suit :

$$\boldsymbol{AE\ (Um/L) = \left(\frac{\Delta A}{\Delta t}\right) * \left(\frac{Vr}{Ve}\right) * \left(\frac{1000}{\xi}\right)} \qquad \textbf{..... (Eq 3. 1)}$$

Avec :

(ΔA / Δt) : rapport d'absorbance sur le temps.

Ve : Volume de l'extrait enzymatique (mL).

Vr : Volume réactionnel (mL).

ξ: coefficient d'extinction.

3.4. Préparations des solutions

3.4.1. Préparations des solutions tampons

Les solutions tampons qu'ils sont utilisées dans biodégradation des produits émergents par la peroxydase immobilisée sont été préparées par dissolution des réactifs appropriés dans l'eau distillée sous agitation magnétique.

Les différentes solutions tampons utilisées sont :

- Solution tampon pH 2,0 préparée par chlorure de potassium à 0,01M
- Solution tampon pH 3,0 ; 4,0 et 5,0 préparée par biphthalate de potassium à 0,01M
- Solution tampon pH 6,0 et 7,0 préparée par phosphate monopotassique à 0,01M
- Solution tampon pH 8,0 ; 9,0 ; 10,0 préparée par chlorure de potassium à 0,01M et l'acide borique à 0,01M.

En ajustant le pH des solutions en utilisant les solutions de NaOH (0,2 N) et HCl (0,2 N), le pH-mètre a été étalonné avec des solutions tampons standard

(pH = 4-7 ou 10).

3.4.2. Préparations des échantillons

Les solutions sont préparées en dissolvant 20 mg de diclofenac dans 50 ml l'eau distillé ; 20mg d'ibuprofène dans 50 ml de solution NaOH (0.01M) et 20mg de paracétamol dans 50 ml de solution HCl (0.01M).

Méthodes de dosage

- Prendre 2 tubes a essaies pour chaque produit émergent :
  - Pour les 3 premier tubes des 3 produits émergents on introduits :
    - 1 ml H2O2 (0.01M).
    - 1ml de produits émergents. Chaque produit dans un tube a essayé.
    - 3ml de solution de dissolution de produit émergents corresponds.
  - Pour les 3 autres tubes a essais, on introduits :
    - 1ml H2O2 (0.01M)
    - 1ml de produits émergents. Chaque produit dans un tube a essayé.
    - 2.8ml solution de dissolution de produits émergents corresponds.
    - 0.2ml de l'EEP.

Après 2 h avec noter les absorbances :

Les valeurs du DO initiales et finales sont utilisées pour calculer le rendement de dégradation des produits émergents selon la relation suivante :

$$\boldsymbol{R}\,\% = (\boldsymbol{DO\ initial} - \boldsymbol{DO\ final})/\boldsymbol{DO\ initial} \quad \textbf{..... (Eq.3.2).}$$

Tel que :

R (%) : le rendement de dégradation des produits émergents.
DO initial: densité optique initial de dégradation des produits émergents.

DO final: densité optique final de de dégradation des produits émergents.

3.5. Méthodes d'analyses

3.5.1 Méthodes physico-chimiques

Les méthodes physico-chimiques développées pour l'analyse des contaminants organiques dans des matrices données servent à identifier et à quantifier précisément ces contaminants. En général, les étapes de l'analyse physico-chimique sont : l'extraction, la séparation des composés et enfin, la détection et la quantification des polluants cibles. L'extraction sert à préparer l'échantillon. Elle permet d'augmenter la sensibilité de la méthode d'analyse et d'atteindre des limites basses par élimination des composés pouvant interférer avec les composés cibles et permet ainsi la pré-concentration de ces composés. Cette étape est nécessaire pour les matrices complexes telles que les sols et lorsque les composés à analyser sont à l'état des traces. Les procédés d'extraction sont divers. Le choix du type d'extraction dépend de la matrice, de l'objectif de l'analyse et des propriétés physico-chimiques des composés visés. Par exemple pour les eaux, l'extraction en phase solide et la micro-extraction en phase solide sont les plus utilisées. Pour les boues, les sols et les sédiments, ce sont l'extraction liquide-liquide, l'extraction liquide sous pression, l'extraction assistée par micro-onde et l'extraction en fluide supercritique qui sont les plus utilisés.

3.5.2 La chromatographie en phase gazeuse

En chromatographie en phase gazeuse (CG), la séparation des composés est basée sur la distribution des composés entre la phase mobile qui est un gaz appelé gaz vecteur et la phase stationnaire qui peut être un liquide ou un solide adsorbant (alumine, silice,...). Comme types de colonne, les colonnes capillaires sont les plus utilisées, les plus efficaces, en particuliers les colonnes narrow-bore (*David et al. 1999*). Quatre modes d'injection peuvent être utilisés : split, on column et à température de vaporisation programmée. La CG est utilisé préférentiellement pour l'analyse des composés thermostables, volatiles ou semi volatiles, non ou moyennement polaires et pour les composés facilement dérivables .Le développement de la chromatographie gazeuse multidimensionnelle (CG×CG) a favorisé l'analyse de matrices très complexes. La CG×CG permet une meilleure séparation des composés et conduit à une diminution du temps d'analyse (*Santos et Galceran, 2002 ; Dallüge et al.2003*). Du fait du coût élevé pour son acquisition, son entretien et sa maintenance, la CG×CG est utilisée par très peu du laboratoire.

3.5. 3 La chromatographie en phase liquide

En la chromatographie en phase liquide (CL) la phase mobile est un solvant ou un mélange de solvant introduit dans la colonne à débit constant. Des phases stationnaires de nature diverse sont utilisées. Ces phases déterminent le type de chromatographie liquide. Ainsi, on distingue la chromatographie d'adsorption, la chromatographie ionique, la chromatographie d'exclusion, la chromatographie liquide/liquide et la chromatographie liquide/phase greffée.

La polarité de la phase greffée peut être modifiée. Cette modification conduit à la chromatographie à polarité de phase inversée qui est l'une des plus utilisées. En effet, elle est adaptée à quasiment tous les composés solubles dans les solvants organiques. La chromatographie liquide est souvent préférée à la chromatographie en phase gazeuse car celle-ci ne nécessite pas la dérivatisation des composés

4. RÉSULTATS ANTERIEURS ET LEUR DISCUSSION

4. RÉSULTATS ANTERIEURS ET LEUR DISCUSSION

4.1. Dégradation enzymatique des colorants azoïques à l'aide de l'espèce macrophyte *Arundo donax*

Dans cette étude était d'étudier le rôle potentiel d'espèce de macrophyte (Arundo donax, Typha angustifolia et Phragmites australis) pour la dégradation des colorants azoïques

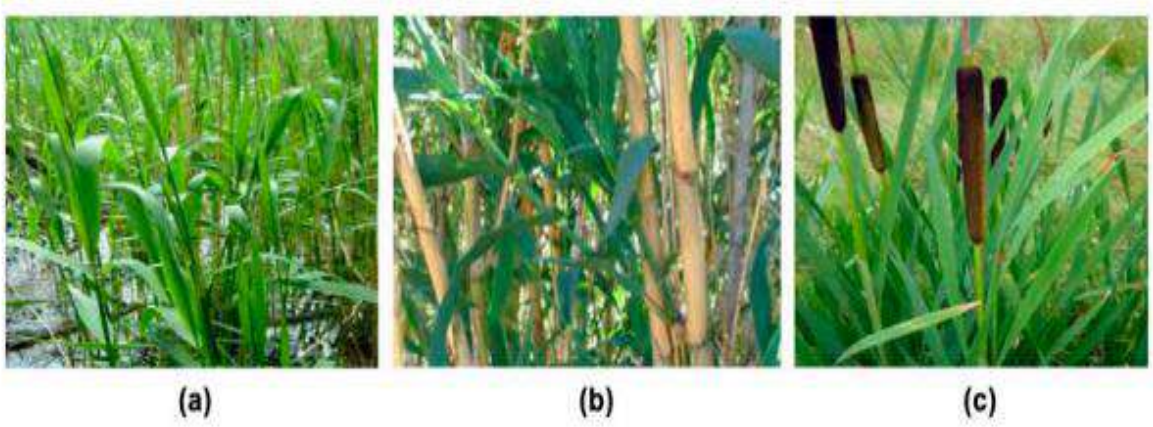


Figure 4.1. Image des trois espèces de macrophyte : (a) P. australis, (b) A. donax et (c) T. angustifolia.

4.1.1 Conditions optimales pour l'élimination de la couleur noire de l'amarante et de l'amidon par A. donax

Les activités des enzymes peroxydases impliquées dans la protection des plantes contre le stress ont été testées pour décoloration des colorants. Afin de réaliser le test d'activité enzymatique, l'extrait frais a été obtenu à partir d'extraits bruts de la plante. La capacité d'oxydation de la peroxydase (POD) sur des colorants azoïques directs (amarante et noir amidon) a été étudiée et jugés efficaces méthodologie de traitement. Les performances de la peroxydase ont été évaluées en solution soluble et libre se former en présence de H2O2. L'oxydation a été testée en fonction de la peroxydase à activité POD constante. Paramètres tels que la température (5–70 ° C), la concentration de H2O2 (0– 1000 μM / L), pH (4–10),

concentration de colorant (0,002–1 mM / L) et quantité d'enzyme (5–20 µL) ont été étudiés. Les résultats montrent que la décoloration du colorant est d'environ 74% pour le noir amidon et 75% pour l'amarante après 120 h de temps de réaction. L'efficacité de l'élimination biologique dépend du temps de réaction, du colorant initial et concentrations enzymatiques, pH et température.

Tableau 4.1.1. Conditions optimales pour l'élimination de la couleur noire de l'amarante et de l'amidon par P. australis, A. donax et T. angustifolia

Condition optimale pour l'élimination de la couleur	**P. australis**		**A. donax**		**T. angustifolia**	
	Amarante	Amidon noir	Amarante	Amidon noir	Amarante	Amidon noir
Température (˚C)	30	30	30	30è	30	30
pH	7	7	7		7	7
K	0.023*	0.019*	0.014**	0.016**	0.009**	0.007**
R^2	0.98	0.93	0.97	0.98	0.98	0.97
[H2O2]/[POD] (nM/U)	80.6	80.6	89.3	89.3	128.2	128.2
Décoloration (%)	93	87	75	74	65	66
[POD]/[Colorant] (U/µM)	>24.8	>24.8	>22.4	>22.4	>15.6	>15.6
Décoloration (%)	93	87	75	74	65	66
[Colorant]/[POD] (nM/U)	40.3	40.3	44.64	44.64	65.78	65.78
Décoloration (%)	93	87	75	74	65	66

*k (h^{-1}).**k (h/abs).

4.2. Élimination des CE à l'aide des membranes semi-perméables

Le tableau suivant rassemble quelques résultats sur l'élimination de CE par les membranes semi-perméables

Tableau 4.2 : Élimination des CE à l'aide des membranes.

Processus membranaire	**CE**	**Efficacité d'élimination, %**	**Références**
Ultrafiltration	Acide salicylique Naproxen Diclofenac Ibuprofène	40 70 68 60	*A. Melo-Guimarães, F.J. Torner-Morales, J.C. Durán-Álvarez, B.E. JiménezCisneros, (2013).*
Nanofiltration	Acétaminophène Sulfaméthoxazole Carbamazepine	18–81 71–98.5 74–98	*V.Yangali-Quintanilla,A.Sadmani,M. McConville, M. Kennedy, G. Amy (2010)*
Osmose directe	Acétaminophène Carbamazepine	45–89 65–99	*R. Valladares Linares, V. Yangali-Quintanilla, Z. Li, G. Amy,(2011)*
Osmose inverse	Ibuprofène Naproxen Fenoprofen	90–99 95–99 95–99	

4.3. Élimination des CE par les enzymes oxydantes

Les enzymes oxydantes telles que les peroxydases et les laccases sont très prometteuses, les biocatalyseurs pour dégrader et décomposer les contaminants organiques. Les méthodes appelées oxydation enzymatique sont développées en utilisant ces enzymes pour éliminer efficacement les contaminants émergents, tels que les antibiotiques tableau 4.3 et hormones des eaux usées et de l'eau (*Yang et al., 2013*). Il y a quelques avantages de l'utilisation des peroxydases et des laccases. Ce sont des catalyseurs biodégradables convient pour une utilisation dans des conditions douces (température ambiante, pression atmosphérique, et pH neutre). Ils peuvent utiliser des oxydants doux, tels que l'oxygène (laccase) ou peroxyde d'hydrogène (peroxydases); ne produisent pas de boues; travailler rapidement; et sont simples à appliquer et à contrôler. Cependant, les traitements enzymatiques appelés le traitement tertiaire seul ne peut pas éliminer une large gamme de composés d'eaux usées. Par conséquent, d'autres traitements sont nécessaires pour éliminer complètement tous les types de contaminants organiques provenant des eaux usées.

4.3.1. Peroxydases

Les peroxydases sont des protéines hème contenant une protoporphyrine de fer dans le site actif. Ces enzymes peuvent s'oxyder et éliminer différents types de matières organiques

contaminants utilisant du peroxyde d'hydrogène (H2O2) ou des hydroperoxyde organiques (ROOH) (*Torres-Duarte et Vazquez-Duhalt, 2010*).

L'oxydation des composés organiques et l'activité catalytique des enzymes dépendent du potentiel redox des enzymes et des types de composés organiques. En fait, les peroxydases ne peuvent catalyser que l'oxydation de composés organiques ayant un potentiel redox inférieur (*Torres et Ayala, 2010*). Les enzymes lignine peroxydase (LiP) et raifort peroxydase (HRP) (*Kersten et al. 1990; Hong et al., 2006*) ont catalysé l'oxydation des méthoxybenzènes avec des potentiels redox aussi élevés que 1,45 et 1,12 VA corrélation inverse similaire entre l'activité et le potentiel d'ionisation du substrat (l'énergie nécessaire pour soustraire un électron d'une molécule) a également été observé pour l'oxydation des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les seuils de potentiel d'ionisation observés pour les peroxydases sont les suivants :

Chloro peroxydase (CPO) 8,2 eV (*Ayala et al., 2000*), peroxydase de manganèse (MnP) 8,1 eV (*Bogan et Lamar, 1995, 1996*), LiP 7,55 eV (*Hammel et al., 1986*), peroxydase polyvalente (VP) 7,42 eV (Wang et al., 2003) et HRP 7,35 eV (*Cavalieri et Rogan, 1985*). Les PhAC avec des groupes fonctionnels attracteurs d'électrons sont moins sensibles à l'oxydation en raison d'un déficit électronique de la fraction aromatique ; cependant, les PhAC avec des groupes fonctionnels donneurs d'électrons ont une forte possibilité d'oxydation.

4.3.2. Laccases

Les différents centres de cuivre présents dans la molécule de laccase contrôlent les réactions (*Battistuzzi et al., 2005*).Les enzymes contiennent trois types d'ions cuivre, tels qu'un cuivre de type 1 (T1), un ion cuivre de type 2 (T2) et deux ions cuivre de type 3 (T3), positionnés dans un cluster tri nucléaire. Les électrons produits par l'oxydation des composés organiques se déplacent du centre T1 Cu vers les centres T2 et T3 Cu (*Messerschmidt et Huber, 1990*).

4.3.3. Oxydation enzymatique des antibiotiques

L'oxydation enzymatique du Triclosan (TCS) à l'aide de la peroxydase de manganèse (MnP) et la laccase (*Murugesan et al. 2010*) peuvent éliminer efficacement l'écotoxicité du TCS. L'oxydation à l'aide de la laccase a produit des dimères et des trimmers du TCS. Produit certains sous-produits tels que le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) et les formes déchlorées du 2,4-DCP.

L'addition optimale de l'agent oxydant, le peroxyde d'hydrogène, avec oxydation enzymatique a produit plus de 65% de l'efficacité d'oxydation et a généré des composés moins toxiques, tels que l'acide oxalique et acétique.

L'oxydation à l'aide de laccases a permis d'éliminer complètement les antibiotiques sulfamides sulfadiméthoxine et sulfamonométhoxine en présence d'un médiateur redox tel que le 2,2′-azino-bis (acide 3-éthylbenzothiazoline 6sulfonique) (ABTS) ou l'acide violurique (*Weng et al., 2012*).

4.3.4 Oxydation enzymatique des hormones

Les hormones stéroïdes ont de graves impacts environnementaux. Peroxydases et les laccases ont montré le potentiel de réduire la toxicité de plusieurs hormones (*Suzuki et al. 2003; Gasser et al., 2014*). L'enzyme MnP de Phanerochaete chrysosporium a montré une grande efficacité pour s'oxyder complètement les hormones stéroïdes E2 et EE2 supprimant 80% de l'activité œstrogénique (*Suzuki et al., 2003*). L'oxydation enzymatique par HRP et la laccase de Trametes versicolor (*Auriol et al., 2008*) a complètement oxydé certains œstrogènes stéroïdes dans les eaux usées. Le test de levure recombinante a également éliminé complètement.

Tableau 4.3 : Dégradation de certains antibiotiques par la méthode des enzymes oxydantes (*Mendez et al.2017*).

Famille ou groupe	Composé	Conditions expérimentales	Efficacité d'élimina-tion	Commentaires	Référence
Phénol chloré	Triclosan	(a) MnP (b) laccase	90% 60min (MnP) et 12h (laccase) temps de réaction	Élimination de l'activité antimicrobienne dans les deux cas. Utilisation du médiateur redox	*Murugesan et al. 2010.*
Sulfonamide-des	Sulfaméthoxazole	VP	65%	Diminution de l'activité antimicrobienne. Des anions tels que nitrate, nitrite et sulfate.	*Eibes et al. 2011.*
	Sulfadiméthoxine	(a) Laccase de la souche Perenniporia TFRI 70 (b) Laccase de Trametes versicolor	100%, temps de réaction 30 min 80%, temps de réaction de 15 j	Utilisation de l'acide violurique comme médiateur redox Pas de médiateur redox	*Weng et al .2012.* *Schwarz et al. (2010)*
Tétracycline	Tétracycline	MnP	72.5%	Aucune identification du produit a été rapporté	*Wen et coll ;2010.*
	Oxytetracycline	MnP	84.3%	Aucune identification du produit a été rapporté	

4.4. Élimination de CE par les procédés électrochimiques

La technologie électrochimique est une technologie hautement efficace pour l'élimination des contaminants organiques récalcitrants des eaux usées. Cette technique permet d'éliminer les colorants, les pesticides, les herbicides, les produits pharmaceutiques, les antibiotiques, les hormones, les agents chélateurs, les toxines microcystines, etc. (*Wu et al., 2014*).

Un autre nom de cette technologie est les procédés d'oxydation électrochimiques avancés (EAOP) qui se composent d'oxydation anodique (AO), d'électro-Fenton (EF) et de photoélectron-Fenton (PEF) et de sono-électrochimie basée sur la génération d'espèces réactives (*Sirés et Brillas, 2012*).

Cette méthode présente plusieurs avantages tels que la facilité d'utilisation, la sécurité, le faible coût et le temps de rétention court par rapport aux méthodes conventionnelles, la compatibilité environnementale, la polyvalence, le rendement élevé de dégradation et le potentiel d'un degré élevé d'automatisation (*Sirés et Brillas, 2012; Sirés et al. 2014*).

La méthode doit être optimisée pour réduire la consommation de courant électrique et le coût en minimisant le temps de traitement (*Sirés et al.2014*).

Les EAOP produisent des réactifs oxydants hautement réactifs, tels que l'$^{\bullet}$OH par oxydation directe ou indirecte de l'eau.

Les radicaux $^{\bullet}$OH accélèrent l'oxydation de certaines molécules organiques produisant des sous-produits moins nocifs (*Padilla-Robles et al. 2015*). Dans certains procédés électrochimiques, les molécules organiques réagissent directement avec la surface de l'électrode (électro oxydation ou électro-réduction). Dans ce processus, les composés organiques subissent une adsorption et une oxydation à la surface de l'électrode. Les espèces réactives telles que $^{\bullet}$OH, O3, H2O2 et les peroxosulfates générés par processus électrochimique dégradent les contaminants organiques par des réactions indirectes (*Martín de Vidales et al., 2014*).

L'AO est la méthode EAOP la plus efficace pour dégrader les composés organiques via l'action des radicaux $^{\bullet}$OH générés par l'oxydation de l'eau à la surface de l'anode (*Panizza et Cerisola, 2005*). Le procédé AO direct ne nécessite pas d'additif chimique externe (*Wu et al. 2014*).

Une méthode d'oxydation médiée a un fort potentiel pour éliminer les composés organiques, tels que les antibiotiques, dans les eaux usées (*Padilla-Robles et al. 2015*).

Les principaux facteurs qui contrôlent le succès du processus électrochimique sont le courant, le potentiel appliqué, la nature du matériau de l'électrode et la concentration d'électrolyte

auxiliaire (*González et al. 2011*). Le temps de réaction, la distance de séparation des électrodes et la quantité d'électrode plaquée contrôlent l'efficacité de l'élimination du PhAC des eaux usées (*Matamoros et al. 2009*). Dans le procédé AO, les électrodes les plus courantes telles que Pt, carbone vitreux, carbone vitreux granulaire,

Ti-Pt, PbO2, PbO2 dopé, SnO2 dopé, IrO2 et TiO2 ont montré un faible succès pour éliminer les polluants organiques (*Chen et Huang, 2013; Vieira et al.2013*). La combinaison d'électrode en feutre Pt / carbone et en feutre BDD / carbone peut dégrader les PhAC. Cependant, les électrodes en diamant dopé au bore (BDD) peuvent électro générer des espèces oxydantes, telles que les radicaux $^{\bullet}OH$, qui peuvent complètement dégrader les PhAC (*Martín de Vidales et al.2012, 2014*).

4.4.1. Antibiotiques

Les méthodes électrochimiques ont une efficacité très élevée (jusqu'à 99%) pour la dégradation de certains antibiotiques *le tableau.4.4.1 (Dirany et al. 2010; Zaviska et al. 2013; Mendez et al.2017*), où le pourcentage de dégradation est lié au type d'électrode utilisée (*Sirés et Brillas, 2012; Padilla-Robles et al.2015*). Cette méthode a dégradé 30 mg / L d'amoxicilline en utilisant 0,1-M KCl comme électrolyte. Jusqu'à 100% du TMP a été dégradé à 25 ° C et pH 3 avec un débit volumétrique de 1,25 $cm^3 min^{-1}$ et une densité de courant de $207 mAcm^{-2}$ sur une électrode BDD lorsque la concentration initiale de l'antibiotique était $1{,}72 \times 10^{-4}$ $molL^{-1}$ (*González et al.2011*). Les antibiotiques, la nitrofurazone, le métronidazole et le chloramphénicol ont subi diverses proportions de dégradation dans un double réacteur électrochimique par réduction électrochimique en utilisant une électrode en graphite (*Kong et al., 2015*). L'oxydation électrochimique à l'aide d'électrodes BDD et un processus d'ozonation ont dégradé huit produits pharmaceutiques affichant une efficacité allant jusqu'à 99% (*Menapace et al., 2008*).

4.4.2. Hormones

L'oxydation électrochimique couplée aux électrodes BDD ou DSA peut éliminer certaines hormones (*Santos et al. 2010; Martín de Vidales et al.2014; Vieira et al. 2013; Brocenschi et al. 2016*). La combinaison de BDD l'oxydation électrochimique par irradiation par ultrasons (200W) et UV (254nm) a augmenté l'élimination de la progestérone des eaux usées (*Martín de Vidales et al.2012*). Ils ont utilisé une électrode BDD pour éliminer complètement 10^{-2}–10^{2} $mgdm^{-3}$ de progestérone à partir de solutions aqueuses en utilisant 5000 mg de sulfate de sodium comme électrolyte après 4h d'électrolyse (*Martín de Vidales et al. 2014). (Yoshihara et Murugananthan ; 2009*) ont réalisé l'analyse anodique l'oxydation de produits chimiques

perturbateurs endocriniens, tels que l'E2 à l'aide de BDD un mode galvanostatique et trois densités de courant différentes (12,5, 25 et 50 mA cm^{-2}) et Na2SO4 comme électrolyte. De plus,(*Frontistis et al. 2011*) éliminé EE2 et E2 des eaux usées à l'aide de l'oxydation électrochimique BDD dans une cellule conventionnelle dans les 15 minutes de l'électrolyse et E3 dans une cellule (*Chen et Huang, 2013*).

Tableau 4.4.1 : Dégradation de certains antibiotiques par des traitements électrochimiques dans les eaux usées (*Mendez et al. 2017*).

Famille ou groupe	Composé	Conditions expérimentales	Efficacité d'éliminations (%)	Commentaires	Références
Sulfonamide	Sulfaméthoxazole	Concentration: 0.208nM Système: un petit, ouvert,verre cylindrique non divisé cellule de 6 cm de diamètre et 250mL de capacité Anode: BDD Cathode: feutre de carbone, pH 3.0	94	Un temps plus court était nécessaire pour le total disparition de SMX à un courant plus élevé,comme attendu du plus haut Taux de production OH de l'oxydation de l'eau	*Dirany et al .2010.*
Quinolones / Fluoroquino-lones	Ciprofloxacine	Concentration: 0,245 mM Électrolyte: en 0,05 M Na2SO4 à pH 3,0 Oxydant: H2O2 électro généré in situ Système: réacteur à réservoir agité Électrode: anode BDD ou Pt	96	Processus EO et EO-H2O2 avec un Pt ou BDD anode fonctionnant à 66,6 mA cm^{-2} pendant 360min a supprimé l'organique dissous total carbone (DOC)	*Antonin et al ;2015.*
Antibiotiques / pénicillines	Chlortetracycline	Concentration: 80 mg de CTC Système: l'électrochimie cellule se composait de deux anode (Ti / IrO2) et deux cathode(Ti /PbO2) Electrode de référenceAg/AgCl	96	On a trouvé que Ti / PbO2 était le meilleur matériau d'anode, fonctionné à un courant intensité de 2,0 A pendant 49 à 14 ° C	*Zaviska et al.2013.*

4.5. Élimination de CE par les procédés hybride électro enzymatique

(*Zhao et coll. 2015*) ont étudié une nouvelle approche électrochimique combinant électro enzyme (peroxydase de raifort comme oxydase) et électrocoagulation pour la dégradation du bisphénol A (BPA) à partir d'eau contenant de l'acide humique.

La méthode a éliminé le BPA avec une efficacité de 100% et le carbone organique total avec une efficacité de 95,1%. Le processus électro enzymatique non seulement oxyde BPA en dimère et BPA-3,4-quinone, mais a également considérablement modifié les caractéristiques chimiques et structurelles de l'acide humique. L'électrocoagulation anodique séparé les produits dégradés et éliminé sensiblement le BPA, contaminants émergents et COT. Les mécanismes proposés des réactions dans le système électrochimique couplant le processus électro enzymatique et l'électrocoagulation ont été montrés sur *la figure 4.5*. H2O2 a été généré in situ sur la cathode via la réduction d'O2 qui a activé le HRP sur la cathode et médié Conversion du BPA en radicaux libres suivie d'une auto-polymérisation et / ou incorporation dans HA, conduisant à une élimination significative du BPA au cours du processus électro enzymatique.

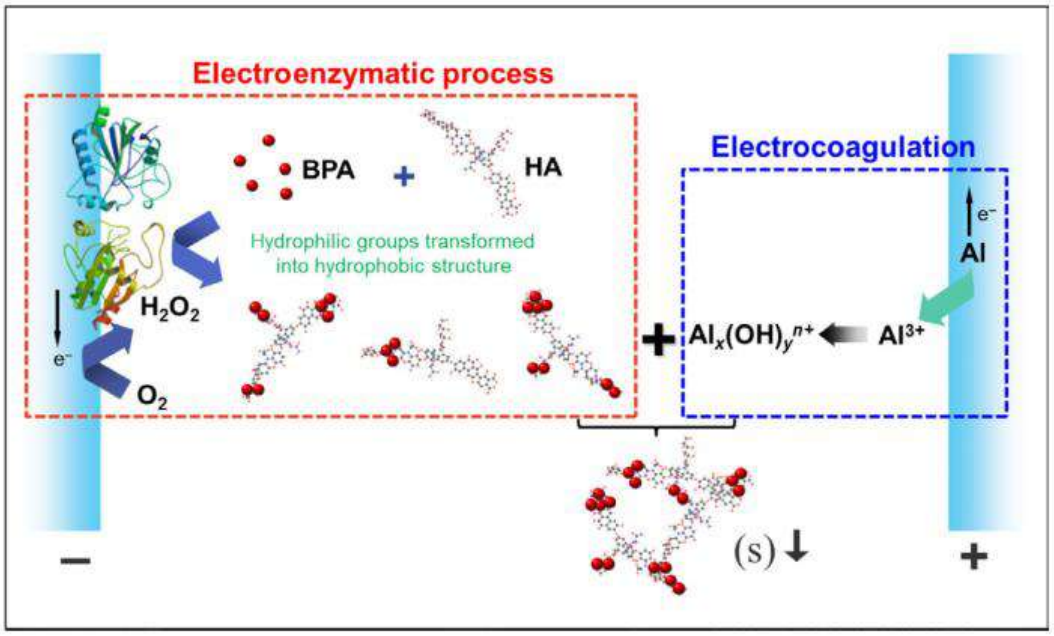


Figure 4.5: Mécanismes schématiques des réactions dans le système électrochimique couplant le processus électro enzymatique et l'électrocoagulation (*Zhao et al. 2015*).

CONCLUSION GENERALE

CONCLUSION

De nombreux contaminants émergents sont présents dans l'environnement à des concentrations du l'ordre du ng/L au µg/L. La conversion des eaux usées en eau de haute qualité nécessitera leur élimination. Les systèmes actuels de traitement des eaux usées ne sont pas conçus pour dégrader les contaminants émergents. Les systèmes de traitement physico-chimique sont efficaces mais coûteux tandis que les approches biologiques sont bon marché

Le développement et la mise en œuvre de la technologie enzymatique pour l'intendance environnementale. Cette revue révèle que les peroxydases sont l'un des groupes d'enzymes les plus prometteurs avec des utilisations potentielles dans divers secteurs biotechnologiques, en particulier, le traitement des contaminants environnementaux.

Plus important encore, la biodégradation assistée par la peroxydase extraite depuis la plante *d'arundo* est effectuée dans un moyen efficace et rentable dans des conditions environnementales douces sans l'utilisation d'instruments ou équipements avancés, pas de consommation d'énergie et sans l'utilisation de solvants toxiques pour le traitement des contaminants concernés.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. A. Lidén, K.M. Persson, Comparison between ultrafiltration and nanofiltration hollow-fiber membranes for removal of natural organic matter: a pilot study,J. Water Supply Res. Technol. – AQUA 65 (2016) 43–53, http://dx.doi.org/ 10.2166/aqua.2015.065.

2. A. Melo-Guimarães, F.J. Torner-Morales, J.C. Durán-Álvarez, B.E. JiménezCisneros, Removal and fate of emerging contaminants combining biological, flocculation and membrane treatments, Water Sci. Technol. 67 (2013)

3. A.I. Schäfer, I. Akanyeti, A.J.C. Semião, Micropollutant sorption to membrane polymers: a review of mechanisms for estrogens, Adv. Colloid Interface Sci. 164 (2011) 100–117, http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2010.09.006.

4. A.S. Stasinakis, Review on the fate of emerging contaminants during sludge anaerobic digestion, Bioresour. Technol. 121 (2012) 432–440, http://dx.doi. org/10.1016/j.biortech.2012.06.074.

5. Acevedo, F., Pizzul, L., González, M.E., Cea, M., Gianfreda, L., Diez, M.C., 2010. Degradation of polycyclic aromatic hydrocarbons by free and nanoclay-immobilized manganese peroxidase from Anthracophyllum discolor. Chemosphere 80 (3), 271–278.

6. Agostini, E., Coniglio, M. S., Milrad, S. R., Tigier, H. A., & Giulietti, A. M. (2003). Phytoremediation of 2, 4 -dichlorophenol by Brassica napus hairy root cultures . Biotechnology and applied biochemistry , 37(2), 139-144.

7. Agüera, A., Bueno, M.J.M., Fernández-Alba, A.R., 2013. New trends in the analytical determination of emerging contaminants and their transformation products in environmental waters. Environ. Sci. Pollut. Res. 20 (6), 3496–3515.

8. Alam, M. Z., Mansor, M. F., & Jalal, K. C. A. (2009). Optimization of decolorization of methylene blue by lignin peroxidase enzyme produced from sewage sludge with Phanerocheate chrysosporium. Journal of Hazardous Materials, 162, 708–715.

9. Al-Ansari, M. M., Modaressi, K., Taylor, K. E., Bewtra, J. K., & Biswas, N. (2010). Soybean peroxidase-catalyzed oxidative polymerization of phenols in coal-tar wastewater: comparison of additives. Environmental Engineering Science, 27(11),967-975.

10. Al-Maqdi, K. A., Hisaindee, S. M., Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2017). Comparative Degradation of a Thiazole Pollutant by an Advanced Oxidation Process and an Enzymatic Approach. Biomolecules,7(3).

11. Almaqdi, K. A., Morsi, R., Alhayuti, B., Alharthi, F., & Ashraf, S. S. (2019). LC-MSMS based screening of emerging pollutant degradation by different peroxidases. BMCBiotechnology, 19(1), 83.

12. Alneyadi, A. H., Rauf, M. A., & Ashraf, S. S. (2018). Oxidoreductases for the remediation of organic pollutants in water —A critical review. Critical Reviews in Biotechnology, 38(7), 971– 988.

13. Antecka, K., Zdarta, J., Siwińska-Stefańska, K., Sztuk, G., Jankowska, E., OleskowiczPopiel, P., Jesionowski, T., 2018. Synergistic degradation of dye wastewaters using binary or ternary oxide systems with immobilized laccase. Catalysts 8 (9), 402.

14. Arrieta-Baez, D., Roman, R., Vazquez-Duhalt, R., Jiménez-Estrada, M., 2002. Peroxidasemediated transformation of hydroxy-9, 10-anthraquinones. Phytochemistry 60 (6),567–572.

15. Asgher, M., Aslam, B., Iqbal, H.M.N., 2013. Novel catalytic and effluent decolorization functionalities of sol-gel immobilized Pleurotus ostreatus IBL-02 manganese peroxidase produced from bio-processing of wheat straw. Chin. J. Catal. 34 (9), 1756–1761.

16. Asgher, M., Shah, S.A.H., Iqbal, H.M.N., 2016. Statistical correlation between ligninolytic enzymes secretion and Remazol Brilliant Yellow-3GL dye degradation potential of Trametes versicolor IBL-04. Water Environ. Res. 88 (4), 338–345.

17. Auger J., Kunstmann J.M., Czyglik F., Jouannet P. (1995). Decline in semen quality among fertile men in Paris during the past 20 years. The New England Journal of Medecine, 332,
281-285.

18. Ayala, M., Pickard, M.A., Vazquez-Duhalt, R., 2008. Fungal enzymes for environmental purposes, a molecular biology challenge. J. Mol. Microbiol. Biotechnol. 15 (2–3), 172–180.

19. Ayala, M., Roman, R., Vazquez-Duhalt, R., 2007. A catalytic approach to estimate the redox potential of heme-peroxidases. Biochem. Biophys. Res. Commun. 357 (3), 804–808.

20. B. Ruiz, I. Cabrita, A.S. Mestre, J.B. Parra, J. Pires, A.P. Carvalho, C.O. Ania, Surface heterogeneity effects of activated carbons on the kinetics of paracetamol removal from aqueous solution, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 5171–5175, http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.12.086.

21. Ba, S., Arsenault, A., Hassani, T., Jones, J.P., Cabana, H., 2013. Laccase immobilization and insolubilization: from fundamentals to applications for the elimination of emerging contaminants in wastewater treatment. Crit. Rev. Biotechnol. 33 (4), 404–418.

22. Ba, S., Haroune, L., Soumano, L., Bellenger, J.P., Jones, J.P., Cabana, H., 2018. A hybrid bioreactor based on insolubilized tyrosinase and laccase catalysis and microfiltration membrane remove pharmaceuticals from wastewater. Chemosphere 201, 749–755.

23. Backhaus, T., & Karlsson, M. (2014). Screening level mixture risk assessment of pharmaceuticals in STP effluents. Water research, 49, 157-165.

24. Barceló D., (2003). Emerging pollutants in water analysis. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 22, 14-16.

25. Battistuzzi, G., Bellei, M., Bortolotti, C. A., & Sola, M. (2010). Redox properties of heme peroxidases. Archives of Biochemistry and Biophysics, 500(1), 21–36.

26. Battistuzzi, G., Bellei, M., Bortolotti, C.A., Sola, M., 2010. Redox properties of heme peroxidases. Arch. Biochem. Biophys. 500, 21–36.

27. Bayramoglu, G., Akbulut, A., Arica, M.Y., 2013. Immobilization of tyrosinase on modified diatom biosilica: enzymatic removal of phenolic compounds from aqueous solution.J. Hazard. Mater. 244, 528–536.

28. Bell GP., 1997. Ecology and management of Arundo donax, and approaches to riparian habitat restoration in southern California. In : Brock JH., Wade M., Pysek P ;, Green D., 1997. Plant invasions : studies from north America and Europe, pp. 103 – 113.

29. Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2019a). Persistence and impact of steroidal estrogens on the environment and their laccase -assisted removal. Science of The Total Environment, 690, 447-459.

30. Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2019b). Chemical, physical, and biological coordination: An interplay between materials and enzymes as potential platforms for immobilization. Coordination Chemistry Reviews, 388, 1-23.

31. Bilal, M., & Iqbal, H. M. (2019c). Tailoring multipurpose biocatalysts via protein engineering approaches: a review. Catalysis Letters, 149(8), 2204-2217.

32. Bilal, M., Asgher, M., Cheng, H., Yan, Y., Iqbal, H.M., 2018d. Multi-point enzyme immobilization, surface chemistry, and novel platforms: a paradigm shift in biocatalyst design. Crit. Rev. Biotechnol. 1–18.

33. Bilal, M., Asgher, M., Iqbal, H. M., Hu, H., & Zhang, X. (2017a). Bio -based degradation of emerging endocrine -disrupting and dye -based pollutants using cross –linked enzyme aggregates. Environmental Science and Pollution Research, 24(8), 7035-7041.

34. Bilal, M., Asgher, M., Iqbal, H.M., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2017f. Bio-catalytic performance and dye-based industrial pollutants degradation potential of agaroseimmobilized MnP using a Packed Bed Reactor System. Int. J. Biol. Macromol. 102,582–590.

35. Bilal, M., Iqbal, H. M., & Barceló, D. (2019d). Persistence of pesticides-based contaminants in the environment and their effective degradation using laccase- assisted biocatalytic systems. Science of The Total Environment, 133896.

36. Bilal, M., Iqbal, H. M., Hu, H., Wang, W., & Zhang, X. (2017b). Development of horseradish peroxidase-based cross-linked enzyme aggregates and their environmental exploitation for bioremediation purposes. Journal of environmental management, 188, 137-143.

37. Bilal, M., Iqbal, H. M., Hu, H., Wang, W., & Zhang, X. (2017c). Enhanced bio-catalytic performance and dye degradation potential of chitosan-encapsulated horseradish peroxidase in a packed bed reactor system. Science of the Total Environment, 575,1352-

1360.

38. Bilal, M., Iqbal, H.M., Shah, S.Z.H., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2016a. Horseradish peroxidase-assisted approach to decolorize and detoxify dye pollutants in a packed bed bioreactor. J. Environ. Manag. 183, 836–842.

39. Bilal, M., Iqbal, H.M., Shuqi, G., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2018e. State-of-the-art protein engineering approaches using biological macromolecules: a review from immobilization to implementation view point. Int. J. Biol. Macromol. 108, 893–901.

40. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H. M., & Yan, Y. (2018b). Peroxidases -assisted removal of Environmentally -related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes. Science of the total environment, 644, 1-13.

41. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2018f. Horseradish peroxidase immobilization by copolymerization into cross-linked polyacrylamide gel and its dye degradation and detoxification potential. Int. J. Biol. Macromol. 113, 983–990.

42. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2018h. Toxicological assessment and UV/TiO2-based induced degradation profile of reactive black 5 dye. Environ. Manag. 61 (1), 171–180.

43. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M., Li, C., Wang, H., Hu, H., ... Zhang, X., 2018g. Photocatalytic degradation, toxicological assessment and degradation pathway of CI Reactive Blue 19 dye. Chem. Eng. Res. Des. 129, 384–390.

44. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M., Yan, Y., 2018b. Peroxidases-assisted removal of environmentally-related hazardous pollutants with reference to the reaction mechanisms of industrial dyes. Sci. Total Environ. 644, 1–13.

45. Bilal, M., Rasheed, T., Iqbal, H.M.N., Hu, H., Wang, W., Zhang, X., 2018a. Horseradish peroxidase immobilization by copolymerization into cross-linked polyacrylamide gel and its dye degradation and detoxification potential. Int. J. Biol. Macromol. 113,983–990.

46. Bilal, M., Rasheed, T., Nabeel, F., Iqbal, H. M., & Zhao, Y. (2019f). Hazardous contaminants in the environment and their laccase -assisted degradation–a review. Journal of environmental management , 234, 253-264.

47. Bilal, M., Rasheed, T., Sosa-Hernández, J., Raza, A., Nabeel, F., Iqbal, H., 2018a. Biosorption: an interplay between marine algae and potentially toxic elements—a review. Mar. Drugs 16 (2), 65.

48. Bilal, M., Rasheed, T., Zhao, Y., Iqbal, H.M., Cui, J., 2018c. "Smart" chemistry and its application in peroxidase immobilization using different support materials. Int. J. Biol. Macromol. 119, 278–290.

49. Bilal, M., Zhao, Y., Noreen, S., Shah, S. Z. H., Bharagava, R. N., & Iqbal, H. M. (2019e). Modifying bio-catalytic properties of enzymes for efficient biocatalysis: A review from immobilization strategies viewpoint. Biocatalysis and Biotransformation, 37(3),159-182.

50. Birkett J.W., Lester J.N. (2003). Endocrine disrupters in wastewater and sludge treatment processes. IWA Publishing, Lewis Publishers, London, 295p.

51. Bjerselius R., Lundstedt-Enkel K., Olsén H., Mayer I., Dimberg K., (2001). Male goldfish reproductive behaviour and physiology are severely affected by exogenous exposure to 17βestradiol. Aquatic Toxicology, 53, 139-152.

52. Bound, J.P., Voulvoulis, N., 2005. Household disposal of pharmaceuticals as a pathway for aquatic contamination in the united kingdom. Environ. Health Perspect. 113, 1705–1711. https://doi.org/10.1289/ehp.8315.

53. Boxall, A.B., Rudd, M.A., Brooks, B.W., Caldwell, D.J., Choi, K., Hickmann, S., ... Ankley, G.T., 2012. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions? Environ. Health Perspect. 120 (9), 1221–1229.

54. Bronikowski, A., Hagedoorn, P.L., Koschorreck, K., Urlacher, V.B., 2017. Expression of a new laccase from Moniliophthora roreri at high levels in Pichia pastoris and its potential application in micropollutant degradation. AMB Express 7 (1), 73.

Brooks, B.W., Foran, C.M., Richards, S.M., Weston, J., Turner, P.K., Stanley, J.K., ... La Point, T.W., 2003. Aquatic ecotoxicology of fluoxetine. Toxicol. Lett. 142 (3),169–183.

55. Buchberger, W.W., 2011. Current approaches to trace analysis of pharmaceuticals and personal care products in the environment. J. Chromatogr. A 1218 (4), 603–618.

56. C.-Basurto, J., Aburto, J., T.-Ferrara, J., & Torres, E. (2007). Ligand recognition by chloroperoxidase using molecular interaction fields and quantum chemistry calculations.

Molecular Simulation, 33(8), 649-654.

57. Caliman, F.A., Gavrilescu, M., 2009. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine disrupting agents in the environment –a review. Clean: Soil, Air, Water 37(4–5), 277–303.

58. Camarero, S., Sarkar, S., Ruiz -Due~nas, F.J., Martınez, M.a.J., Martınez, A.T., 1999.

59. Carlsen E., Giwercman A., Keiding S., Skakkebaek N.E., (1992). Evidence for decreasing quality of semen during past 50 years? Br Med J, 305, 609-613.

60. Carmel-Harel, O., Storz, G., 2000. Roles of the glutathione-and thioredoxin-dependent reduction systems in the Escherichia coli and Saccharomyces cerevisiae responses to oxidative stress. Annu. Rev. Microbiol. 54 (1), 439–461.

61. Chang, Q., Jiang, G., Tang, H., Li, N., Huang, J., Wu, L., 2015. Enzymatic removal of chlorophenols using horseradish peroxidase immobilized on superparamagnetic Fe3O4/graphene oxide nanocomposite. Chin. J. Catal. 36 (7), 961–968.

62. Chiong, T., Lau, S. Y., Lek, Z. H., Koh, B. Y., & Danquah, M. K. (2016). Enzymatic treatment of methyl orange dye in synthetic wastewater by plant -based peroxidase enzymes. Journal of Environmental Chemical Engineering,*4*(2), 2500–2509.

63. Coffman GC., Ambrose RF., Rundel PW., 2010. Wildfire promotes dominances of invasive giant reed (Arundo donax) in riparian ecosystems. Biological invasions, 12: 2723-2734.

64. Cosentino SL., Scordia D., Sanzone E., Testa G., Copani V., 2014. Response of giant reed (Arundo donax L.) to nitrogen fertilization and soil water availability in semi-arid Mediterranean environment. European Journal of agronomy, 60: 22-32.

65. D.L. Carr, A.N. Morse, J.C. Zak, T.A. Anderson, Biological degradation of common pharmaceuticals and personal care products in soils with high water content, Water Air Soil Pollut. 217 (2011) 127–134, http://dx.doi.org/ 10.1007/s11270-010-0573-z.

66. D.P. Grover, J.L. Zhou, P.E. Frickers, J.W. Readman, Improved removal of estrogenic and pharmaceutical compounds in sewage effluent by full scale granular activated carbon: Impact on receiving river water, J. Hazard. Mater. 185 (2011) 1005–1011, http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.005.

67. Damgaard I.N., Main K.M., Toppari J., Skakkebaek N.E., (2002). Impact of exposure to endocrine disrupters in utero and childhood on adult reproduction. Best practice & research clinical endocrinology, 16, 289-309.

68. Deblonde T., Cossu-Leguille C., Hartemann P., (2011). Emerging pollutants in wastewater: A review of the literature. International journal of hygiene and environmental health, 214, 442- 448.

69. Description of a versatile peroxidase involved in the natural degradation of lignin that has both manganese peroxidase and lignin peroxidase substrate interaction sites. J. Biol. Chem. 274, 10324-10330.

70. Duarte-Vázquez, M.A., Ortega-Tovar, M.A., García-Almendarez, B.E., Regalado, C., 2003.Removal of aqueous phenolic compounds from a model system by oxidative polymerization with turnip (Brassica napus L var purple top white globe) peroxidase. J. Chem. Technol. Biotechnol. 78 (1), 42–47.

71. Dunford, H.B., 1999. Heme Peroxidases. Wiley-VCH, Chichester

72. Dunford, H.B., Stilman, J.S. (1976). Coordination chemestry, Rev.19, 187.

73. European Commission, 2011. Screening Report Iceland: Chapter 27 – Environment. European Commission, Brussels. http://ec.europa.eu/enlargement/pdf/iceland/ keydocuments/screening_report_27_is_internet_en.pdf.

74. F.J. Simmons, D.H.W. Kuo, I. Xagoraraki, Removal of human enteric viruses by a full-scale membrane bioreactor during municipal wastewater processing,Water Res. 45 (2011) 2739–2750, http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.02.001.

75. Farré M., Ferrer I., Ginebreda A., Figueras M., Olivella L., Tirapu L., Vilanova M. , Barceló D., (2001). Determination of drugs in surface water and wastewater samples by liquid chromatography–mass spectrometry: methods and preliminary results including toxicity studies with Vibrio fischeri. Journal of Chromatography A, 938, 187-197.

76. Farré M.L., Pérez S., Kantiani L., Barceló D., (2008). Fate and toxicity of emerging pollutants, their metabolites and transformation products in the aquatic environment. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 27, 991-1007.

77. Ferreira C.S.G., Nunes B.A., Henriques-Almeida J.M.d.M., Guilhermino L., (2007). Acute toxicity of oxytetracycline and florfenicol to the microalgae Tetraselmis chuii and to the crustacean Artemia parthenogenetica. Ecotoxicology and Environmental Safety, 67, 452-458.

78. Ferreira-Leitao, V. S., Andrade de Carvalho, M. E., & Bon Elba, P. S. (2007). Lignin peroxidase efficiency for methylene blue decolouration: comparison to reported methods. Dyes Pigments, 74, 230–236.

79. G. Gautami, S. Khanam, Selection of optimum configuration for multiple effect evaporator system, Desalination 288 (2012) 16–23.

80. Garg, B., Bisht, T., Ling, Y.C., 2015. Graphene-based nanomaterials as efficient peroxidase mimetic catalysts for biosensing applications: an overview. Molecules 20 (8), 14155–14190.

81. Guerra, P., Kim, M., Teslic, S., Alaee, M., Smyth, S.A., 2015. Bisphenol-A removal in various wastewater treatment processes: Operational conditions, mass balance, and optimization. J. Environ. Manage. 152, 192–200. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2015.01.044.

82. Guerrero, E., Aburto, P., Terrés, E., Villegas, O., González, E., Zayas, T., ... & Torres, E. (2013). Improvement of catalytic efficiency of chloroperoxidase by its covalent immobilization on SBA -15 for azo dye oxidation. Journal of Porous Materials, 20(2),387-396.

83. Gullberg, E., Cao, S., Berg, O.G., Ilbäck, C., Sandegren, L., Hughes, D., Andersson, D.I., 2011. Selection of Resistant Bacteria at Very Low Antibiotic Concentrations. PLoS Pathog. 7, e1002158. https://doi.org/10.1371/journal.ppat.1002158.

84. H. Zheng, Z. Wang, J. Zhao, S. Herbert, B. Xing, Sorption of antibiotic sulfamethoxazole varies with biochars produced at different temperatures, Environ. Pollut. 181 (2013) 60–67, http://dx.doi.org/10.1016/j. envpol.2013.05.056.

85. Hamid, M., 2009. Potential applications of peroxidases. Food Chem. 115 (4), 1177–1186.

86. Hardion L., Verlaque R., Saltonstall K., Leriche A. et Vila B.,2014. Origin of the invasive Arundo donax (Poaceae) : a trans-Asian expedition in herbaria. Annals of botany, 114(3) : 455-62.

87. Heberer, T. Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic Environment: a review of recent research data. Toxicol. Lett. 131, 5-17 (2002).

88. Hofrichter, M. (2002). Review: lignin conversion by manganese peroxidase (MnP). Enzyme and Microbial Technology, 30, 454–466.

89. Huber, C., Preis, M., Harvey, P. J., Grosse, S., Letzel, T., & Schröder, P. (2016). Emerging pollutants and plants–Metabolic activation of diclofenac by peroxidases. Chemosphere , 146, 435-441.

90. Husain, Q. (2019). Remediation of phenolic compounds from polluted water by immobilized peroxidases. In Emerging and Eco -Friendly Approaches for Waste Management (pp. 329 -358). Springer, Singapore.

91. Inoue, S., Igarashi, Y., Yoneda, Y., Kawai, S., Okamura, H., & Nishida, T. (2015). Elimination and detoxification of fungicide miconazole and antidepressant sertraline by manganese peroxidase -dependent lipid peroxidation system. International Biodeterioration & Biodegradation, 100, 79-84.

92. J. Martín, J.L. Santos, I. Aparicio, E. Alonso, Pharmaceutically active compounds in sludge stabilization treatments: Anaerobic and aerobic digestion, wastewater stabilization ponds and composting, Sci. Total Environ. 503–504 (2015) 97–104, http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2014.05.089.

93. J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, M.Á. Ferro-García, G. Prados-Joya, R. Ocampo-Pérez, Pharmaceuticals as emerging contaminants and their removal from water. A review, Chemosphere93(2013) 1268–1287, http:// dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2013.07.059.

94. J. Sipma, B. Osuna, N. Collado, H. Monclús, G. Ferrero, J. Comas, I. RodriguezRoda, Comparison of removal of pharmaceuticals in MBR and activated sludge systems, Desalination 250 (2010) 653–659, http://dx.doi.org/10.1016/ j.desal.2009.06.073.

95. J. Zhou, Q. Chang, Y. Wang, J. Wang, G. Meng, Separation of stable oil–water emulsion by the hydrophilic nano-sized ZrO2 modified Al2O3 microfiltration membrane, Sep. Purif.

Technol. 75 (2010) 243–248, http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.08.008.

96. J.L. Acero, F.J. Benitez, F. Teva, A.I. Leal, Retention of emerging micropollutants from UP water and a municipal secondary effluent by ultrafiltration and nanofiltration, Chem. Eng. J. 163 (2010) 264–272, http://dx.doi.org/10.1016/j. cej.2010.07.060

97. J.L. Sotelo, A.R. Rodriguez, M.M. Mateos, S.D. Hernandez, S.A. Torrellas, J.G. Rodriguez, Adsorption of pharmaceutical compounds and an endocrine disruptor from aqueous solutions by carbon materials, J. Environ. Sci. Health B 47 (2012) 640–652, http://dx.doi.org/10.1080/
03601234.2012.668462.

98. Kostich, M.S., Batt, A.L., Lazorchak, J.M., 2014. Concentrations of prioritized pharmaceuticals in effluents from 50 large wastewater treatment plants in the US and implications for risk estimation. Environ. Pollut. 184, 354–359.

99. L. Ali, H. Alhassani, N. Karuvantevida, M.A. Rauf, S.S. Ashraf, Efficient aerobic degradation of various azo dyes by a Sphingomonas sp. isolated from petroleum sludge, J. Biorem. Biodegrad. 5 (2014).

100. L. Huang, M. Wang, C. Shi, J. Huang, B. Zhang, Adsorption of tetracycline and ciprofloxacin on activated carbon prepared from lignin with H3PO4 activation, Desalin. Water Treat. 52 (2014) 2678–2687, http://dx.doi.org/10.1080/ 19443994.2013.833873.

101. L. Ji, Y. Wan, S. Zheng, D. Zhu, Adsorption of tetracycline and sulfamethoxazole on crop residue-derived ashes: Implication for the relative importance of black carbon to soil sorption, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 5580–5586, http://dx.doi.org/10.1021/es200483b.

102. Li, J., Peng, J., Zhang, Y., Ji, Y., Shi, H., Mao, L., & Gao, S. (2016). Removal of triclosan via peroxidases-mediated reactions in water: Reaction kinetics, products and detoxification. Journal of hazardous materials , 310, 152-160.

103. Li, X., He, Q., Li, H., Gao, X., Hu, M., Li, S., … Wang, X. (2017). Bioconversion of non-steroidal anti-inflammatory drugs diclofenac and naproxen by chloroperoxidase.Biochemical Engineering Journal, 120, 7–16.

104. Loos R, Gawlik BM, Locoro G, Rimaviciute E, Contini S, Bidoglio G(2009) EU-wide survey of polar organic persistent pollutants in European river waters. Environ Pollut 157(2):561–568. https:// doi.org/10.1016/j.envpol.2008.09.020

105. Lowe S., Brown M., Boudjelas S., De Poorter M., 2000. 100 of the World's worst invasive alien species: a selection from the global invasive species database.

106. M. Ahmad, S.S. Lee, X. Dou, D. Mohan, J.K. Sung, J.E. Yang, Y.S. Ok, Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water, Bioresour. Technol. 118 (2012) 536–544, http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.05.042.

107. M. Cissé, F. Vaillant, D. Pallet, M. Dornier, Selecting ultrafiltration and nanofiltration membranes to concentrate anthocyanins from roselle extract (Hibiscus sabdariffa L.), Food Res. Int. 44 (2011) 2607–2614, http://dx.doi.org/10.1016/j.foodres.2011.04.046.

108. M. Husain, Q. Husain, Applications of redox mediators in the treatment of organic pollutants by using oxidoreductive enzymes: a review, Crit. Rev. Environ. Sci. Technol. 38 (2007) 1–42.

109. M. Teixidó, J.J. Pignatello, J.L. Beltrán, M. Granados, J. Peccia, Speciation of the ionizable antibiotic sulfamethazine on black carbon (Biochar), Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 10020–10027, http://dx.doi.org/10.1021/es202487h.

110. M. Xie, W. Chen, Z. Xu, S. Zheng, D. Zhu, Adsorption of sulfonamides to demineralized pine wood biochars prepared under different thermochemical conditions, Environ. Pollut. 186 (2014) 187–194, http://dx.doi.org/10.1016/j.envpol.2013.11.022.

111. M.B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, W. Guo, Adsorptive removal of antibiotics from water and wastewater: progress and challenges, Sci. Total Environ. 532 (2015) 112–126, http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.05.130.

112. Mao, L., Lu, J., Gao, S., & Huang, Q. (2010). Transformation of 17ß-estradiol mediated by lignin peroxidase: the role of veratryl alcohol. Archives of environmental contamination and toxicology , 59(1), 13-19.

113. Mashhadi, N., Taylor, K. E., Biswas, N., Meister, P., & Gauld, J. W. (2019). Oligomerization of 3 -substituted quinolines by catalytic activity of soybean peroxidase as

a wastewater treatment. Product formation and computational studies. Chemical Engineering Journal , 364, 340-348.

114. Mauric N., 2016. Jardin! L'Encyclopédie. Par la Société des gens de lettres. En ligne : www.nature.jardin.free.fr (accès le 23/06/2016).

115. McKnight, U.S., Rasmussen, J.J., Kronvang, B., Binning, P.J., Bjerg, P.L., 2015. Sources, occurrence and predicted aquatic impact of legacy and contemporary pesticides in streams. Environ. Pollut. 200, 64–76. https://doi.org/10.1016/j.envpol.2015.02.015.

116. Mendes J.J. (2002). The endocrine disrupters: a major medical challenge. Food and Chemical Toxicology, 40, 781-788.

117. Mompelat S., Le Bot B., Thomas O., (2009). Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water. Environment International, 35, 803-814.

118. N. Paterakis, T.Y. Chiu, Y.K.K. Koh, J.N. Lester, E.J. McAdam, M.D. Scrimshaw, A. Soares, E. Cartmell, The effectiveness of anaerobic digestion in removing estrogens and nonylphenol ethoxylates, J. Hazard. Mater. 199–200 (2012) 88–95, http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.075.

119. N.C. Lu, J.C. Liu, Removal of phosphate and fluoride from wastewater by a hybrid precipitation–microfiltration process, Sep. Purif. Technol. 74 (2010) 329–335, http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2010.06.023.

120. Nabeel, F., Rasheed, T., Bilal, M., Li, C., Yu, C., Iqbal, H.M., 2018. Bio-inspired supramolecular membranes: a pathway to separation and purification of emerging pollutants. Sep. Purif. Rev. 1–17.

121. Nikolaou, A., 2013. Pharmaceuticals and related compounds as emerging pollutants in water: analytical aspects. Global NEST J. 15 (1), 1–12.

122. Noguera-Oviedo K, Aga DS (2016) Lessons learned from more than two decades of research on emerging contaminants in the environment. J Haz Mat 316:242–251. https://doi.org/10.1016/j.jha zmat.2016.04.058.

123. O.M. Rodriguez-Narvaez et al. / Chemical Engineering Journal 323 (2017) 361–380.

124. Pandey, K., Singh, B., Pandey, A., Badruddin, I., Pandey, S., Mishra, V., & Jain, Dr. P.(2017). Application of Microbial Enzymes in Industrial Waste Water Treatment. International Journal of Current Microbiology and Applied Sciences,6, 1243–1254.

125. Parshetti, G. K., Parshetti, S., Kalyani, D. C., Doong, R., & Govindwar, S. P. (2012). Industrial dye decolorizing lignin peroxidase from Kocuria rosea MTCC 1532. Annals of Microbiology, 62, 217–223.

126. Penel, C., Gaspar, Th., Grepin, h. (1992).Plante peroxidise, 1980-1990universiy of Genevea

127. Petrie B, Barden R, Kasprzyk-Hordern B (2014) A review on emerging contaminants in wastewaters and the environment: current knowledge, understudied areas and recommendations for future monitoring. Water Res 72:3–27. https://doi.org/10.1016/j.watres. 2014.08.053.

128. Petrović, M., Gonzalez, S., Barceló, D., 2003. Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. TrAC - Trends Anal. Chem. 22, 685–696. https://doi.org/10.1016/S0165-9936(03)01105-1.

129. Pintado-Herrera, M.G., González-Mazo, E., Lara-Martín, P.A., 2016. In-cell clean-up pressurized liquid extraction and gas chromatography–tandem mass spectrometry determination of hydrophobic persistent and emerging organic pollutants in coastal sedimentJ. Chromatogr. A 1429, 107–118. https://doi.org/10.1016/j.chroma.2015.12.040

130. Q. Sui, J. Huang, S. Deng, W. Chen, G. Yu, Seasonal variation in the occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products in different biological wastewater treatment processes, Environ. Sci. Technol. 45 (2011) 3341–3348, http://dx.doi.org/10.1021/es200248d

131. Quinn LD., Holt JS., 2008. Ecological correlates of invasion by Arundo donax in three southern California riparian habitats. Biological invasions, 10: 591-601.

132. R. Baccar, M. Sarr, J. Bouzid, M. Feki, P. Blnquez, Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product, Chem. Eng. J. 211–212 (2012) 310–317, http://dx.doi.org/10.1016/j. cej.2012.09.099.

133. R.G. Saratale, G.D. Saratale, J.S. Chang, S.P. Govindwar, Bacterial decolorization and

degradation of azo dyes: a review, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 42 (2011) 138–157.

134. Rajapaksha, A.U., Vithanage, M., Lim, J.E., Ahmed, M.B.M., Zhang, M., Lee, S.S., Ok, Y.S.,
2014. Invasive plant-derived biochar inhibits sulfamethazine uptake by lettuce in soil. Chemosphere 111, 500–504.

135. Rani, D.N., Abdrahman, T.E (2006).Kinetic study of a purified anionic peroxidase isolated from Eupatorium odoratum and its novel aplicationas time temperature indicator for food materials .Journal of Food engineering, p: 77

136. Rasheed, T., Bilal, M., Nabeel, F., Iqbal, H.M., Li, C., Zhou, Y., 2018a. Fluorescent sensor based models for the detection of environmentally-related toxic heavy metals. Sci. Total Environ. 615, 476–485.

137. Richter C.A., Birnbaum L.S., Farabollini F., Newbold R.R., Rubin B.S., Talsness C.E., Vandenbergh J.G., Walser-Kuntz D.R. , vom Saal F.S., (2007). In vivo effects of bisphenol A in laboratory rodent studies. Reproductive Toxicology, 24, 199-224.

138. Rieger JP., Kreager DA., 1988. Giant reed (Arundo donax): a climax community of the riparian zone. California riparian systems conference, September 22-24; Davis, California.

139. Russo J., Hasan Lareef M., Tahin Q., Hu Y., Slater C., Ao X., Russo I.H., (2002). 17βEstradiol is carcinogenic in human breast epithelial cells. The Journal of Steroid Biochemistry and Molecular Biology, 80, 149-162.

140. S.A.C. Carabineiro, T. Thavorn-Amornsri, M.F.R. Pereira, J.L. Figueiredo, Adsorption of ciprofloxacin on surface-modified carbon materials, Water Res. 45 (2011) 4583–4591, http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.06.008.

141. S.M. Mitchell, M. Subbiah, J.L. Ullman, C. Frear, D.R. Call, Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 162–169, http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.012.

142. S.M. Mitchell, M. Subbiah, J.L. Ullman, C. Frear, D.R. Call, Evaluation of 27 different biochars for potential sequestration of antibiotic residues in food animal production environments, J. Environ. Chem. Eng. 3 (2015) 162–169, http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2014.11.012.

143. S.V. Mohan, K.K. Prasad, N.C. Rao, P.N. Sarma, Acid azo dye degradation by free and immobilized horseradish peroxidase (HRP) catalyzed process, Chemosphere 58 (2005) 1097–1105.

144. Sakharov, I., Castilli, J., Areza, J.C, Galev, I. (2000). Purification and stability of peroxidase of African oil palm (Elaies guinensis). Bioseparation. 9(3): 125-132

145. Salazar-López, M., Rostro-Alanis, M.D.J., Castillo-Zacarías, C., Parra-Guardado, A.L., Hernández-Luna, C., Iqbal, H.M., Parra-Saldivar, R., 2017. Induced degradation of anthraquinone-based dye by laccase produced from Pycnoporus sanguineus (CS43).Water Air Soil Pollut. 228 (12), 469.

146. Saltonstall K., Lambert A., Meyerson LA., 2010. Genetics and reproduction of common reed (Phragmites australis) and Giant reed (Arundo donax). Invasive Plant Science and Management, 3, 495-505.

147. Samavat, H., Kurzer, M.S., 2015. Estrogen metabolism and breast cancer. Cancer Lett. 356 (2), 231–243.

148. Sauders, B.C. (1973). In inorganic Biochemestry (Eichhrn, G, L, ed). Elservier, Amesterdam,2: 988.

149. Schnell S., Bols N.C., Barata C., Porte C., (2009). Single and combined toxicity of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) on the rainbow trout liver cell line RTLW1. Aquatic Toxicology, 93, 244-252.

150. Sheldon, R.A. Cross-linked enzyme aggregates as industrial biocatalysts, Org. Process Res. Dev. 15 (2011) 213-223.

151. Singh, N., Kumar, A., & Sharma, B. (2019). Role of Fungal Enzymes for Bioremediation of Hazardous Chemicals. In Recent Advancement in White Biotechnology Through Fungi (pp. 237 -256). Springer,cham.

152. Steevensz, A., Al-Ansari, M. M., Taylor, K. E., Bewtra, J. K., & Biswas, N. (2009). Comparison of soybean peroxidase with laccase in the removal of phenol from synthetic and refinery wastewater samples. Journal of Chemical Technology & Biotechnology:

International Research in Process, Environmental & Clean Technology, 84(5), 761-769.

153. Stiborova, M., & Anzenbacher, P. (1991). What are the principal enzymes oxidizing the xenobiotics in plants: cytochromes P-450 or peroxidases?(A hypothesis). Gen. Physiol. Biophys, 10, 209-216.

154. Subramanian, S., Tehrani, R., & Van Aken, B. (2019). Transcriptomic response of Arabidopsis thaliana exposed to hydroxylated polychlorinated biphenyls (OHPCBs). International journal of phytoremediation, 21(1), 52-59.

155. Sulmont G., Thibaudon M., 2015. Guide des graminées ornementales. RNSA (Réseau national de surveillance aérobiologique). 38 p. En ligne : (accès le 25/06/2016) http://www.pollens.fr/docs/graminees_ornementales.pdf

156. Tadkaew, N., Hai, F.I., McDonald, J.A., Khan, S.J., Nghiem, L.D., 2011. Removal of trace organics by MBR treatment: the role of molecular properties. Water Res. 45 (8), 2439–2451.

157. Thomaidis, N.S., Asimakopoulos, A.G., Bletsou, A.A., 2012. Emerging contaminants: a tutorial mini-review. Global NEST J. 14 (1), 72–79.

158. Tien, M., & Kirk, T. K. (1988). Biomass, part B: Lignin, pectin and chitin. In W. A. Wood,& S. C. Kellog (Eds.), Methods in enzymology (pp. 238–249). Academic Press: San Diego, California, USA.

159. Tognolli, M., Penel .C., Greppin, H., Smon, P.(2001).Analyses and expression of class III peroxidase large gene family in Arabidopsis thaliana. Thèse de doctorat à l'université de Genève – Suisse. 288 : 129 -138.

160. Tuor, U., Wariishi, H., Schoemaker, H. E., & Gold, M. H. (1992). Oxidation of phenolic arylglycerol β-aryl ether lignin model compounds by manganese peroxidase from Phanerochaete chrysosporium: oxidative cleavage of an α-carbonyl model compound. Biochemistry, 31, 4986–4995.

161. U.U. Jadhav, V.V. Dawkar, G.S. Ghodake, S.P. Govindwar, Biodegradation of Direct Red 5B, a textile dye by newly isolated Comamonas sp. UVS, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 507–516.

162. Unuofin, J. O., Okoh, A. I., & Nwodo, U. U. (2019). Aptitude of Oxidative Enzymes for Treatment of Wastewater Pollutants: A Laccase Perspective. Molecules (Basel, Switzerland), 24(11).

163. Unuofin, J. O., Okoh, A. I., & Nwodo, U. U. (2019). Aptitude of Oxidative Enzymes for Treatment of Wastewater Pollutants: A Laccase Perspective. Molecules (Basel, Switzerland), 24(11).

164. V. Homem, L. Santos, Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices - A review, J. Environ. Manage. 92 (2011) 2304–2347, http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2011.05.023.

165. Vázquez-Duhalt, R., Ayala, M., & Márquez-Rocha, F. J. (2001). Biocatalytic chlorination of aromatic hydrocarbons by chloroperoxidase of Caldariomyces fumago. Phytochemistry , 58(6), 929-933.

166. Veitch, N. C. (2004). Horseradish peroxidase: a modern view of a classic enzyme. Phytochemistry , 65(3), 249-259.

167. Veitch, N.C., Smith, A.T., 2001. Horseradish peroxidase. Adv. Inorg. Chem. 51, 107–1

168. Vigueras-Villaseñor R.M., Moreno-Mendoza N.A., Reyes-Torres G., Molina-Ortiz D., León M.C., Rojas-Castañeda J.C., (2006). The effect of estrogen on testicular gonocyte maturation. Reproductive Toxicology, 22, 513-520.

169. Vithanage, M., Rajapaksha, A.U., Tang, X., Thiele-Bruhn, S., Kim, K.H., Lee, S.E., Ok, Y.S.,2014. Sorption and transport of sulfamethazine in agricultural soils amended with invasive-plant-derived biochar. J. Environ. Manag. 141, 95–103.

170. W. Gao, H. Liang, J. Ma, M. Han, Z. Lin Chen, Z. Shuang Han, G. Bai Li, Membrane fouling control in ultrafiltration technology for drinking water production: a review, Desalination 272 (2011) 1–8, http://dx.doi.org/ 10.1016/j.desal.2011.01.051.

171. Wong, C.S. Environmental fate processes and biochemical transformations of chiral Emerging organic pollutants. Anal. & Bioanal. Chem. 386, 544-558(2006).

172. X. Yang, R.C. Flowers, H.S. Weinberg, P.C. Singer, Occurrence and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in an advanced wastewater reclamation plant, Water Res. 45 (2011) 5218–5228, http://dx.

doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.026.

173. Xiao, Z., Yuan, X., Leng, L., Jiang, L., Chen, X., Zhibin, W., Xin, P., Jiachao, Z., Zeng, G., 2016. Risk assessment of heavy metals from combustion of pelletized municipal sewage sludge. Environ. Sci. Pollut. Res. 23, 3934–3942. https://doi.org/10.1007/s11356-015-5213-0.

174. Y. Yao, B. Gao, H. Chen, L. Jiang, M. Inyang, A.R. Zimmerman, X. Cao, L. Yang, Y. Xue, H. Li, Adsorption of sulfamethoxazole on biochar and its impact on reclaimed water irrigation, J. Hazard. Mater. 209–210 (2012) 408–413, http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.01.046.

175. Y.S. Liu, G.G. Ying, A. Shareef, R.S. Kookana, Biodegradation of three selected benzotriazoles under aerobic and anaerobic conditions, Water Res. 45 (2011) 5005–5014, http://dx.doi.org/10.1016/j.watres.2011.07.001.

176. Yang, L., Lin, L., Weng, S., Feng, Z., Luan, T., 2008. Sexually disrupting effects of nonylphenol and diethylstilbestrol on male silver carp (Carassius auratus) in aquatic microcosms. Ecotoxicol. Environ. Saf. 71 (2), 400–411.

177. Zdarta, J., Meyer, A. S., Jesionowski, T., & Pinelo, M. (2018a). A general overview of support materials for enzyme immobilization: characteristics, properties, practical utility. Catalysts, 8(2), 92.

178. Zdarta, J., Meyer, A. S., Jesionowski, T., & Pinelo, M. (2018b). Developments in support materials for immobilization of oxidoreductases: A comprehensive review. Advances in colloid and interface science, 258, 1-20.

179. Zdarta, J., Meyer, A. S., Jesionowski, T., & Pinelo, M. (2019). Multi-faceted strategy based on enzyme immobilization with reactant adsorption and membrane technology for biocatalytic removal of pollutants: A critical review. Biotechnology advances, 37,107401.

180. Zdarta, J., Meyer, A., Jesionowski, T., Pinelo, M., 2018b. A general overview of support materials for enzyme immobilization: characteristics, properties, practical utility. Catalysts 8 (2), 92.

181. Zhang, Y., & Geißen, S. U. (2010). In vitro degradation of carbamazepine and diclofenac by crude lignin peroxidase. Journal of Hazardous Materials, 176(1-3),1089-1092.

182. Zuccato, E.; Calamari, D.; Natangelo, M.; Fanelli, R. Presence of therapeutic drugs in the environment. Lancet 355, 1789-1790 (2000).

183. Zuccato, E.; Castiglioni, S.; Fanelli, R.; Reitano, G.; Bagnati, R.; Chiabrando, C.; Pomati, F.; Rossetti, C.; Calamari, D. Pharmaceuticals in the environment in Italy: Causes, occurrence, effects and control. Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 13, 2-15 (2006).