

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des procédés



THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des procédés

**ÉTUDE DE L'APPLICABILITÉ D'UN PROCÉDÉ HYBRIDE
ÉLECTROCHIMIQUE ET BIOLOGIQUE DANS LA DÉPOLLUTION
DES EAUX USÉES**

Par

Souad CHERIFI

Devant le jury composé de:

A. KHELIFA	Professeur, USD de Blida 1	Président
F. ZERMANE	Professeur, USD de Blida 1	Examinatrice
L. DJAFER	Professeur, UHB de Chlef	Examineur
H. AGUEDAL	MCA, ESAS d'Adrar	Examineur
A. DJAFER	Professeur, UHB de Chlef	Directeur de thèse
S. AOUDJ	MCA, USD de Blida 1	Co-directeur de thèse
M. FIZIR	MCA, UDB de Khemis Miliana	Invitée
N. TAHRAOUI DOUMA	MCA, UHB de Chlef	Invitée

Blida, 2024

الملخص

يشكل وجود جزيئات سامة في المخلفات المائية مشكلة كبيرة للبيئة والصحة. إن طرق معالجة النفايات السائلة التقليدية لها حدود في القضاء على هذه الملوثات. حاليًا، يتجه البحث نحو استخدام وتطوير العمليات المقترنة.

في هذا السياق، يهدف العمل الحالي إلى إزالة الملوثات مثل المضاد الحيوي كلورنتراسيكلين هيدروكلوريد والصبغة الصناعية احمر الليماسيد عن طريق عملية اقتران المعالجة البيولوجية (الامتصاص الحيوي) والعمليات الكهروكيميائية (التخثير الكهربائي).

يهدف الجزء الأول من هذه الأطروحة إلى استخدام كتلة حية ميكروبية مستمدة من مياه الصرف الصحي من مدينة عين الدفلى لإزالة هذه الملوثات. تم تثبيت الكتلة الحيوية على دعامة تتمثل في البوزولان، وهي مادة محلية. تم إجراء هذه الدراسة بناءً على نمطين من التشغيل: النمط الدفعي (غير مستمر) والنمط الديناميكي (مستمر).

في النمط الدفعي تمت دراسة العديد من المتغيرات المتمثلة في قطر حبيبات المادة الداعمة، سرعة التحريك، كتلة المادة الداعمة، زمن التلامس، درجة الحموضة، التركيز الابتدائي للكلورنتراسيكلين ودرجة حرارة المحلول. في النمط الديناميكي، تمت معالجة المتغيرات التالية: التدفق، ارتفاع السرير، التركيز الابتدائي لاحمر الليماسيد. كما تم تناول الدراسات الحركية ومتساويات حرارة الامتزاز والديناميكية الحرارية.

في المرحلة الثانية، تم تطبيق التخثير الكهربائي لإزالة الملوثات. تمت دراسة العوامل المختلفة التي يمكن أن تؤثر على العملية مثل: طبيعة الأقطاب الكهربائية، الرقم الهيدروجيني للمحلول، شدة التيار، زمن الاتصال، التركيز الأولي للملوث، المسافة بين الأقطاب الكهربائية، سرعة التحريك ودرجة الحرارة، وتم الحصول على نتائج مرضية للغاية. أخيرًا، تم إجراء اقتران بين الطريقتين للمعالجة. تم الحصول على كفاءة قدرها 98.09% و 95.15% على التوالي للكلورنتراسيكلين و الاحمر الليماسيد بعد 10 دقائق من التحليل الكهربائي، مقارنة بـ 79.85% و 81.4% للتخثير الكهربائي وحده. يسمح هذا الاقتران بتقليل وقت المعالجة البيولوجية وتقليل كمية الكهرباء المستهلكة أثناء التخثير الكهربائي، وبالتالي فإن المعالجة المشتركة هي طريقة واعدة لتنقية مياه الصرف الصحي.

الكلمات المفتاحية: النفايات الصناعية، الجزيئات الصيدلانية، الأصباغ، الامتصاص الحيوي، الكائنات الحية الدقيقة، الأغشية الحيوية، التخثير الكهربائي، الأقطاب الكهربائية، العملية المقترنة.

RÉSUMÉ

La présence de molécules toxiques dans les rejets aqueux constitue un problème majeur pour l'environnement et la santé. Les méthodes conventionnelles de traitement des effluents présentent des limitations pour éliminer ces polluants persistants. Actuellement, les recherches s'orientent vers l'utilisation et le développement des procédés combinés. Dans ce contexte, le présent travail a pour objectif l'élimination des polluants tels que l'antibiotique, Chlorotétracycline Chlorhydrate (CTC) et un colorant industriel, le Rouge Bemacid (RB E-TL) par un procédé couplant le traitement biologique (biosorption) et le procédé électrochimique (électrocoagulation). La première partie menée dans cette thèse vise l'utilisation d'une biomasse microbienne provenant des eaux usées urbaines de la ville d'Ain Defla pour l'élimination de ces polluants. La biomasse est immobilisée sur un support à base de pouzzolane, un matériau local. Cette étude est réalisée selon deux modes de fonctionnement : batch (discontinu) et dynamique (en continu). L'influence des différents paramètres liés aux conditions opératoires tels que la granulométrie du support, la vitesse d'agitation, la masse du support, le temps de contact, le pH initial de la solution, la concentration initiale du CTC et la température du milieu a été examinée. En mode dynamique, les paramètres : débit d'alimentation, hauteur du lit, concentration initiale de RB E-TL ont été traités. Les études cinétiques, isothermes et thermodynamiques sont aussi abordées. En second lieu, l'électrocoagulation a été appliquée pour éliminer les polluants. Divers facteurs qui peuvent influencer le procédé sont étudiés tels que : la nature des

électrodes, le pH de la solution, l'intensité du courant, le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la distance inter électrodes, la vitesse d'agitation et la température, des résultats très satisfaisantes ont été obtenus. Enfin, un couplage est réalisé entre les deux techniques de traitement. Des rendements de 98,09 % et 95,15 % sont obtenus respectivement pour la CTC et le RB E-TL après 10 minutes d'électrolyse, contre 79,85 % et 81,47 % pour l'électrocoagulation seule. Ce couplage permet une réduction du temps de traitement biologique et la réduction de la quantité d'électricité consommée lors de l'électrocoagulation, en conséquent, le traitement combiné est une méthode prometteuse pour l'épuration des eaux usées.

Mots clés : rejets industriels, molécules pharmaceutiques, colorants, Biosorption, micro-organismes, biofilm, électrocoagulation, électrodes, procédé combiné.

ABSTRACT

The presence of toxic molecules in aqueous effluents is a major problem for the environment and health. Conventional methods for treating effluents have limitations in removing these persistent pollutants. Currently, research is focused on the use and development of combined processes. In this context, the present work aims to eliminate pollutants such as the antibiotic Chlortetracycline Hydrochloride (CTC) and an industrial dye, Red Bemacid (RB E-TL), through a process that combines biological treatment (biosorption) and electrochemical treatment (electrocoagulation).

The first part of this thesis focuses on the use of a microbial biomass derived from urban wastewater in the city of Ain Defla for the removal of these pollutants. The biomass is immobilized on a support material based on local pozzolana. This study is conducted in two modes of operation: batch (discontinuous) and dynamic (continuous). The influence of various parameters related to operating conditions, such as support granulometry, agitation speed, support mass, contact time, initial pH of the solution, initial CTC concentration, and temperature of the environment, has been examined. In the dynamic mode, the parameters of feed flow rate, bed height, and initial RB E-TL concentration have been addressed. Kinetic, isotherm, and thermodynamic studies are also discussed. Secondly, electrocoagulation has been applied to eliminate the pollutants. Various factors that can influence the process are studied, such as electrode nature, solution pH, current intensity, contact time, initial concentration, inter-electrode distance, agitation speed, and temperature. Very satisfactory findings have been obtained.

Finally, a coupling is carried out between the two treatment techniques. Removal efficiencies of 98.09 % and 95.15 % are achieved, respectively, for CTC and RB E-TL after 10 minutes of electrolysis, compared to 79.85 % and 81.47 % for electrocoagulation alone. This coupling allows for a reduction in the time required for biological treatment and a decrease in the amount of electricity consumed during electrocoagulation. Consequently, combined treatment is a promising method for wastewater treatment.

Keywords: industrial effluents, pharmaceutical molecules, dyes, biosorption, microorganisms, biofilm, electrocoagulation, electrodes, combined process.

REMERCIEMENTS

Je commence tout d'abord par remercier ALLAH le tout puissant de m'avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Je tiens tout d'abord à exprimer ma profonde reconnaissance et tous mes remerciements à mon directeur de thèse Monsieur Abderrahmane DJAFER, Professeur à l'Université de Chlef de m'avoir accompagné et encouragé tout au long de ce travail doctoral, ses compétences, ses réflexions, ses commentaires précieux et sa rigueur scientifique m'ont beaucoup appris. Je le remercie pour ses conseils, son soutien pendant la réalisation de ce travail, surtout quand j'en avais besoin aux moments très difficiles. C'était un très grand plaisir de travailler sous sa direction.

Je tiens également à remercier mon co-directeur de thèse Monsieur Salaheddine AOUDJ Maître de Conférence à l'Université de Blida 1, de m'avoir apporté ses connaissances et son œil critique sur mon travail. Pour sa disponibilité, ses conseils scientifiques extrêmement utiles et précis. Veuillez trouver dans ce travail l'expression de ma plus profonde reconnaissance et de mon plus profond respect.

J'adresse mes très sincères remerciements à Monsieur Mohamed El HATTAB, Professeur à l'Université de Blida 1 et directeur du Laboratoire de Chimie des Substances Naturelles et Biomolécules (LCSN-BioM) de m'avoir accueillie dans son laboratoire.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur Abdellah KHELIFA, Professeur à l'université de Blida 1, pour l'honneur qu'il m'a fait pour présider le jury de cette thèse.

J'adresse les plus sincères remerciements à Madame Faiza ZERMANE, Professeur à l'université de Blida 1, qui m'a fait l'honneur d'accepter de faire partie de mon jury de thèse de doctorat.

Je souhaite exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Monsieur Lahcene DJAFER, Professeur à l'Université de Chlef, pour le grand honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens également à exprimer mes remerciements à Monsieur Hakim AGUEDAL, Maître de conférences à l'Ecole Supérieure d'Agriculture Saharienne d'Adrar pour son honorable présence parmi les membres de jury de cette Thèse, ainsi que pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail en acceptant de l'examiner.

Je tiens à remercier vivement Madame Meriem FIZIR, Maître de conférences à l'Université de Khemis Miliana, d'avoir accepté d'être membre de ce jury. J'ai apprécié en elle un esprit écoutant, jugeant et conseillant, je la remercie pour l'attention qu'elle a portée à mon travail. Qu'elle trouve ici ma profonde gratitude.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Madame Naima TAHRAOUI DOUMA, Maître de conférences à l'Université de Chlef, pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant de participer en tant que membre invité au jury de soutenance.

Les travaux de recherche présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au sein des laboratoires de Génie des Procédés de l'Université de Khemis Miliana, Eau et Environnement de l'Université de Chlef et Chimie des substances naturelles et biomolécules de l'Université de Blida 1. Je tiens à remercier Madame Houria MELLAL, Madame Nadjia KEBBITI, Madame Bakhta MIMOUNE et Monsieur Mohamed CHAOUCHI pour leur sympathie et leur aide durant les années de la réalisation de la partie expérimentale.

Je remercie du fond du cœur mon mari pour son soutien infaillible, sa patience et ses encouragements dans les moments difficiles. Grâce à lui, j'ai pu arriver jusqu'ici, ainsi qu'à tous mes enfants, ma mère, mes frères et sœurs, ma belle-famille et mes amis.

J'adresse mes remerciements à ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de ce travail. Merci pour votre soutien.

DÉDICACES

Je dédie ce modeste travail à tous ceux qui me sont très chers.

À la mémoire de feu de mon père, qui aurait été comblé de bonheur, que Dieu ait son âme
et l'héberge dans Son vaste paradis.

À la mémoire de feu de mon beau père, que Dieu garde son âme dans Son vaste paradis.

À ma chère mère, le symbole de tendresse qui a toujours cru en moi, que Dieu la protège.

À celui qui a été mon soutien moral pendant ce projet, mon mari Abdellah EZZIANE, qu'il
trouve dans ce modeste travail mes remerciements et ma reconnaissance ;

À mes filles et mon fils, que Dieu les gardes et les protèges ;

À ma famille, frères et sœurs ;

À ma belle-famille, mère, frères et sœurs ;

À La mémoire du défunt Pr. Razika Mahdaoui, que Dieu garde son âme dans Son vaste
paradis.

À toutes les personnes qui m'ont aidé à réaliser ce travail.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

RÉSUMÉ

REMERCIEMENTS

DÉDICACES

TABLE DES MATIÈRES

Liste des illustrations graphiques et tableaux

Liste des symboles et abréviations

INTRODUCTION GÉNÉRALE..... 1

CHAPITRE 1 : POLLUTION DES EAUX : ORIGINES ET IMPACTS

1.1. Pollution des eaux	4
1.1.1. Définition de la pollution.....	4
1.1.2. Définition des eaux usées.....	5
1.1.3. Origine des eaux usées.....	6
1.2. Pollution des eaux par les colorants.....	7
1.2.1. Définition d'un colorant.....	7
1.2.2. Classification des colorants.....	8
1.2.3. Les colorants azoïques.....	9
1.2.4. Impacts des colorants synthétiques sur l'environnement.....	9
1.3. Pollution des eaux par les produits pharmaceutiques.....	10
1.3.1. Définition des antibiotiques.....	10
1.3.2. Classification des antibiotiques.....	11
1.3.3. Sources de contamination de l'environnement par les antibiotiques.....	11
1.3.4. Présence d'antibiotiques dans l'environnement.....	12
1.3.5. Toxicité et effets des antibiotiques sur l'environnement et la santé.....	13
1.3.6. L'antibiotique étudié : antibiotique de la famille des tétracyclines	16
« Chlortétracycline chlorhydrate ».....	

CHAPITRE 2: PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES

2.1. Technologies d'élimination des antibiotiques et des colorants des eaux usées.....	19
2.2. La biosorption.....	20
2.2.1. Définition de la biosorption.....	20
2.2.2. Les biosorbants.....	21
2.2.3. Immobilisation de la biomasse et biofilm.....	27
2.2.4. Facteurs affectant la biosorption.....	30
2.2.5. Mise en œuvre de la biosorption.....	31

2.3. L'électrocoagulation.....	37
2.3.1. Définition.....	37
2.3.2. Principe du procédé.....	38
2.3.3. Les réactions aux électrodes.....	39
2.3.4. Mécanisme de l'électrocoagulation vis à vis de composés organiques.....	41
2.3.5. Principales lois d'électrolyse.....	41
2.3.6. Facteurs influençant l'électrocoagulation.....	42
2.3.7. Application de l'EC au traitement des effluents de textiles et pharmaceutiques.....	47
2.4. Combinaison de l'électrocoagulation et la biosorption pour le traitement des eaux usées chargées en colorants et antibiotiques.....	48

CHAPITRE 3 : MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

3.1. Les produits chimiques.....	51
3.1.1. La Chlortétracycline chlorhydrate.....	52
3.1.2. Le Rouge Bemacid (RB E-TL).....	53
3.2. Méthodes analytiques.....	54
3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible.....	54
3.2.2. Mesure du pH.....	55
3.2.3. Caractérisation de la pouzzolane et des boues.....	55
3.2.4. Analyse microbiologique.....	55
3.3. Méthodologie.....	56
3.3.1. Traitement biologique (la biosorption).....	56
3.3.2. Traitement électrochimique (l'électrocoagulation).....	65
3.4.3. Traitement couplé BIO+EC.....	69

CHAPITRE 4 : RÉSULTAS ET DISCUSSIONS DE L'ÉLIMINATION DE L'ANTIBIOTIQUE CHLORTÉTRACYCLINE CHLORHYDRATE

4.1. Caractérisation de la pouzzolane.....	70
4.1.1. Les caractéristiques physico-chimiques de la pouzzolane.....	70
4.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge.....	71
4.1.3. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire de la pouzzolane.....	72
4.2. Elimination du chlortétracycline chlorhydrate par biosorption.....	73
4.2.1. Etude paramétrique.....	73
4.2.2. Analyse microbiologique.....	89
4.3. Elimination du chlortétracycline chlorhydrate par électrocoagulation.....	89
4.3.1. Paramètres influençant l'électrocoagulation.....	90
4.3.2. Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation.....	98
4.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	100
4.3.4. Evaluation des grandeurs thermodynamiques d'adsorption.....	102

4.4. Elimination du chlortétracycline Chlorhydrate par le procédé combiné (Biosorption-électrocoagulation).....	103
4.4.1. Mise en évidence de l'efficacité du procédé combiné.....	103
4.4.2. Etude paramétrique du procédé combiné.....	104
4.4.3. Caractérisation des boues produites.....	114
4.4.4. Etude des paramètres économiques du procédé d'électrocoagulation et du procédé BIO+EC.....	118

CHAPITRE 5 : RÉSULTAS ET DISCUSSIONS DE L'ÉLIMINATION DU COLORANT ROUGE BEMACID

5.1. Etude de l'élimination du colorant Rouge Bemacid RB E-TL par biosorption en régime dynamique.....	123
5.1.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur la biosorption.....	124
5.1.2. Modélisation des courbes de percée.....	128
5.1.3. Mécanisme de dégradation du colorant rouge bemacid RB E-TL.....	134
5.2. Etude de l'élimination du colorant Rouge Bemacid par électrocoagulation et par le procédé combiné (biosorption + électrocoagulation).....	135
5.2.1. Influence des paramètres opératoires sur l'élimination de RB E-TL.....	136
5.2.2. Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation.....	151
5.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	153
5.2.4. Caractérisation de boues formées.....	154
5.2.5. Evaluation technico-économique du procédé d'électrocoagulation et du procédé BIO+EC.....	158

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES	162
--	-----

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- **LISTE DES ILLUSTRATIONS
GRAPHIQUES ET TABLEAUX**
- **LISTE DES SYMBOLES ET
ABRÉVIATIONS**

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1 : Distribution des antibiotiques dans différents systèmes aquatique.....	12
Figure 1.2. La structure générale des tétracyclines.....	16
Figure 2.1: Les techniques les plus utilisées en traitement des eaux usées.....	20
Figure 2.2 : Différentes méthodes d'immobilisation.....	27
Figure 2.3 : Étapes de la formation d'un biofilm bactérien.....	30
Figure 2.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	33
Figure 2.5 : Description de courbe de percée pour un lit fixe.....	36
Figure 2.6 : Schéma du principe de l'électrocoagulation.....	38
Figure 2.7 : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH.....	44
Figure 2.8 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH en eau pure et en conditions standards.....	44
Figure 2.9 : Répartition molaire fer (III) en fonction du pH en eau pure et en conditions standards.....	45
Figure 3.1 : La roche de la pouzzolane.....	56
Figure 3.2 : Schéma représentant les étapes de l'immobilisation des cellules microbiennes.....	59
Figure 3.3 : Dispositif expérimental de la biosorption en batch.....	60
Figure 3.4 : Dispositif expérimental de la biosorption en régime dynamique.....	63
Figure 3.5 : Dispositif expérimental de l'électrocoagulation.....	66
Figure 3.6 : Dispositif expérimental du procédé combiné BIO+EC.....	69
Figure 4.1: Spectre IRTF du Pouzzolane.....	71
Figure 4.2 : (A, B) images du MEB et (C) spectre EDX de la pouzzolane.....	73
Figure 4.3 : Effet de l'état de la biomasse sur l'élimination du CTC.....	74
Figure 4.4 : (A) Effet de la granulométrie du support sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	75
Figure 4.5 : (A) Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	76
Figure.4.6 : (A) Effet de la masse du support sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	77
Figure 4.7 : (A) Effet du pH sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	78
Figure 4.8 : (A) Structure moléculaire de Chlortétracycline et (B) son diagramme de spéciation en fonction de pH de la solution.....	79
Figure 4.9 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps.....	80
Figure 4.10 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour la biosorption de CTC par les cellules microbiennes.....	80

Figure 4.11 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour la biosorption de CTC par les cellules immobilisées.....	83
Figure 4.12 : (A) Effet de la concentration initiale de CTC sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	84
Figure 4.13 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la biosorption de CTC par des cellules microbiennes immobilisées sur la pouzzolane.....	85
Figure 4.14 : (A) Effet de la température sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.....	87
Figure 4.15 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$	88
Figure 4.16 : (A) Effet de la nature du matériau d'électrode sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) sur l'EESC après 30 min d'électrolyse.....	91
Figure 4.17 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différents pH.....	92
Figure 4.18 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes intensités de courant.....	94
Figure 4.19 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentrations de l'antibiotique.....	95
Figure 4.20 : (A) Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes distances inter-électrodes et (B) évolution de l'EESC après 30 minutes d'électrolyse.....	96
Figure 4.21 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes vitesses d'agitation.....	97
Figure 4.22 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes températures.....	98
Figure 4.23 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour l'adsorption de CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium.....	99
Figure 4.24 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium.....	101
Figure 4.25 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$	102
Figure 4.26 : Comparaison entre le rendement d'élimination de CTC (A) biosorption et électrocoagulation, (B) électrocoagulation et procédé combiné.....	103
Figure 4.27 : Effet de la nature du matériau d'électrode et l'énergie consommée sur le taux d'élimination de CTC après 10 min d'électrolyse pour le procédé combiné...	105
Figure 4.28 : Spectre UV-Visible du CTC à différents temps de traitement combiné.	105
Figure 4.29 : Photo représentative (A) avant traitement, (B) après traitement par biosorption et (C) après traitement par BIO + EC.....	106
Figure 4.30 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps pour différents pH pour le procédé combiné.....	107
Figure 4.31 : Evolution du pH initial en fonction de pH final après une heure de biosorption.	108

Figure 4.32 : Effet de pH sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.....	108
Figure 4.33 : Effet de l'intensité de courant sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.....	109
Figure 4.34 : Effet de la concentration initiale de CTC sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.....	110
Figure 4.35 : Effet de la distance inter-électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.....	111
Figure 4.36 : Evolution du taux d'élimination de CTC avec l'énergie électrique à différentes distances inter-électrodes pour le système combiné	112
Figure 4.37 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC).....	113
Figure 4.38 : Effet de la température sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.....	113
Figure 4.39 : Spectres IRTF des boues formées dans EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.....	115
Figure 4.40 : (A) Spectre EDX et (B) image du MEB de la boue formée dans le procédé d'EC pour l'élimination de CTC.....	116
Figure 4.41 : (A) Spectre EDX et (B) image du MEB de la boue formée dans le procédé pour l'élimination de CTC.....	116
Figure 5.1 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différentes concentrations.....	125
Figure 5.2 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différents débits.....	126
Figure 5.3 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différentes hauteurs.....	127
Figure 5.4 : Ajustement du modèle de Bohart-Adams aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.....	129
Figure 5.5 : Ajustement du modèle de Yan aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.....	130
Figure 5.6 : Ajustement du modèle de Yoon-Nelson aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.....	131
Figure 5.7 : Ajustement du modèle de Thomas aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.....	132
Figure 5.8 : Illustration schématique des différents mécanismes de réduction anaérobie des colorants azoïques.....	134
Figure 5.9 : Réduction azoïque directe de RB E-TL par NADH.....	135
Figure 5.10: Effet des différentes paires d'électrodes et l'énergie consommée sur l'élimination de RB après 60 minutes d'électrolyse pour le procédé d'EC.....	137

Figure 5.11 : Effet de la nature du matériau d'électrode et l'énergie consommée sur le taux d'élimination de RB après 10 min d'électrolyse pour le procédé combiné.....	137
Figure 5.12 : Effet de la nature des électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.....	138
Figure 5.13 : Spectre Visible du RB E-TL à différents temps de traitement combiné.	139
Figure 5.14 : Photo représentative (A) avant traitement, (B) après traitement par BIO + EC.....	140
Figure 5.15 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différents pH pour le procédé d'EC.....	140
Figure 5.16 : Diagrammes de zone de prédominance pour les espèces chimiques Fe(II) et Fe(III) en solution aqueuse	141
Figure 5.17 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différents pH pour le procédé combiné BIO+EC.....	142
Figure 5.18 : Effet du pH sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.....	143
Figure 5.19 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes intensités de courant pour le procédé d'EC....	144
Figure 5.20 : Effet de l'intensité du courant sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.....	145
Figure 5.21 : Effet de la concentration initiale de RB sur le taux d'élimination après une heure de contact pour le procédé d'électrocoagulation.....	146
Figure 5.22 : Effet de la concentration initiale de RB sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC).....	147
Figure 5.23 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes pour le procédé d'électrocoagulation.....	148
Figure 5.24 : Effet de la distance inter-électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.....	149
Figure 5.25 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation pour le procédé d'électrocoagulation.....	150
Figure 5.26 : Evolution du taux d'élimination de RB avec la tension d'électrolyse à différentes vitesses d'agitation pour le procédé d'EC.....	150
Figure 5.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.....	151
Figure 5.28 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour l'adsorption de RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer pour le procédé d'électrocoagulation.....	152
Figure 5.29 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer.....	153
Figure 5.30 : Spectres IRTF des boues formées dans les procédés d'EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.....	155
Figure 5.31 : (A) Spectre EDX et (B) images du MEB de la boue formée dans le procédé d'EC pour l'élimination de RB E-TL.....	156

Figure 5.32 : (A) Spectre EDX et (B) images du MEB de la boue formée dans le procédé combiné (EC + BIO) pour l'élimination de RB E-TL.....	157
Tableau 1.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes.....	8
Tableau 1.2 : Données de concentration des antibiotiques fréquemment détectés dans différentes matrices environnementales au cours de la période 2011-2021.....	14
Tableau 1.3 : Les groupements attribués aux différents radicaux des TCs.....	17
Tableau 2.1 : Comparaison entre la biomasse vivante et la biomasse inerte.....	22
Tableau 2.2 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par diverses biomasses bactériennes.....	23
Tableau 2.3 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par les champignons.....	24
Tableau 2.4 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par les algues.....	25
Tableau 2.5 : Elimination des colorants et des antibiotiques par les levures.....	26
Tableau 2.6 : Elimination des colorants et des antibiotiques par des biosorbants d'origine agro-industrielle.....	26
Tableau 2.7 : Liste des modèles cinétique de biosorption et leurs expressions	32
Tableau 2.8 : Liste des modèles d'isothermes de biosorption et leurs expressions.....	34
Tableau 2.9 : Equations utilisées dans l'analyse en dynamique.....	36
Tableau 2.10 : Liste de modèles d'adsorption continue et leurs expressions.....	37
Tableau 2.11 : Réactions aux électrodes pendant le processus d'EC.....	40
Tableau 2.12: Travaux antérieurs sur l'élimination des colorants et antibiotiques par EC.	48
Tableau 3.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.....	52
Tableau 3.2: Caractéristiques physico-chimiques de la Chlortétracycline.....	53
Tableau 3.3 : Caractéristiques physico-chimiques de Rouge Bemacid.	54
Tableau 3.4 : La composition chimique de l'eau de robinet.	58
Tableau 3.5 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent prélevé à l'entrée de la STEP de Ain Defla.	58
Tableau 3.6 : Les caractéristiques microbiologiques de l'effluent prélevé à l'entrée de la STEP de Ain Defla.	58
Tableau 3.7: Composition chimique de l'acier de type DC06EK.....	66
Tableau 3.8: Composition chimique de l'électrode en aluminium.	67
Tableau 3.9 : Composition chimique de l'acier inoxydable.	67
Tableau 4.1: Caractéristiques physiques de la pouzzolane.	70
Tableau 4.2: Analyse chimique (en % massique) de la pouzzolane.....	71
Tableau 4.3: Modélisation cinétique pour la biosorption de CTC.....	81
Tableau 4.4 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour la biosorption de CTC.....	85

Tableau 4.5 : Comparaison entre q_{\max} obtenu par notre étude et ceux de la littérature.....	86
Tableau 4.6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du CTC par la biomasse.....	88
Tableau 4.7 : Les espèces identifiées dans la biomasse microbienne.....	89
Tableau 4.8 : Modélisation cinétique pour l'adsorption de CTC sur les floccs d'hydroxydes d'aluminium.	100
Tableau 4.9 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de CTC.	101
Tableau 4.10 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du CTC par $Al(OH)_{3(s)}$	102
Tableau 4.11 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus dans les deux boues par EDX.	117
Tableau 4.12 : Consommation énergétique lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.	118
Tableau 4.13: Consommation des électrodes lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.	119
Tableau 4.14: Cout opérationnel des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.	121
Tableau 4.15 : L'énergie consommée et le cout opérationnel du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination de différents antibiotiques tel que reporté dans la littérature.....	122
Tableau 5.1: Les paramètres de la colonne à lit fixe pour l'élimination du colorant RB E-TL dans différentes conditions, les concentrations C_0 (mg/L), les débits Q (mL/min) et les hauteurs de lit H (cm).....	128
Tableau 5.2 : Paramètres de corrélation des modèles de Thomas et Bohart-Adams-pour la biosorption de RB E-TL.	130
Tableau 5.3 : Paramètres de corrélation des modèles de Yoon-Nelson et de Yan pour la biosorption de RB E-TL.....	133
Tableau 5.4: Comparaison de la capacité maximale de sorption des cellules immobilisées sur la pouzzolane granulaire dans une colonne à lit fixe avec d'autres biosorbants.....	133
Tableau 5.5 : Modélisation cinétique pour l'adsorption de RB E-TL sur les floccs d'hydroxydes de fer.	152
Tableau 5.6 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de RB E-TL.....	154
Tableau 5.7 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus dans les deux boues par EDX.	158
Tableau 5.8 : Consommation énergétique lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.	158
Tableau 5.9: Consommation des électrodes lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.	159

Tableau 5.10: Cout opérationnel des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL. 160

Tableau 5.11: L'énergie consommée et le cout opérationnel du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination différents colorants tels que reporté dans la littérature..... 161

LISTE DES SYMBOLES ET ABRÉVIATIONS

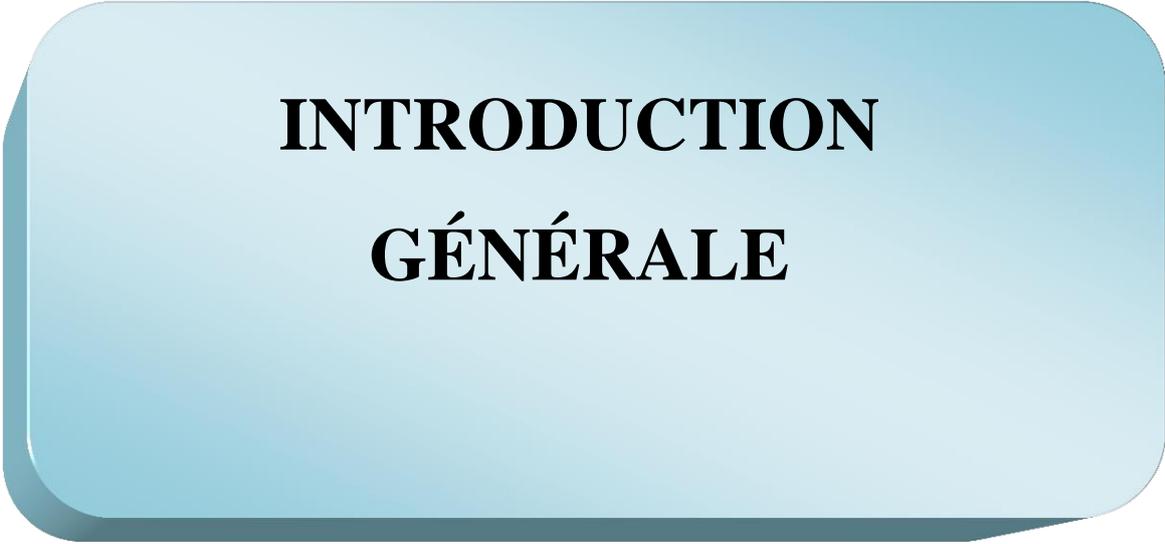
Liste des symboles

a	:	Paramètre empirique de Yan
C_0	:	La concentration initiale du soluté
C_t	:	La concentration du soluté à l'instant t
C_e	:	La concentration du soluté à l'équilibre
I	:	Intensité du courant
k_1	:	La constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre
k_2	:	La constante de vitesse de réaction de pseudo-second ordre
K_{YN}	:	Constante cinétique de Yoon-Nelson
K_{Th}	:	Constante de vitesse Thomas
K_{AB}	:	Constante du taux d'adsorption de Bohart-Adams
m	:	Quantité de biosorbant
$m_{thé}$:	La masse théorique du métal dissous
N_0	:	Concentration de saturation
pk_a	:	Constante d'acidité
P	:	Prédite
q_e	:	Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant
q_m	:	La capacité maximale de biosorption
q_0	:	Capacité d'adsorption
Q	:	Débit volumique
R	:	Taux d'élimination du polluant
R^2	:	Coefficient de corrélation
t_{EC}	:	Temps d'électrocoagulation ou le temps de l'électrolyse
T	:	Température
τ	:	Temps requis de 50 % de percée
U	:	Tension d'électrolyse
U_0	:	Vitesse d'écoulement linéaire
V	:	Volume de la solution
V_{Ag}	:	Vitesse d'agitation
Z	:	Hauteur du lit

Liste des abréviations

AMX :	Amoxicilline
ATB :	Antibiotiques
BIO :	Biosorption
BCPL:	Bromo-cresol pourpre lactose
BEA :	Bile-Escline-azide
CTC :	Chlortétracycline Chlorhydrate

CAT	:	Catalase
Cal	:	Calculée
DCI	:	Dénomination commune internationale
DC	:	Densité de Courant
EATIT	:	Entreprise Algérienne des Textiles Industriels et Techniques.
Exp	:	Expérimentale
EC	:	Electrocoagulation
EESC	:	Energie électrique spécifique consommée
EDX	:	Energie Dispersive des rayons X
FADH	:	Flavine adénine dinucléotide
IRTF	:	Infrarouge à transformée de Fourier
MEB	:	Microscopie électronique à balayage
MDA	:	Malondialdéhyde
ND	:	Non détecté ou inférieur à la limite de détection
NADH	:	Nicotinamide adénine dinucléotide réduit
NADPH	:	Nicotinamide adénine dinucléotide phosphate
NSPOL	:	<i>Neurospora sitophila</i> platanus orientalis
OCDE	:	Organisation de Coopération et de Développement Economiques
OMS	:	Organisation Mondiale de la Santé
OGA	:	Oxytetracycline-glucose-yeast extract agar
SCIBS	:	Société des Ciments BENI SAF
pH	:	Potentiel d'hydrogène
SOD	:	Superoxyde dismutase
STEP	:	Station d'épuration des eaux usées
TCs	:	Tétracyclines
VRBL	:	Violet red bile lactose
XLD	:	Xylose lysine desoxycholate



**INTRODUCTION
GÉNÉRALE**

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement rapide des activités industrielles dans le monde, a engendré une forte pression sur les réserves en eau douce de la planète. En effet, ces activités produisent des quantités significatives de déchets liquides riches en éléments toxiques qui nuisent considérablement à la qualité de l'eau.

La pollution de l'eau par les produits chimiques tel que, les métaux lourds, les colorants azoïques synthétiques, et des antibiotiques synthétiques suscite, à l'heure actuelle, une grande inquiétude à l'échelle internationale [1].

Les antibiotiques et les colorants sont considérés comme un problème environnemental émergent à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique [2, 3].

La pollution par les antibiotiques provient principalement de la consommation humaine. En effet, après ingestion, ces derniers sont excrétés inchangés ou métabolisés, dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain [4]. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage, l'aquaculture, l'agriculture et l'industrie pharmaceutique contribuent à cette contamination [5-7]. Par contre, les industries de tannages et de textiles sont responsables de la pollution du milieu récepteur par les eaux colorées. Ces rejets hydriques, très chargés en colorants synthétiques, présentent habituellement une coloration intense gênante et une haute toxicité, surtout lorsqu'ils sont directement déversés dans la nature ou dans les canalisations d'assainissement [8, 9].

Les antibiotiques sont des composés bioréfractaires peuvent se bioaccumuler dans les êtres vivants et peuvent également se dégrader en d'autres substances plus toxiques ou biologiquement actifs que le médicament lui-même [10]. Plus important encore, les résidus d'antibiotiques dans l'environnement ont le potentiel de produire des bactéries résistantes aux antibiotiques et de promouvoir des gènes de résistance aux antibiotiques, ce qui pose de graves risques pour la santé publique [11, 12]. Alors que, les eaux usées colorées affectent, la vie aquatique, l'écosystème et la qualité de l'eau à cause de leur stabilité ainsi que de leur pouvoir récalcitrant, qui les rend toxiques, cancérigènes et mutagènes, ce qui constitue une menace pour la santé humaine, même à de faibles niveaux de concentration [13]. De ce fait, il est essentiel de procéder à un traitement permettant la diminution voire

l'élimination de ces produits et de leur charge polluante avant leur rejet dans l'environnement.

La nécessité de réduire ces rejets fait appel à des techniques de traitement, comme les méthodes biologiques, l'échange d'ions, l'adsorption, l'ozonation, la filtration sur charbon actif, les procédés membranaires, les procédés d'oxydation avancés et la coagulation-floculation [14]. Certaines de ces méthodes sont efficaces, mais elles sont assez coûteuses et présentent de nombreux inconvénients et limites [15].

L'évolution des règlements en matière de rejets industriels et les considérations économiques ont donc incité les chercheurs à améliorer les procédés de dépollution existants et à développer de nouvelles méthodes pour purifier les rejets, tout en respectant les normes internationales de rejet.

Au cours des dernières années, les procédés électrochimiques commencent à attirer l'attention et à compléter les procédés traditionnels en raison de leurs avantages tels que l'efficacité élevée, la facilité de fonctionnement et la compatibilité environnementale, parmi ces procédés, l'électrocoagulation est largement mentionnée [16].

Les récentes recherches se concentrent aussi sur le développement de procédés d'adsorption, qui est un traitement fiable techniquement et rentable économiquement, en utilisant de nouveaux matériaux d'origine naturelle, biologique ou minérale qui sont souvent peu ou mal valorisés [17]. Ces adsorbants naturels, comparés aux charbons actifs, ont montré une grande efficacité pour l'élimination des polluants des effluents industriels, spécialement pour les antibiotiques et les colorants [18, 19]. Dans ce contexte, la biosorption apparaît comme une méthode alternative très intéressante aux procédés classiques, qui utilisent des micro-organismes à leur état libres ou immobilisés soient mortes ou vivantes pour le traitement des eaux [20, 21]. Parmi ces biosorbants nous citons, les bactéries, les levures, les champignons, les algues, etc., [22, 23].

L'objectif de cette étude consiste à déterminer le potentiel de traitement d'un procédé combinant la biosorption et l'électrocoagulation afin de faciliter leur mise en œuvre, tout en réduisant le temps de traitement et la consommation d'énergie.

Chaque étape du procédé combiné sera d'abord étudiée séparément, puis le couplage entre les deux sera évalué par la suite. Ce procédé est utilisé pour purifier une eau contaminée par un antibiotique le plus consommé à l'échelle mondiale, la Chlortétracycline Chlorhydrate (CTC), ainsi qu'un colorant industriel appelé Rouge Bemacid (RB E-TL).

Le manuscrit présenté dans cette thèse est subdivisé en deux parties distinctes.

La première partie est consacrée à l'étude bibliographique et contient deux chapitres :

- ❖ Le premier chapitre dresse un état de l'art des différents types de pollution de l'eau et leurs sources. Il aborde également les eaux usées provenant de médicaments et de textiles, ainsi que leur impact sur l'environnement.
- ❖ Le deuxième chapitre traite les divers procédés de traitement des effluents industriels. Il donne un aperçu général sur les procédés qui ont prouvé leur efficacité dans le traitement des eaux usées, tels que la biosorption, l'électrocoagulation et leur combinaison.

La deuxième partie porte sur l'étude expérimentale. Elle est divisée en trois chapitres :

- ❖ Le troisième chapitre est réservé à la présentation du matériel et méthodes employés, et nous décrirons spécialement les dispositifs expérimentaux ainsi que les techniques d'analyse utilisées dans ce travail.
- ❖ Le quatrième chapitre est consacré aux résultats expérimentaux et à leur interprétation concernant l'élimination de la Chlortétracycline par différents procédés : la biosorption et l'électrocoagulation en batch, en suite le procédé combiné, tout en analysant l'effet des paramètres opératoires sur la synergie résultante de la combinaison des deux procédés.
- ❖ Le cinquième chapitre présente les résultats expérimentaux obtenus concernant l'élimination du Rouge Bemacid par les trois procédés. Cette fois-ci, l'étude est étendue à un système continu pour la biosorption.

Notre étude se termine par une conclusion générale et par une ouverture vers d'autres améliorations de l'application de la biosorption et l'électrocoagulation combinée dans la technique de la dépollution des eaux. Des perspectives sont enfin exposées, avec quelques recommandations pour une amélioration du procédé combiné.

CHAPITRE 1
POLLUTION DES EAUX :
ORIGINES ET IMPACTS

CHAPITRE 1

POLLUTION DES EAUX : ORIGINES ET IMPACTS

L'eau est l'élément vital des écosystèmes, y compris des humains, car l'approvisionnement en eau potable est l'une des principales conditions préalables à une vie saine [24]. Elle est considérée comme un patrimoine commun à toute l'humanité, en effet, l'homme dépend de l'eau à la fois pour son alimentation et ses autres activités. La plupart des activités humaines qui nécessitent de l'eau produisent des eaux usées. Étant donné que la demande en eau augmente dans son ensemble, la quantité d'eaux usées produites ainsi que sa charge polluante accroissent dans le monde entier [25].

Les activités polluantes augmentent et les sources de contamination se diversifient (agriculture, industrie, urbanisation, transports, etc.), exerçant davantage de pressions sur les écosystèmes aquatiques et aggravant les problèmes de disponibilité et de qualité de l'eau de manière générale. De nombreux types d'industries telles que l'industrie manufacturière, l'imprimerie, le textile [26], les industries chimiques, électroniques et pharmaceutiques sont impliquées dans la pollution de l'eau [27]. Ils sont responsables des infiltrations de différents polluants tels que les colorants [28], les métaux lourds, les phénols [29], les pesticides [30], les insecticides et molécules pharmaceutiques [31] dans le milieu aquatique en tant que sous-produits sans traitement approprié. La présence de polluants dans les plans d'eau au-dessus des niveaux autorisés fixés par l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et les agences environnementales peut avoir des effets néfastes [27]. Ces effets peuvent nuire à la santé humaine et animale (toxicité neuronale, cancérogénicité et capacités de reproduction), etc [32]. Cela peut également entraîner une eutrophisation et une inhibition de la photosynthèse [33].

1.1. Pollution des eaux

1.1.1. Définition de la pollution

La pollution peut être définie comme l'introduction de toute substance sous forme solide, liquide, gazeuse ou énergétique (son, chaleur ou radioactivité) dans l'environnement à un rythme plus rapide qu'elle ne peut être dispersée, diluée, décomposée, recyclée ou stockée sous une forme inoffensive [24]. L'Organisation de Coopération et de Développement Economiques (OCDE) définit la pollution comme le rejet de substances et

de chaleur dans des milieux environnementaux (air, eau ou terre) dont la nature, l'emplacement ou la quantité produisent des substances indésirables.

1.1.2. Définition des eaux usées

L'utilisation des eaux engendre un nouveau produit appelé effluent ou eau usée. Les eaux usées, aussi appelées eaux résiduaires, sont des eaux qui ont subi une détérioration de leurs caractéristiques naturelles (physique, chimique ou biologique) après usage lié de façon directe ou indirecte aux activités humaines [34]. On appelle eaux usées les eaux issues des activités domestiques, agricoles et industrielles chargées en substances toxiques qui parviennent dans les canalisations d'assainissement. Celles-ci englobent également les eaux de pluies et leur charge polluante, elles engendrent au milieu récepteur toutes sortes de pollution et de nuisance [35].

Les eaux usées se divisent en deux grandes catégories : les eaux résiduaires urbaines (ERU) et les eaux résiduaires industrielles (ERI).

1.1.2.1. Les eaux résiduaires urbaines (ERU)

Les ERU regroupent les eaux ménagères, les eaux vannes et les eaux de ruissellement. La composition et les caractéristiques d'une eau résiduaire urbaine sont peu variables par rapport aux eaux usées industrielles [36].

1.1.2.2. Les eaux résiduaires industrielles (ERI)

Les ERI sont des eaux chargées de polluants, solubles ou non, provenant essentiellement de l'activité humaine. Les caractéristiques des eaux usées industrielles varient, elles dépendent à une multitude de paramètres tels que, le type de l'industrie, production, nettoyage,..., les différentes étapes du procédé industriel, l'état des appareils,... Par ailleurs, il existe des caractéristiques communes entre les effluents de la même industrie.

En termes de volume et type de polluants, les effluents industriels présentent le plus souvent une charge importante et un risque de dysfonctionnement structurel et fonctionnel des réseaux d'assainissement et des dispositifs de traitement des eaux usées. Ces risques sont d'autant plus grands que les industries sont localisées en amont du réseau d'assainissement [36].

Les principaux polluants présents dans les eaux usées d'origine industrielle sont :

- ◆ Les métaux toxiques,
- ◆ Les toxines organiques,

- ◆ Les matières colorées,
- ◆ Les huiles et graisses,
- ◆ Les sels.

1.1.3. Origine des eaux usées

Suivant l'origine des substances polluantes, on distingue quatre catégories d'eaux usées.

1.1.3.1. Les eaux usées domestiques

Les eaux usées domestiques (urbaines) comprennent des eaux grises et noires. Les eaux grises sont celles provenant, par exemple, des baignoires, douches, lavabos, éviers, machines à laver. Leur charge polluante est constituée de savons, de détergents, de graisses et aussi de phosphates issus de certaines lessives. Les eaux noires sont celles issues de toilettes et qui charrient les urines et matières fécales [34]. Leur charge polluante est constituée des substances azotées (protéines de l'urée), de phosphore organique d'origine métabolique, et des résidus de médicaments (œstrogènes, antibiotiques, etc.)

1.1.3.2. Les eaux usées industrielles

Les eaux usées industrielles proviennent principalement des activités anthropiques, qui sont de composition variable selon l'industrie. Ces dernières peuvent contenir une variété de métaux lourds (cadmium, zinc, plomb, chrome, mercure) et des composés organiques d'azote ou de phosphore, qui sont dans la plupart du temps nocifs pour l'environnement. Ces eaux peuvent avoir des propriétés majoritairement minérales (telles que la minéralurgie), des propriétés majoritairement organiques (pour les eaux usées de l'industrie agro-alimentaire, des abattoirs, des conserveries), des propriétés toxiques (pour certaines industries chimiques) ou aussi chaudes qu'une centrale électrique [37, 38].

1.1.3.3. Les eaux usées pluviales

Il s'agit ici des eaux claires collectées dans les réseaux d'assainissement. Elles constituent la cause d'une pollution importante des cours d'eau, notamment pendant les périodes orageuses. Les eaux pluviales sont chargées d'impuretés et au cours de leur trajet, elles transportent des résidus déposés sur les toits et les chaussées des villes (huiles de vidange, carburants, résidus de pneus et métaux lourds) [39].

1.1.3.4. Les eaux usées agricoles

Ces eaux usées proviennent des terres cultivées par lessivage et ruissellement. Ces eaux sont riches en éléments fertilisants (azote et phosphore) et polluants organiques (pesticides) [39].

1.2. Pollution des eaux par les colorants

L'utilisation des colorants dans la vie humaine date de l'antiquité. Ils ont été appliqués dans de nombreux domaines de notre vie. Dans le monde, environ 7×10^7 tonnes de colorant sont produites chaque année et environ 10000 colorants sont utilisés commercialement dans le monde notamment des colorants acides, basiques, réactifs, azoïques et diazoïques [40, 41]. Ceux-ci sont utilisés dans la coloration de divers matériaux tels que le papier, le plastique, les textiles, le cuir, les aliments, les médicaments et les cosmétiques [42].

1.2.1. Définition d'un colorant

Les colorants sont des composés organiques, naturels ou synthétiques, ayant la propriété de colorer de façon permanente le support sur lequel ils sont appliqués.

Ils possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores, des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes et de structures aromatiques (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Les colorants se distinguent les uns des autres par les combinaisons d'orbitales moléculaires qu'ils possèdent. La coloration est le résultat des transitions possibles entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule après absorption de rayonnement lumineux. En général, plus le groupement chromophore est apte à libérer un électron, plus la couleur sera intense [43]. Le tableau 1.1 répertorie les groupements chromophores classés par intensité décroissantes.

Un colorant doit posséder non seulement sa propre couleur, mais aussi la capacité de teindre. Cette dernière résultant d'une affinité spécifique entre le colorant et la fibre textile, pouvant être à l'origine des difficultés lors des traitements. En effet, en fonction de l'application et de l'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à divers critères incluant la résistance à l'abrasion, la stabilité des couleurs face à la lumière, la résistance à l'oxydation chimique (notamment des détergents) et aux attaques microbiennes [43].

Tableau 1.1 : principaux groupements chromophores et auxochromes [44].

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthyl amino (-NHCH ₃)
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO ₂ ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	-CO ₂ H
Azométhine (=C=NH)	-SO ₃ H
Azométhine N substitué (-CH=N-)	-OCH ₃
Polyméthine (=HC-HC=CH-CH=)	Cl, Br, I, At

1.2.2. Classification des colorants

1.2.2.1. Classification des colorants selon leurs natures

a. Colorants naturels

Les colorants naturels sont des substances qui proviennent des plantes (bois, racines, graines, fleurs et fruits), des micro-organismes et le corps des animaux. Ils se révèlent à l'état libre ou liés à des glucides ou des protéines, (garance, cochenille, indigo, pourpre) [45].

b. Colorants synthétiques

Les colorants synthétiques forment un vaste groupe de composés qui se distinguent par leur substance chimique et leurs propriétés physiques telles que la structure chromogène, la solubilité ou la stabilité dans les tissus.

1.2.2.2. Classification chimique des colorants

Cette classification s'appuie sur la structure chimique des colorants, et plus particulièrement sur la nature de leur groupement chromophore. Nous pouvons ainsi citer les colorants azoïques, anthraquinoniques, triphénylméthanes, phtalocyanine, indigoïdes, xanthènes, et nitrés et nitrosés

1.2.2.3. Classification tinctoriale

Le classement par domaine d'application intéresse les teinturiers. Cette classification nous renseigne sur la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les différentes fibres et la nature de la fixation. On distingue différentes

catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes et qui sont classées en deux familles, les colorants solubles et insolubles dans l'eau [44]. Soluble comme les colorants réactifs, acides ou anioniques, basiques ou cationiques, directs et insoluble comme colorants de cuve, dispersés, soufrés, développés ou azoïques insolubles et colorants à mordants.

1.2.3. Les colorants azoïques:

Les colorants azoïques constituent la classe la plus importante et la plus vaste de colorants commerciaux et représentent près de 65 à 75 % de tous les produits de teintures textiles [43, 46, 47].

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un ou plusieurs groupements azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. À l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées [48]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [49]. Comme élément représentatif de cette famille, nous pouvons citer le Rouge Bemacid, qui a été choisi comme polluant modèle dans notre étude. Les caractéristiques de ce composé sont détaillées dans le chapitre 3.

1.2.4. Impacts des colorants synthétiques sur l'environnement

Les industries textiles sont les plus grandes consommatrices de teintures au monde. La consommation de fibres ayant augmenté à un rythme plus rapide que la croissance démographique [40], il faut s'attendre à une augmentation accrue de la demande de colorants dans les années à venir. Pour une partie de ces colorants, approximativement dont près de 2% est rejeté pendant la production et environ 10 % lors de l'application après teinture et transformation [50, 51].

Selon la littérature, 280000 tonnes de colorants synthétiques sont gaspillées chaque année par les rejets industriels dans l'environnement en raison d'un manque d'affinité pour les surfaces à teindre lors du processus de teinture des substrats textiles [50, 52]. Les processus inefficaces de teinture des textiles entraînent la libération de 15 à 50 % des colorants azoïques qui ne sont pas liés aux fibres et aux tissus dans les eaux usées générées [53, 54]. Certaines usines de textiles rejettent directement leurs effluents industriels sans traitement préalable dans les cours d'eau, constituant une importante menace écotoxicologique sur les organismes vivants [55]. Ces composés sont connus pour leur toxicité, en raison de

leurs structures complexes et de leurs poids moléculaires élevés qui accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation [3].

Ces effluents riches en matières toxiques sont transportés sur de longues distances pendant de longues périodes, posent de graves risques pour les organismes vivants et réduisant la fertilité du sol ainsi que l'activité photosynthétique des plantes aquatiques, ce qui entraîne le développement de conditions anoxiques pour la faune et la flore aquatiques [56].

Les colorants textiles dégradent également la qualité esthétique des plans d'eau en augmentant la demande biochimique et chimique en oxygène, ce qui compromet la photosynthèse, inhibe la croissance des plantes, favorisant ainsi la toxicité, la mutagénicité et la cancérogénicité [57, 58]. Il est donc essentiel de mettre en place des mesures de contrôle et de traitement adéquates pour minimiser l'impact des colorants sur l'environnement et protéger la santé des écosystèmes aquatiques et de l'homme lui-même.

1.3. Pollution des eaux par les produits pharmaceutiques

Les médicaments jouent un rôle crucial dans le maintien de la santé et le traitement des maladies. Ils permettent de guérir les infections et d'améliorer la qualité de vie des patients, même certains principes actifs, comme le paracétamol, sont devenus d'usage courant dans notre société [59]. Les antibiotiques sont parmi les médicaments les plus couramment utilisés dans le monde, capables d'éliminer et/ou de tuer ou d'inhiber la croissance des bactéries pour combattre les infections bactériennes [60]. Les antibiotiques ont été largement utilisés pour le traitement et la prévention des maladies chez l'homme, ainsi que pour protéger la santé animale et favoriser la croissance des animaux dans les industries de l'aquaculture et de l'élevage [61, 62].

1.3.1. Définition des antibiotiques (ATB)

Les antibiotiques, aussi connus sous le nom d'anti-infectieux, antimicrobiens ou antibactériens, ce sont des composés naturels, synthétiques ou semi-synthétiques, capables de tuer ou d'inhiber la croissance ou l'activité métabolique des micro-organismes. Ces composés sont des molécules biologiquement actives ayant des activités antibactériennes, antifongiques et antiparasitaires. Ces substances montrent une toxicité sélective puisqu'elles empêchent le déroulement de certains processus vitaux des microorganismes sans être nocives pour les cellules des macro-organismes [61, 63, 64].

1.3.2. Classification des antibiotiques

La classification des antibiotiques peut se faire selon :

- L'origine : élaborée par un organisme (naturel) ou produit par synthèse (synthétique ou semi synthétique).
- Le mode d'action : impliquant une action bactéricide (tuer les bactéries) et une action bactériostatique (inhiber la croissance des cellules bactériennes).
- Le spectre d'activité : liste des espèces sur lesquelles les antibiotiques sont actifs (spectre étroit, large ou étendu).
- La nature (structure) chimique : La classification selon la nature chimique nous permet de classer les antibiotiques en familles [65]. Cette classification semble être la plus adaptée, les familles d'ATB les plus importantes sont: β -lactames, tétracyclines, macrolides, quinolones, sulfamides, céphalosporines, lincosamides, phénicolés et autres. Ce sont des molécules complexes ayant des différentes fonctions chimiques dans la même molécule. Donc, elles peuvent présenter des caractères différents : cationique, anionique, neutre ou zwitterionique selon les différentes conditions de pH.

1.3.3. Sources de contamination de l'environnement par les antibiotiques

Les résidus d'antibiotiques sont introduits dans les différents milieux de diverses manières (figure 1.1). Pour l'évaluation et la gestion des risques, il est nécessaire de connaître ces différentes voies de contamination [66]:

1.3.3.1. Sources diffuses

Ce sont les rejets via les urines et les selles des populations, ainsi que des animaux de compagnie et d'élevage (lixiviation et lessivage après épandage des lisiers et purins). En outre, les médicaments non utilisés, y compris les antibiotiques, sont souvent jetés de manière incorrecte dans les éviers, les poubelles ou les toilettes, ce qui constitue une autre source de contamination environnementale.

1.3.3.2. Sources ponctuelles

Il s'agit des rejets de l'industrie pharmaceutique, la lixiviation des décharges, les établissements de soins, les élevages industriels d'animaux et d'aquaculture, ainsi que l'épandage des boues issues des stations d'épuration sur les terres agricoles dans le cadre de leur valorisation en tant que fertilisants.

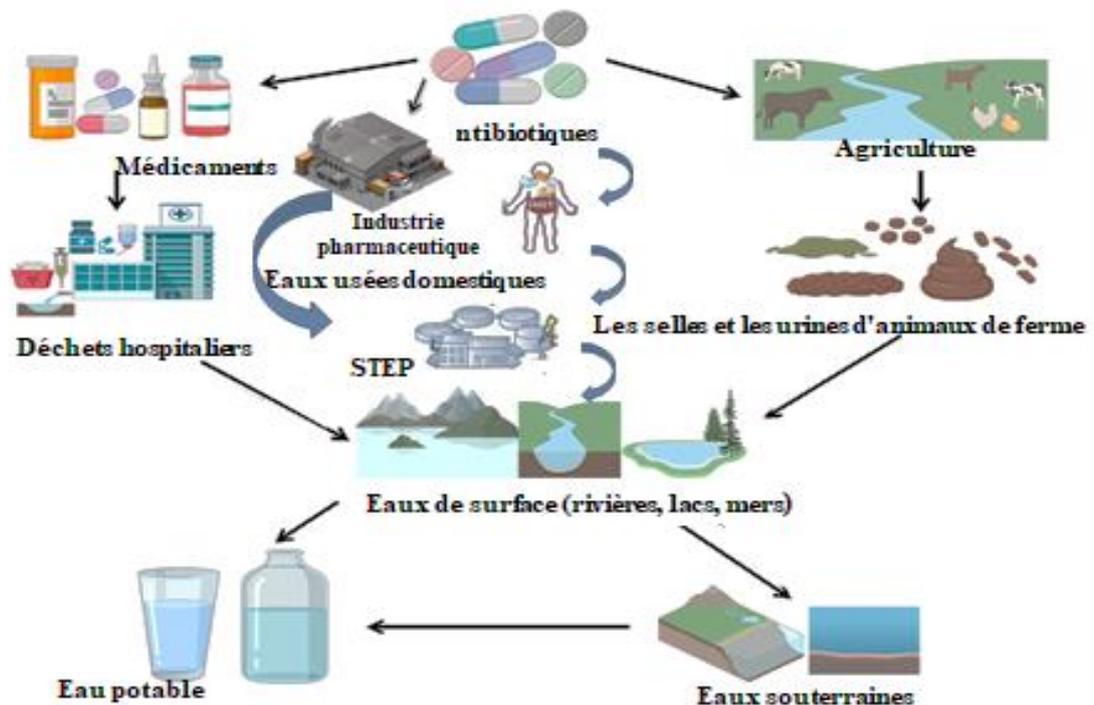


Figure 1.1 : Distribution des antibiotiques dans différents systèmes aquatique.

1.3.4. Présence d'antibiotiques dans l'environnement

Les antibiotiques, en tant que groupe de produits pharmaceutiques, sont largement utilisés chez les humains, les vétérinaires, l'aquaculture et l'agriculture. De 2000 à 2018, le taux de consommation mondiale d'antibiotiques a été estimé avec une augmentation de 46 %, En raison de la faible capacité d'absorption des antibiotiques par l'intestin des animaux et des humains, environ 30 à 90 % des antibiotiques parents étaient excrétés par les selles [67]. La majorité des antibiotiques finissent par se retrouver dans l'environnement à des concentrations qui varient du nano au milligramme par litre d'eau usée [68]. Ces dernières années, de nombreux pays comprenaient des pays asiatiques (la Chine, l'Inde et le Japon) [69-71], des pays africains (l'Afrique du Sud et le Kenya) [72, 73], des pays européens (l'Allemagne, la France et Portugal) [74-76], et les pays américains (les États-Unis, le Brésil et le Canada) [77, 78] ont été témoins de la présence d'antibiotiques dans l'environnement. Le nombre d'articles liés à la présence d'antibiotiques dans l'environnement a progressivement augmenté au cours de la période 2011-2020. Ces résultats indiquent que la présence d'antibiotiques dans l'environnement est devenue un problème mondial.

Des résidus d'antibiotiques ont également été détectés dans les tissus de végétaux, Boxall et al [79] ont montré que le florfenicol, le lévamisole et le triméthoprime étaient absorbés par les laitues, tandis que le diazinon, l'enrofloxacin, le florfenicol et le triméthoprime étaient détectés dans les racines de carottes.

Des données récentes (2011-2021) sur les concentrations des principaux résidus d'antibiotiques dans différents compartiments environnementaux à travers le monde sont fournies dans le tableau 1.2.

1.3.5. Toxicité et effets des antibiotiques sur l'environnement et la santé

La problématique de la contamination des milieux naturels par les antibiotiques n'est pas seulement liée à la présence de la molécule mère, mais aussi à la formation des métabolites dans les organismes ou lors de sa dégradation. Par ailleurs, la toxicité de ces composées de dégradation peut parfois être du même ordre ou plus élevée que celle du composé parent [80, 81]. L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes sur l'être humain et les organismes vivants de façon directe et indirecte que ce soit dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même aux faibles concentrations auxquelles ils sont détectés.

Tableau 1.2 : Données de concentration des antibiotiques fréquemment détectés dans différentes matrices environnementales au cours de la période 2011-2021 [65].

Antibiotiques		Milieu aquatique (ng/L)					Matrices solides (ng/g de matière sèche)		Emplacement
		Influent des STEP	Effluent des STEP	Eaux de surface	Eau souterraine	Eau de mer	Sédiments	Les boues d'épuration	
β-Lactamines	Amoxicilline	2935 à 6516	ND-1129						Singapour
		200 à 4600	900 à 1600	ND-300			ND-43,8		Kenyan
		3 – 470	ND – 350					ND - 100	Suède
				32,3-2910	ND – 28,9				
	Azithromycine	1537 à 2951	367,3-980						Singapour
			221 - 2819			ND – 0,82		Portugal	
Fluoroquinolones	Ciprofloxacin	ND-3000	300 à 2600	ND-1300			ND-47,4		Kenyan
				ND-346		ND-66			Chine du Nord
	Ofloxacin	30,3 à 1010	47,4-179					1500 à 5800	Chine du Sud
Tétracyclines	Tétracycline	40,1-316	7,73-35,1					353-1 650	Chine du Sud
				ND-122	ND-38,9				Chine centrale
	Chlortétracycline	7,46-35,7	ND					34,6-455	Chine du Sud
		2333 à 15911	1472 à 1986						Singapour
				12,3-109	0,71-59,6				Chine centrale
			ND-0,95				ND-0,95		Fleuve Yangtze (Chine)
Oxytétracycline	79,1-560	10,8-17,6					417-1 680	Chine du Sud	
Doxycycline	ND-2700	400 à 1500	ND-700			ND-32.2		Kenyan	
Sulfonamides	Sulfaméthazine	12,8-131	7.3–23.3					ND-3.83	Chine du Sud

1.3.5.1. Toxicité pour les organismes aquatiques

Les antibiotiques peuvent avoir un impact sur la croissance, la capacité photosynthétique et les systèmes antioxydants des cyanobactéries et des algues, et leur toxicité est liée à leur classe, à leur dose d'exposition et à leur durée. Il a été constaté que le CTM (Cotrimoxazole) et son métabolite 14-hydroxy(R)-CTM présentaient une toxicité aiguë pour la cyanobactérie (*Anabaena flos-aquae*) [82].

Les antibiotiques peuvent également induire des changements physiologiques chez les poissons et avoir des effets toxiques sur leur reproduction [65].

1.3.5.2. Toxicité pour les organismes terrestres

Les antibiotiques pénètrent dans les plantes terrestres via l'épandage de fumier ou l'irrigation par des eaux usées, ces deux phénomènes pouvant présenter un risque pour la croissance des plantes. Les concentrations de TC et d'AMX accumulées dans les plantes variaient respectivement de 4,4 à 36,8 ng/g et de 13,7 à 45,2 ng/g (poids frais), lorsque les plantes (c'est-à-dire la carotte et la laitue) étaient exposées à différentes concentrations (0,1 à 15 mg/ L) des antibiotiques [83]. Des études ont démontré que les antibiotiques peuvent avoir des effets toxiques sur les plantes agricoles (avoine douce, riz, maïs, soja, etc.), en raison de leur potentiel de bioaccumulation. Les effets nocifs comprennent l'inhibition de la germination des graines et de l'élongation des racines, des modifications de la teneur en MDA et des activités enzymatiques antioxydantes (par exemple, SOD, CAT et peroxydase), une fréquence accrue d'aberrations chromosomiques (changements anormaux dans la structure ou le nombre de chromosomes d'une cellule) et une réduction du rendement [65].

1.3.5.3. Effets sur l'être humain

Les effets des antibiotiques sur la santé humaine ont été rapportés dans la littérature médicale. Certains antibiotiques, tels que les bêta-lactamines comme la pénicilline G ou la méthicilline, peuvent provoquer des réactions allergiques chez certaines personnes. D'autres antibiotiques, comme la gentamicine, peuvent avoir des effets néphrotoxiques, c'est-à-dire qu'ils peuvent endommager les reins. Les quinolones, quant à elles, peuvent causer une sensibilité accrue au soleil et provoquer de l'urticaire chez certaines personnes. Les tétracyclines peuvent entraîner l'apparition de taches jaunes sur les dents en affectant la minéralisation osseuse et dentaire par chélation du calcium chez les enfants. De plus, en raison de leur activité antimicrobienne, les antibiotiques peuvent perturber l'équilibre de la flore intestinale, pouvant entraîner des anomalies congénitales, des effets mutagènes et un dysfonctionnement de la moelle osseuse [84].

1.3.5.4. Gènes de résistance aux antibiotiques

La surconsommation des antibiotiques et leurs mauvais usages favorisent l'émergence des bactéries antibiorésistantes [85]. Les gènes de résistance aux antibiotiques sont des segments d'ADN présents dans les bactéries, les rendant capables de survivre et de se multiplier même en présence d'antibiotiques qui normalement inhiberaient leur croissance ou les tueraient.

Les bactéries résistantes aux antibiotiques (BR) sont abondantes dans les selles humaines et animales. Après leur excrétion, ces bactéries pénètrent dans l'environnement, transférant leurs gènes aux microbes indigènes de l'environnement [86]. Dans l'ensemble, les environnements contaminés aux antibiotiques peuvent favoriser le développement et la diffusion de la résistance aux antibiotiques. Divers BR ont été détectés dans l'eau potable et les légumes prêts à consommer, ce qui constitue une voie potentielle de leur transfert chez l'homme via l'eau et la chaîne alimentaire [65]. Les bactéries résistantes provoquent chez l'homme ou l'animal des infections plus difficiles à traiter que celles dues à des bactéries non résistantes. Les BR les plus inquiétantes sont les entérobactéries multi résistantes, comme *Escherichia coli* et *Klebsiella pneumoniae*, ce sont des bactéries du tube digestif responsables d'un très grand nombre d'infections [59].

1.3.6. L'antibiotique étudié : antibiotique de la famille des tétracyclines « Chlortétracycline chlorhydrate »

1.3.6.1. Généralité sur Les tétracyclines

Les tétracyclines sont composés d'un noyau à 4 cycles hexagonaux, d'où leur nom, avec 4 sites de substitution conduisant aux différents dérivés de la série (figure 1.2). Les radicaux R_1 , R_2 et R_3 diffèrent d'une forme à une autre, les groupements qui leurs correspondent sont regroupés dans le tableau 1.3.

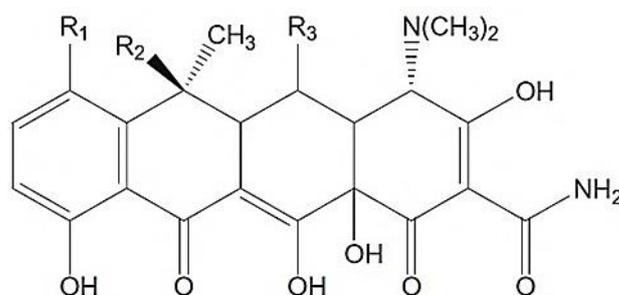


Figure 1.2. La structure générale des tétracyclines [87].

Tableau 1.3 : Les groupements attribués aux différents radicaux des TCs [87].

	R ₁	R ₂	R ₃
Tétracycline (TC)	H	OH	H
Chlortétracycline (CTC)	Cl	OH	H
Oxytétracycline (OTC)	H	OH	OH
Doxycycline(DC)	H	H	OH

Les tétracyclines (TCs) sont des agents bactériostatiques à large spectre et les plus populaires en raison de leur excellente activité antimicrobienne, de leur haute qualité et de leur faible coût [88, 89]. On distingue des cyclines naturelles tels les Chlortétracyclines et les Tétracyclines, et les cyclines semi-synthétiques comme : Oxytétracycline, Doxycycline [90].

La chlortétracycline est le premier antibiotique découvert par Benjamin Duggar en 1948, et elle s'appelait Auréomycines en raison de sa couleur jaune [91].

1.3.6.2. Utilisation des tétracyclines (TCs)

Depuis les années 1950, les TCs ont été largement utilisés pour traiter les infections causées par des bactéries Gram-positives, des bactéries Gram-négatives, des chlamydias, des mycoplasmes, des rickettsies et des parasites protozoaires. Ils sont également utilisés dans les élevages de volailles et de poissons pour contrôler les maladies, améliorer l'efficacité alimentaire et augmenter le taux de croissance du bétail [89]. Les tétracyclines ont été aussi utilisées pour traiter un certain nombre d'infections bactériennes telles que l'anthrax, la pneumonie communautaire, la maladie de Lyme, le choléra, la syphilis, etc [91]. En microbiologie, les tétracyclines ont été utilisées pour contrôler la contamination par les mycoplasmes dans les cultures tissulaires. Les tétracyclines sont également connues pour posséder des propriétés non antibiotiques telles que l'inhibition de l'inflammation, la protéolyse, l'angiogenèse, l'apoptose, la chélation des ions métalliques, le métabolisme osseux, l'activité anticancéreuse, etc. Elles sont également connues pour réguler l'expression des gènes [92] ;

1.3.6.3. Effets indésirables des tétracyclines

Les TCs peuvent provoquer une décoloration des dents, une irritation cutanée, une hépatotoxicité, une immunosuppression (en altérant les lymphocytes), une acidose, etc. Les enfants sont particulièrement vulnérables à ces effets. Les TC sont appelés matériaux dénaturés. Ils peuvent traverser le placenta d'une femme enceinte et affecter le bébé. Les TCs

peuvent également affecter la photosynthèse des plantes et modifier la composition génétique de la microflore du sol [91]. De plus, les tétracyclines constituent une menace pour l'eau potable et l'eau d'irrigation et perturbent la flore microbienne de l'intestin humain. Ces effets néfastes soulèvent de sérieuses inquiétudes quant à la contamination par les TCs et présentent un problème de santé publique émergent [93].

1.3.6.4. Devenir des antibiotiques tétracyclines dans l'environnement

La raison la plus courante de la pollution par les tétracyclines est sa stabilité et son faible métabolisme dans les organismes humains et animaux. Comme l'ont indiqué Xu et al. [94], les antibiotiques tétracyclines ne peuvent pas être entièrement absorbés et métabolisés dans l'organisme, par conséquent, environ 75 % de l'antibiotique est excrété sous sa forme parentérale. La surconsommation de cet antibiotique en thérapie humaine et animale et son utilisation en agriculture comme stimulateur de croissance font partie des principales causes de pollution par les tétracyclines dans le milieu aquatique. Des résidus de tétracyclines ont récemment été découverts dans un large éventail de contextes, notamment le sol, les eaux de surface, les environnements marins, les sédiments et même des échantillons de biote [93]. La chlortétracycline (CTC) a été détecté dans les eaux de surface (122,3 ng/L) et les eaux souterraines (86,6 ng/L) [95]. Les résidus de niveaux élevés de CTC peuvent avoir des effets néfastes potentiels sur les écosystèmes et la santé humaine. Par conséquent, il est impératif de prendre des mesures urgentes pour éliminer la CTC de l'eau.

CHAPITRE 2
PROCÉDÉS DE
TRAITEMENT DES EAUX
USÉES

CHAPITRE 2

PROCÉDÉS DE TRAITEMENT DES EAUX USÉES

Le diversement des eaux usées chargées en substances polluantes dans l'environnement, sans traitement adéquat, est un motif de préoccupation croissante compte tenu des effets indésirables qu'elles peuvent avoir sur la santé humaine, la productivité économique, la flore et la faune. Ces rejets augmentent du fait de l'industrialisation et l'élévation du niveau de vie de la population. Mais les capacités d'autoépuration sont jugées dépassées; ce qui pousse les chercheurs à développer des nouvelles techniques pour épurer ces effluents [96].

La plupart des stations d'épuration traditionnelles ne sont pas conçues pour traiter les eaux usées contenant des antibiotiques et/ou des colorants [97], Par exemple, les efficacités d'élimination des sulfamides et des tétracyclines n'étaient respectivement que de 19,6 % et 14,3 % [98]. Cependant, il est nécessaire de trouver des solutions pratiques et économiques pour réduire la quantité quotidienne de ces composés organiques rejetés dans la nature. L'objectif du traitement est de réduire au minimum la présence des polluants dans les effluents liquides, voire d'atteindre des concentrations très faibles. Le choix de la technique de traitement dépend de la concentration des polluants dans l'effluent et du coût du procédé.

2.1. Technologies d'élimination des antibiotiques et des colorants des eaux usées

Le traitement des rejets textiles et pharmaceutiques comprend une série d'étapes de traitement qui permettent d'éliminer différents polluants de manière successive. La première étape consiste à éliminer les polluants insolubles tels que les déchets plastiques et les caillots, en utilisant des opérations de dégrillage et de dessablage pour assurer une séparation solide-liquide. Les techniques de dépollution, généralement utilisées en deuxième étape, peuvent être classées en trois catégories différentes comme il est montré dans la figure 2.1 [99, 100].

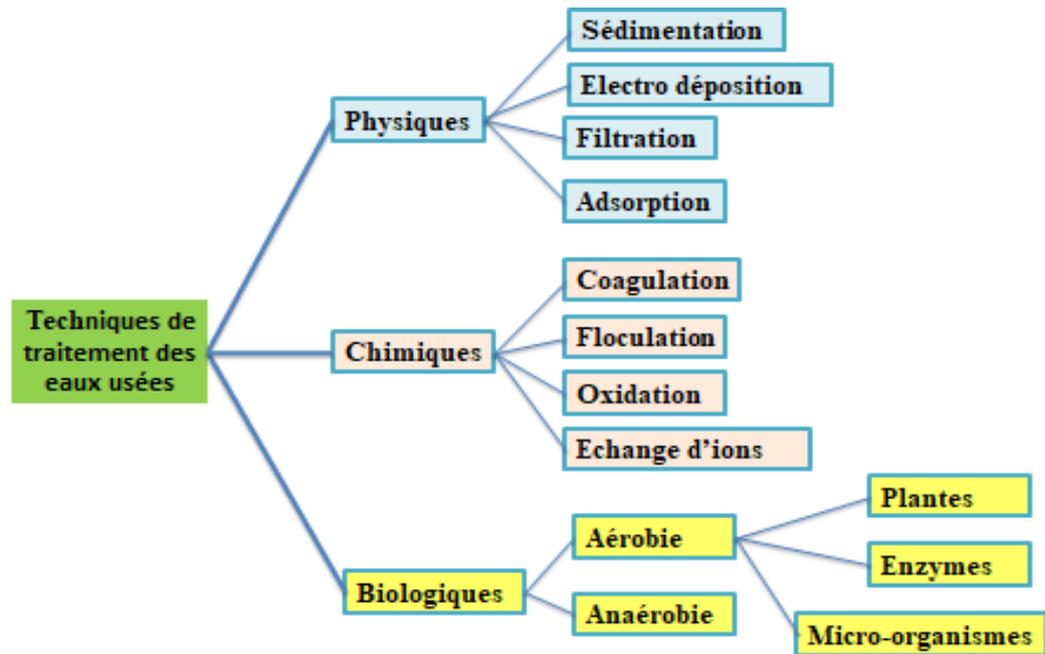


Figure 2.1: Les techniques les plus utilisées en traitement des eaux usées [100].

2.2. La biosorption

Les méthodes conventionnelles de traitement des eaux usées présentent certaines limites, telles que la faible élimination des polluants organiques réfractaires, la nécessité de grandes surfaces d'installation et les coûts élevés de mise en œuvre et d'exploitation [101]. Afin de répondre à la demande actuelle sans impact négatif sur l'environnement, il est crucial de fournir des solutions à long terme basées sur les conditions technologiques, économiques et environnementales de manière durable, tout en évitant le rejet direct de produits pharmaceutiques et textiles dans les sources d'eau [102, 103]. La biosorption est une excellente alternative aux méthodes conventionnelles pour éliminer ces polluants.

2.2.1. Définition de la biosorption

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques (microorganismes, végétaux, déchet biologiques,...) pour la fixation des polluants par adsorption [104]. La biosorption est un procédé simple, rapide, sélectif, efficace et respectueux de l'environnement [105, 106]. C'est une technique qui ne nécessite pas un coût d'investissement élevé, en plus de cela le matériau biologique peut être obtenu à partir des déchets agricoles, industriels, ou bien disponible comme ressource naturelle inépuisable, micro-organismes dans notre cas [107].

2.2.2. Les biosorbants

Les biosorbants peuvent être définis comme tout matériau biologique ayant la capacité d'adsorption pour une variété de substances sorbées [108]. Un large éventail de matériaux biologiques a été utilisé en tant que biosorbants, tels que des biomasses d'algues, des champignons, des bactéries, etc [109]. Outre la biomasse issue de micro-organismes, un grand nombre de matériaux ont été évalués comme biosorbants pour éliminer différents polluants, parmi les plus récents figurent : les déchets agro-industriels [110], les boues [111], les polysaccharides [112], matériaux d'origine végétale [113] et biopolymères [114]. Généralement, la biomasse sélectionnée pour le processus de biosorption devrait être riche en ligands organiques ou en groupes fonctionnels [115]. Un biosorbant idéal devrait être facilement disponible, non toxique, posséder une capacité élevée d'adsorption, son adaptabilité aux systèmes discontinus et continus, être utilisable à grande échelle et réutilisable [116, 117]. L'utilisation de matériaux biologiques comme adsorbants présente une alternative importante, cette biomasse peut être vivante ou morte (inerte). Dans le cas de la biomasse morte, les polluants se lient passivement (indépendants du métabolisme) par des mécanismes ioniques, chimiques ou physiques; cependant, avec la biomasse vivante, le processus est plus complexe car l'activité métabolique de cette biomasse s'ajoute aux mécanismes passifs [106]. Le tableau 2.1 représente les avantages et les inconvénients de chaque biomasse. Le biosorbant peut être classé en deux catégories : le biosorbant vivant et le biosorbant non vivant.

Tableau 2.1 : Comparaison entre la biomasse vivante et la biomasse inerte [106].

Biomasses	Avantages	Inconvénients
Vivante	<ul style="list-style-type: none"> - Les cellules sont métaboliquement actives, de sorte que les polluants peuvent être incorporés à l'intérieur des cellules, augmentant ainsi l'efficacité du processus car la bioaccumulation contribue au processus de biosorption. - La biomasse vivante est plus facile à séparer d'un système réactionnel. 	<ul style="list-style-type: none"> - Il est nécessaire de disposer de systèmes de culture, d'un approvisionnement en nutriments et d'une méthode de récolte de cellules, ce qui rend le processus plus coûteux.
Morte	<ul style="list-style-type: none"> - Non toxique et aucun entretien n'est requis. - Cette biomasse peut être stockée pendant de longues périodes sans perte d'efficacité, la régénération est plus réalisable. 	<ul style="list-style-type: none"> - Peut avoir des coûts supplémentaires, puisque, dans certains cas, ce type de biomasse est chimiquement modifié, carbonisé ou broyé pour la rendre plus efficace, ce qui ne s'applique pas à la biomasse vivante.

2.2.2.1. Biosorbants vivants

a. Bactéries

Les bactéries sont des micro-organismes vivants unicellulaires procaryotes ayant une variété de morphologies et capables de supporter différentes conditions environnementales. La cellule d'une bactérie contient divers organites tels que la paroi cellulaire, la capsule, la membrane cellulaire et la couche de slime, qui participent au processus de biosorption. Ces organites contiennent également différents groupes fonctionnels tels que les groupes amino, carboxyle, phosphate et sulfate, qui sont responsables de l'absorption des polluants. En tant qu'organismes microscopiques, les bactéries ont également été largement explorées pour leur potentiel d'application en tant qu'adsorbants peu coûteux pour le traitement des eaux usées contenant des colorants et des antibiotiques. Le tableau 2.2 résume quelques travaux de recherche ayant traité des effluents chargés en colorants ou en antibiotiques par diverses biomasses bactériennes.

Tableau 2.2 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par diverses biomasses bactériennes.

Type de bactérie	Colorants ou antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%)	Références
<i>Bacillus cohnii</i> RAPT1	Rouge réactif-120	$C_0 = 200 \text{ mg/L}$, $T = 35 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 8$, $t = 4 \text{ h}$.	100	[118]
<i>Morganella sp.</i> HK-1	Noir réactif-B	$C_0 = 10 \text{ g/L}$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 7$, $t=24 \text{ h}$.	97	[119]
Consortium bactérien	Céphalexine	$C_0 = 0,4 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 4-6$, $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$.	94,73	[120]
Les <i>Firmicutes</i> , les <i>Protéobactéries</i> et les <i>Bacteroidetes</i>	Chlortétracycline	$C = 100 \text{ } \mu\text{g/L}$, $t = 4 \text{ semaines}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.	84,9	[121]
<i>Stenotrophomonas maltophilia</i> DT1	Tétracycline	$C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 9$, $T=30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t=7 \text{ jours}$.	91,08	[10]

b. Champignons

Les champignons sont omniprésents dans la nature. Ils ont été utilisés en tant que biosorbants alternatifs à faible coût, facilement applicable pour l'élimination des colorants de l'environnement aquatique par de nombreux groupes de recherche [9, 109]. Les champignons sont reconnus pour leur capacité à s'adapter à des contraintes environnementales sévères [9]. Les composants de la paroi cellulaire des champignons tels que la chitine, les mannanes et les glucanes possèdent divers groupes fonctionnels tels que les carboxyles, les phosphates, les acides uraniques, les protéines, etc., qui sont responsables de la biosorption des polluants [122]. Le tableau 2.3 résume les différents travaux sur le traitement des effluents par les différents champignons.

Tableau 2.3 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par les champignons.

Champignons	Colorants antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%) / Q _e (mg/g)	Références
<i>Lentinus concinnus</i>	Jaune réactive 86 (RY-86)	C = 200 mg/L, pH = 5, t = 2 h.	R = 97,6 Q _e = 190,2	[123]
<i>Pleurotus eryngii</i>	Noir réactif 5	C = 10 mg/L, pH = 3, T = 40 °C, v _{Ag} = 120 trs/min, t = 72 h.	R= 93.56	[124]
<i>Penicillium janthinellum</i>	Noir Amino 10 Noir Eriochrome T	C = 0,034 mM, pH = 5-6, T = 28 °C, t = 6 h,	R = 91,3 Q _e =344,83	[125]
<i>Leptosphaerulina sp.</i>	Oxacilline	C= 16 µg/L , pH = 5,6, T = 28 °C, t = 6 jours.	R= 100	[126]
<i>Trametes versicolor</i>	Azithromycin	C= 4,31 µg/L , pH = 4,5 , T = 25 °C, v _{Ag} = 135 trs/min t = 8 jours.	R= 100	[127]

c. Algues

Les algues sont sélectionnées comme de bons matériaux biosorbants en raison de leur grande taille, de leur capacité d'absorption élevée, de l'absence de production de substances toxiques et sont facilement disponibles en grandes quantités [128, 129]. Selon leur évolution, les algues sont classées en microalgues (algues vertes), macroalgues (algues brunes) et algues rouges [108]. La différence fondamentale entre les algues réside dans la structure de la paroi cellulaire de la cellule algale, qui est un site majeur pour la biosorption. La paroi cellulaire des algues est composée de cellulose, d'acide alginique, de polymères et de polysaccharides qui contiennent essentiellement des groupes sulfhydryle, hydroxyle, phosphate, sulfate, imidazole, amine et carboxyle [129]. Différentes espèces d'algues, les colorants et les antibiotiques adsorbés, les conditions optimales obtenues et la capacité d'adsorption maximale sont présentées dans le tableau 2.4.

Tableau 2.4 : Traitement des effluents chargés en antibiotiques ou en colorants par les algues.

Algues	Colorants antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%) / Q_e (mg/g)	Références
<i>Phormidium animale</i>	Rouge acide p-2BX	C = 91.71 mg/L, pH = 2, t = 24 h	R = 99,7 Q_e = 100	[130]
<i>Oscillatoria curviceps</i>	CI Noir Acide 1	C = 500 mg/L, pH = 7, v_{Ag} = 100 trs/min, T = 4 °C, t = 8 jours.	R = 80 Q_e =60	[131]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Bleu de methylene	C = 100 mg/L, t = 72 h.	R = 83,04 Q_e = 275	[132]
<i>Scenedesmus obliquus</i>	Lévofloxacine	C = 1 mg/L, T = 27 °C, t = 11 jours, v_{Ag} = 150 trs/min	R = 93.4	[133]
<i>Chlorella vulgaris</i>	Amoxicilline	C = 10-150 mg/L, pH = 7, T = 25 °C, t =12 h.	R > 99	[134]

d. Levures

La levure est un organisme unicellulaire, qui a de nombreuses applications favorables dans le traitement des solutions contenant des colorants en raison de sa grande capacité à adsorber et à accumuler les polluants, sa croissance rapide, sa décoloration plus rapide que les champignons filamenteux et la capacité à survivre à des environnements défavorables. La surface de la levure est constituée de plusieurs groupes fonctionnels, notamment l'hydroxyde de carboxyle, le polymère, l' amino et le phosphate, etc. Différentes espèces de levures susceptibles d'éliminer différents types de colorants et antibiotiques sont résumées dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5 : Elimination des colorants et des antibiotiques par les levures.

Levures	Colorants antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%) / Q _e (mg/g)	Références
<i>Candida tropicalis</i>	Violet basique 3	C = 10 mg/L, pH = 3-7, v _{Ag} = 120 trs/min, T= 28 °C, t = 2 jours.	R = 85.3 Q _e = 145	[135]
<i>Candida utilis</i>	Remazol Turquoise	C = 50 mg/L, v _{Ag} = 150 trs/min, T= 25 °C, t = 10 jours.	R = 82 Q _e = 168	[136]
<i>Candida sp.</i> SMN04	cefotaxime	C = 200 mg/L, pH =6, v _{Ag} = 120 trs/min, T= 30 °C, t = 6 jours.	R = 61	[137]
<i>Candida sp.</i> SMN04	cefoperazone	C = 150 mg/L, pH = 6, v _{Ag} = 120 trs/min, T= 30°C, t = 6 jours	R = 64	[137]

2.2.2.2. Biosorbants non vivants

a) Biosorbants d'origine agro-industrielle

Cette catégorie de biosorbants regroupe des matériaux d'origine végétale issus du secteur agricole ou de l'industrie alimentaire. Ces matériaux sont riches en tanins, ce qui leur confère une capacité élevée à retenir les polluants grâce à leurs groupements polyhydroxy-polyphénol. Leur capacité d'adsorption est généralement attribuée aux polymères qui les composent, tels que la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [138]. Le tableau 2.6 résume l'utilisation des différents biosorbant pour l'élimination des colorants et des antibiotiques.

Tableau 2.6 : Elimination des colorants et des antibiotiques par des Biosorbants d'origine agro-industrielle.

Biosobants	Colorants antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%) / Q _e (mg/g)	Références
Les pelures de pommes de terre	Bleu Cibacron P3R	C = 30 mg/L, pH = 2,2, v _{Ag} = 180 trs/min, T= 25 °C, t = 180 min.	R = 94 Q _e = 270,3	[139]
Le son de blé	Bleu de méthylène	C = 40 mg/L, pH = 10, v _{Ag} = 200 trs/min, T= 25 °C, t = 24 h.	R = 97,38 Q _e = 12,98	[140]
feuilles d'amandier	Dicloxacilline	C = 20 mg/L, pH = 10, T= 10 °C, t = 24 h.	R = 86.93 Q _e = 71,94	[141]
Le palmier dattier	Ciprofloxacine	C = 100 mg/L, pH = 6, T= 25 °C, t = 48 h.	Q _e = 133,3	[142]

b) Biopolymères

L'alginate est le biopolymère le plus courant et important dans le domaine de la biotechnologie. La forme polymérique de l'alginate (l'alginate de calcium ou de sodium) a montré une capacité plus élevée à éliminer les colorants et les antibiotiques [143-145]. Un autre biopolymère est la chitine, composée de chitosane. En raison de son faible coût et de l'existence de groupements aminés libres qui lui confèrent une plus grande capacité de biosorption, le chitosane est largement utilisé dans le traitement des eaux usées contaminées par les colorants et les antibiotiques [146-148].

2.2.3. Immobilisation de la biomasse et biofilm

2.2.3.1. Immobilisation de la biomasse

Plusieurs micro-organismes ont démontré des capacités de sorption élevées par rapport aux sorbants conventionnels. Cependant, leur utilisation est limitée en raison de leur faible stabilité, de leur courte durée de vie et de leur difficulté à être séparés et récupérés, ce qui peut être résolu par l'immobilisation [149, 150].

L'immobilisation microbienne est l'attachement ou l'emprisonnement de cellules microbiennes à l'aide de matériaux de support [151]. L'utilisation de divers supports pour l'immobilisation améliore les caractéristiques des micro-organismes, notamment leur stabilité, leur résistance thermique, leur facilité de manipulation et leur capacité à être séparés facilement du milieu liquide.

Les techniques d'immobilisation couramment utilisées comprennent l'adsorption, la liaison covalente, le piégeage et l'encapsulation [151] comme le montre la figure 2.2.

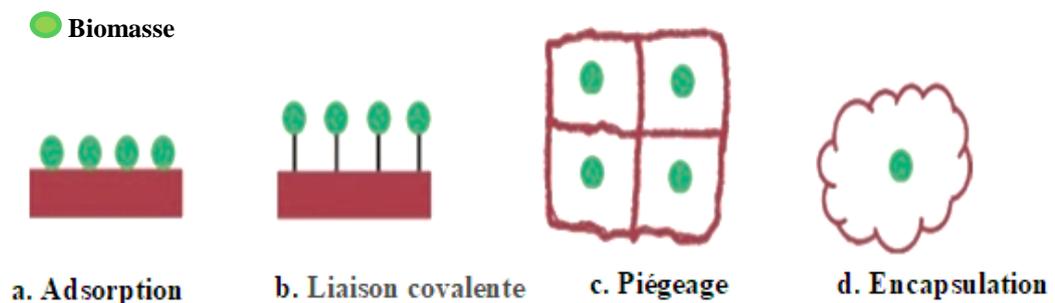


Figure 2.2 : Différentes méthodes d'immobilisation.

(a) adsorption, (b) liaison covalente, (c) piégeage, (d) encapsulation.

L'adsorption et le piégeage sont des méthodes d'immobilisation physique, l'encapsulation (la réticulation) et la liaison covalente sont des méthodes d'immobilisation chimique [152], et la méthode du biofilm est la méthode d'immobilisation physico-chimique.

a. Adsorption

L'adsorption peut être définie comme l'immobilisation d'enzymes ou de micro-organismes par leur interaction physique avec la surface des matériaux de support. Il n'est pas nécessaire d'ajouter des additifs chimiques. Elle est peu coûteuse et respectueuse de l'environnement. L'adsorption est réalisée complètement par la formation de liaisons faibles (forces hydrogène, ioniques, forces de van der Waals, etc.), sans modifier la structure naturelle de la biomasse, comme le montre la figure 2.2 [150, 151].

b. Liaison covalente

Elle est basée sur la formation de liaisons entre les groupes chimiques à la surface du support et les groupes nucléophiles sur le matériau de la biomasse [150]. Lors de l'utilisation d'une liaison covalente pour immobiliser des micro-organismes, les cellules sont exposées à des produits chimiques qui peuvent facilement endommager les cellules et réduire l'activité métabolique des micro-organismes. Par conséquent, la liaison covalente est plus appropriée pour immobiliser les cellules inactives [152].

c. Piégeage dans une matrice poreuse

Le piégeage est l'une des méthodes les plus couramment utilisées pour le traitement des polluants. Cela implique d'immobiliser les matériaux de biomasse dans un support pour former de petites particules, empêchant les fuites et réduisant l'effet des environnements externes défavorables sur les matériaux de biomasse. On constate que les microbes qui restent près de la surface ont une activité et des processus métaboliques plus élevés, tandis que les autres microbes ont une activité plus faible [151], car la méthode de piégeage limite l'efficacité du transfert de masse entre les matériaux de biomasse et l'environnement externe, ce qui peut affecter l'activité de la biomasse, elle est particulièrement adaptée aux systèmes réactionnels comportant de petits substrats moléculaires.

d. Encapsulation

Cette méthode est assez similaire à la méthode de piégeage. Dans cette méthode, les particules sont isolées de l'environnement extérieur. Le principal avantage est la protection des cellules contre des conditions toxiques ou extrêmes. Cette technique est peu coûteuse

et rapide. En plus de ses avantages, il existe également certaines limitations qui entravent l'application à grande échelle de cette technique. Parmi les principales limitations, on trouve les risques de dommages au matériau d'encapsulation. En raison de ces limitations, cette méthode n'est pas largement utilisée pour la bioremédiation des eaux usées.

2.2.3.2. Biofilm

Un biofilm est une communauté microbienne organisée et attachée à une surface. Il est formé par l'accumulation de micro-organismes, tels que des bactéries, des champignons et des algues, qui sécrètent des substances polymériques extracellulaires pour former une matrice protectrice. Cette matrice adhère aux surfaces et permet aux micro-organismes de se fixer de manière stable, formant ainsi une structure tridimensionnelle complexe [153]. Le biofilm protège les microbes des conditions environnementales stressantes, de l'action toxique des produits chimiques et des substances antimicrobiennes. La population de cellules microbiennes dans le biofilm varie de 10^8 à 10^{11} par gramme de poids humide [154].

La formation de biofilm se déroule en cinq étapes [155]:

- ✓ Après un conditionnement rapide de la surface, les bactéries se déplacent dans le milieu liquide en utilisant la force du flux, la gravité et/ou les mouvements de leurs flagelles. Lorsqu'elles se rapprochent d'une surface, des forces d'attraction physico-chimiques entrent en jeu, ce qui entraîne une interaction réversible avec la surface.
- ✓ Par la suite, à mesure que les cellules se multiplient, le nombre de bactéries liées à la surface augmente et l'adhésion devient irréversible.
- ✓ Cette transition vers une adhésion irréversible est caractérisée par la synthèse de structures à la surface des bactéries, ce qui entraîne des changements significatifs dans le profil d'expression génétique. Les bactéries forment alors des agrégats à la surface et produisent des polysaccharides extracellulaires (Les exopolysaccharides contiennent des glucanes, des fructanes et de la cellulose dérivés du saccharose. Ils sont soit polyanioniques, soit polycationiques). La troisième étape est aussi caractérisée par la formation de microcolonies composées à la fois des bactéries initiales qui se divisent et de bactéries qui s'attachent sur le biofilm en formation.
- ✓ Enfin le stade de maturation correspond au développement des microcolonies et à la structuration du biofilm : les microcolonies se développent en piliers d'épaisseur variable au sein desquels les cellules sont englobées dans la matrice extracellulaire.

Les espaces séparant les microcolonies deviennent les canaux du biofilm à l'intérieur desquels les fluides nutritifs peuvent circuler.

- ✓ Certaines bactéries peuvent se détacher du biofilm mature et rentrer dans la phase de dissémination. Cette dernière étape permet la colonisation de nouvelles surfaces (figure 2.3).

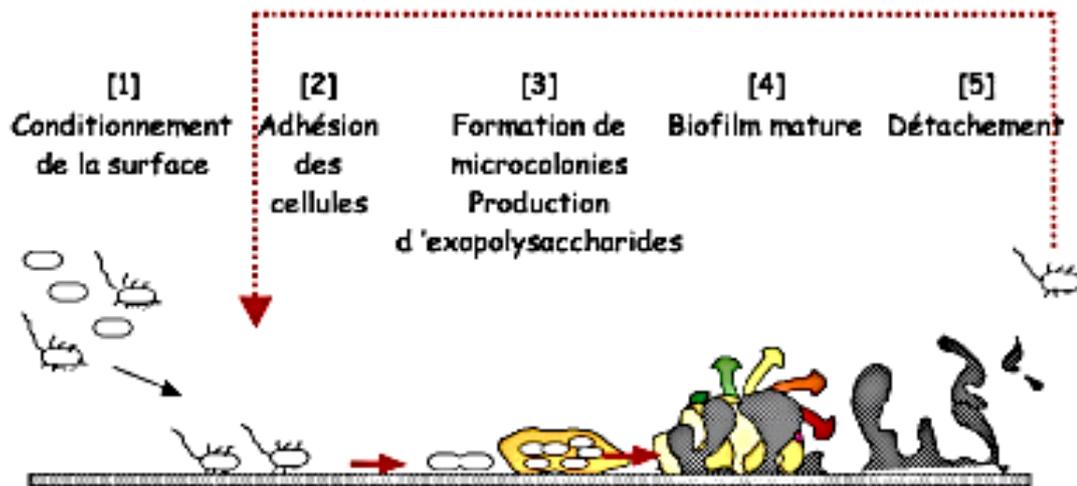


Figure 2.3 : Étapes de la formation d'un biofilm bactérien [155].

Le cœur de la méthode du biofilm est le support, qui joue le rôle de fixateur des micro-organismes et affecte directement l'effet de fonctionnement du réacteur à biofilm.

2.2.4. Facteurs affectant la biosorption

Les processus de biosorption peuvent être influencés par divers facteurs tels que la quantité de biosorbant utilisée, le pH de la solution, la concentration initiale du polluant, la température, le temps de contact, la taille des particules, etc.

2.2.4.1. Influence de la masse du biosorbant (biomasse)

La quantité de biomasse utilisée est le facteur décisif qui influence la biosorption des colorants et des antibiotiques. En général, l'efficacité d'élimination du colorant augmentera avec l'augmentation de la dose de biosorbant [156]. Le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant est d'autant plus important que la masse utilisée soit grande, ce qui favorise l'adsorption d'importante des polluants [157].

2.2.4.2. Influence du pH de la solution

Le pH joue un rôle crucial dans l'étude de la rétention des polluants. Il détermine à la fois la charge de surface de l'adsorbant et la structure de l'adsorbât [158]. Si la surface de

l'adsorbant est chargée négativement, à faible pH, le grand nombre d'ions hydrogène (H^+) présents neutralise la surface de l'adsorbant, favorisant une meilleure adsorption. Si la surface de l'adsorbant possède une charge positive, les ions hydrogène (H^+) peuvent entrer en compétition avec les cations présents dans la solution de colorant, ce qui entraîne une diminution de la quantité de colorant adsorbé [159].

2.2.4.3. Influence de la concentration initiale du polluant

La concentration initiale du colorant est également un facteur à prendre en compte lors de la biosorption, car elle influence également l'efficacité de la biosorption du biosorbant [159]. Le pourcentage de biosorption diminue à mesure que la concentration du colorant augmente. Cela est dû au fait que les sites d'adsorption ne sont pas suffisants pour adsorber les molécules du colorant à une concentration plus élevée. Avec une diminution de la concentration des colorants, une augmentation du pourcentage d'adsorption a été observée.

2.2.4.4. Influence du temps de contact

La durée de contact entre adsorbant et adsorbat implique la détermination du temps nécessaire à l'équilibre adsorption/désorption ou à un état d'équilibre de saturation du support par l'adsorbat. Un temps de contact nécessaire favorise la biosorption et renforce la liaison entre le polluant et l'adsorbant [104].

2.2.4.5. Influence de la température

La température joue un rôle important dans le phénomène de biosorption, car elle permet de déterminer la nature du mécanisme de biosorption (réaction exothermique ou endothermique) [104]. En augmentant la température, l'activité et l'énergie cinétique de l'adsorbat augmentent, améliorant ainsi l'efficacité de la biosorption. Cependant, des températures élevées peuvent affecter la structure physique du biosorbant [160].

2.2.5. Mise en œuvre de la biosorption

2.2.5.1. Biosorption en mode statique (batch)

La méthode statique consiste à mettre en contact un volume fixe de solution à épurer avec une masse de biosorbant donnée, dans des conditions préalablement établies (concentration, temps d'agitation, pH, température, etc.). L'ensemble solution-biosorbant est alors agité pendant un certain temps, puis séparé par centrifugation, sédimentation ou simple filtration. La comparaison du surnageant et de la solution initiale par dosage

analytique permet de déterminer l'efficacité de l'adsorbant utilisé. Les conditions d'essai doivent être maintenues constantes.

a. Cinétique de biosorption

L'étude de la biosorption d'un composé par un biosorbant permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Donc la cinétique décrit l'évolution du processus de biosorption en fonction du temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint.

a.1. Modélisation de la cinétique

La modélisation de la cinétique permet une description des mécanismes de fixation qui contrôlent le processus de biosorption et elle permet aussi de rendre compte du phénomène de transfert et de diffusion de matière dans le biosorbant. De nombreux modèles théoriques ont été développés, parmi les plus souvent rencontrés dans la littérature ceux qui sont consignés dans le tableau 2.7.

Tableau 2.7 : Liste des modèles cinétique de biosorption et leurs expressions.

Modèle cinétique	Equation non linéaire	Equation linéaire	Référence
Pseudo-premier ordre	$q_t = q_e[1 - \exp(-k_1 t)]$ Eq. 2.1	$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$ Eq. 2.2	[161]
Pseudo-deuxième ordre	$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + q_e k_2 t}$ Eq. 2.3	$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e}$ Eq. 2.4	[162]
Elovich	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha \beta t)$ Eq. 2.5	$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$ Eq. 2.6	[163]
Diffusion intraparticulaire	$q_t = K_{diff} t^{0,5}$ Eq. 2.7	$q_t = k_{diff} t^{0,5} + C$ Eq. 2.8	[163]

Où

q_e et q_t sont les capacités de biosorption (mg/g) à l'équilibre et au temps t , respectivement.

K_1 (min^{-1}) est la constante de vitesse de la cinétique du premier ordre, et K_2 (g/mg.min) est la constante de vitesse du pseudo-deuxième ordre.

α (mg/g.min) est Le taux de biosorption initiale, et β (g/mg) est la constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption.

K_{id} ($\text{mg/g.min}^{1/2}$) et C (mg/g) sont respectivement la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire et la constante qui varie directement avec l'épaisseur de la couche limite.

b. Isothermes de biosorption

Les isothermes de biosorption se sont des courbes expérimentales qui décrivent, à une température constante, les relations et les variations existantes à l'équilibre de biosorption entre la quantité des ions/molécules adsorbés par unité de masse d'adsorbant et la concentration en soluté dans un solvant donné. Les isothermes d'équilibre de biosorption peuvent être distinguées de plusieurs manières. Cinq types d'isothermes dans l'état d'adsorption des molécules en phase gazeuse ont été déclarés par l'Union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) [164, 165]. Alors que Giles et Smith [166] en ont enregistré quatre dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide : des isothermes de type L, S, C et H, qui sont représentés sur la figure 2.4.

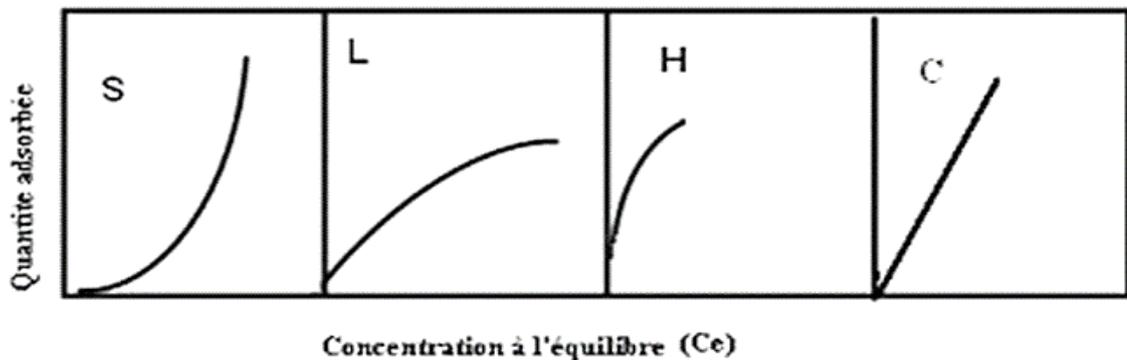


Figure 2.4 : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [166].

Sigmoïde (courbe de type S)

Il est obtenu lorsque les particules de soluté ne s'accrochent au solide que par un seul groupe. Une nouvelle couche adsorbante se forme dans laquelle les particules se tassent verticalement, par attraction latérale. Les couches adsorbées facilitent l'adsorption des couches suivantes. Une telle disposition est préférée lorsque le solvant entre en compétition avec le soluté pour occuper les sites d'adsorption.

Langmuir (courbe en L)

Elles sont plus fréquentes, l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente. Ceci se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement, mais plutôt à plat.

Haute affinité (courbe de type H)

Cet état se distingue des autres états car le soluté présente parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne se distingue pas de l'infini, bien que cela n'ait

aucun sens thermodynamique. Où la pente initiale est très élevée. Il s'agit d'un cas particulier des isothermes de type L [104].

Section statique (courbe de type C)

Ce type d'isotherme est rencontré en cas d'adsorption sur des fibres textiles. Lorsque le rapport entre la concentration résiduelle et adsorbée est constant pour toute concentration, ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d . Ainsi, il prend la forme d'une droite dont le point de départ est zéro [167].

b.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

C'est une représentation graphique de la quantité d'adsorbat (mg) fixée à un gramme de substance (q_e (mg/g)) à l'équilibre et à température constante, en fonction de sa concentration résiduelle en solution (C_e (mg/L)). Cette représentation permet la description des interactions adsorbant/adsorbat en étudiant l'effet de la concentration initiale du soluté sur la capacité d'adsorption des adsorbants.

La quantité adsorbée par unité de masse peut être calculée selon l'équation suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Eq. 2.9}$$

Avec :

q_e : Quantité adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme d'adsorbant (mg/g).

C_0 : Concentration initiale de soluté en (mg/l),

C_e : Concentration du soluté à l'équilibre en (mg/l),

V : volume du soluté en litre (L),

m : masse de biosorbant en gramme (g).

Plusieurs modèles mathématiques différents ont été développés pour déterminer la relation entre q_e et C_e , dont les plus simples sont décrits dans le tableau 2.8.

Tableau 2.8 : Liste des modèles d'isothermes de biosorption et leurs expressions.

Isotherme de biosorption	Equation non linéaire	Equation linéaire	Référence
Langmuir	$q_e = \frac{K_L q_m C_e}{1 + K_L C_e}$ Eq. 2.10	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$ Eq. 2.11	[168]
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{1/n}$ Eq. 2.12	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$ Eq. 2.13	[168]
Temken	$q_e = B_T \ln (K_T C_e)$ Eq. 2.14	$q_e = B_T \ln K_T + B_T \ln C_e$ Eq. 2.15	[168]

Où : q_m (mg/g) est la capacité maximale de biosorption et K_L (L/mg) est la constante de Langmuir. $1/n$, K_F et K_T sont respectivement le coefficient d'intensité de biosorption, la constante de Freundlich et la constante de Temkin. $B_T = \frac{RT}{b_T}$ est lié à la chaleur de biosorption, R : constante des gaz parfaits, T : température (K).

2.2.5.2. Biosorption en mode continu (dynamique)

Dans ce mode, le liquide contenant l'adsorbat traverse, en écoulement descendant ou ascendant, un lit adsorbant à structure poreuse contenu dans une colonne à hauteur et section connues. Au cours de ce passage, l'adsorbat est retenu progressivement par l'adsorbant jusqu'à la saturation de la colonne, les étapes de mise en contact et de séparation ainsi que la régénération de l'adsorbant sont réalisées dans le même équipement

a. Analyse de données expérimentales du système continu

Les courbes de percée ont été utilisées pour prédire l'efficacité des lits fixes et sont construites en traçant le rapport C_t/C_0 en fonction du temps ou du volume d'effluent (figure 2.5). Cette technique consiste à faire circuler une solution de concentration connue à travers un réacteur et de suivre cette concentration en sortie de ce dernier. L'équilibre est atteint lorsque la concentration en sortie est proche ou égale à la concentration en entrée. D'un point de vue pratique, les divers paramètres sont déterminés à partir des temps de percée (t_p) et de saturation (t_s) correspondant au temps pour lequel la concentration normalisée de l'effluent atteint respectivement 5 % et 95 %

Cependant l'application des courbes de percée nécessite de prendre en considération les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ✓ Le lit, le débit volumique et la concentration sont uniformes en tout point de la colonne.
- ✓ L'énergie d'adsorption est négligeable.
- ✓ Il n'y a ni changement de phase ni d'interaction entre les molécules adsorbées

Les paramètres de la colonne ont été déterminés comme décrit dans le tableau 2.9

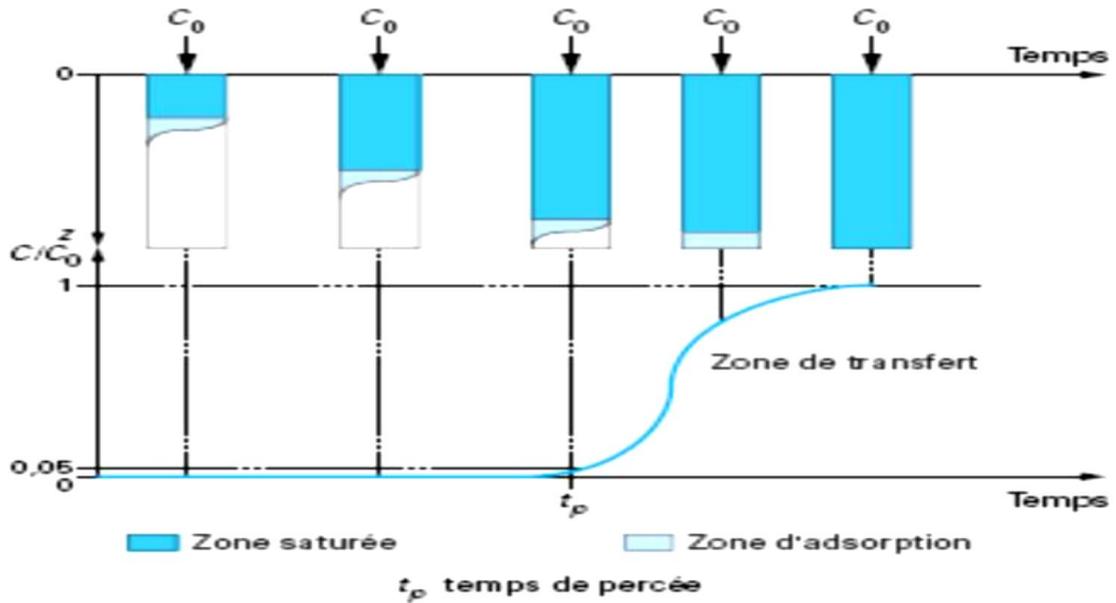


Figure 2.5 : Description de courbe de percée pour un lit fixe.

Tableau 2.9 : Equations utilisées dans l'analyse en dynamique [169].

Volume d'effluent traité	$V_{\text{eff}} = Q \times t_{\text{total}}$	Eq. 2.16
Quantités d'adsorbat passées dans la colonne	$m_{\text{totale}} = \frac{C_0 Q t_{\text{total}}}{1000}$	Eq. 2.17
Quantité totale d'adsorbat adsorbé	$q_{\text{total}} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{\text{total}}} C_{\text{ad}} dt$	Eq. 2.18
Taux d'élimination	$R_c (\%) = \frac{q_{\text{total}}}{m_{\text{totale}}} \times 100$	Eq. 2.19

Où : V_{eff} (mL) est le volume de l'effluent, Q est le débit volumique (mL/min) et t_{total} est le temps total d'écoulement (min). C_0 est la concentration initiale du polluant, C_{ad} est la concentration adsorbée du polluant.

b. Modélisation de l'adsorption en système continu

Il existe plusieurs modèles mathématiques pour la prédiction et la validation des données expérimentales, quatre modèles les plus cités et plus appliqués, tels que le modèle de Thomas, Yoon-Nelson, Bohart-Adams et Yan sont cités dans le tableau 2.10.

Tableau 2.10 : Liste de modèles d'adsorption continue et leurs expressions [169, 170].

Modèle	Equation non linéaire	Equation linéaire
Yoon–Nelson	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp[K_{YN}t - \tau K_{YN}]}$ Eq. 2.20	$\ln \frac{C_t}{C_0 - C_t} = K_{YN} t - \tau K_{YN}$ Eq. 2.21
Thomas	$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{K_{Th}q_0m}{Q} - K_{Th}C_0t\right]}$ Eq. 2.22	$\ln\left(\frac{C_0}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{Th}q_0m}{Q} - k_{Th}C_0t$ Eq. 2.23
Bohart – Adams	$\frac{C_t}{C_0} = \exp\left(K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\frac{Z}{U_0}\right)$ Eq. 2.24	$\ln \frac{C_t}{C_0} = K_{AB}C_0t - K_{AB}N_0\frac{Z}{U_0}$ Eq. 2.25
Yan	$\frac{C_t}{C_0} = 1 - \frac{1}{1 + \left(\frac{0,001QC_0}{q_0m}\right)^a \times t}$ Eq. 2.26	$\ln\left(\frac{C_t}{C_0 - C_t} - 1\right) = a \ln\left(\frac{0,001QC_0}{q_0m}\right) + a \ln t$ Eq. 2.27

Où : k_{YN} (L/min) est la constante de Yoon-Nelson, τ (min) est le temps requis de 50 % de percée, k_{Th} (ml/mn.g) est la constante de vitesse de Thomas, q_0 (mg/g) est la capacité d'adsorption, m (g) est la masse du biosorbant, K_{AB} (L/mg.min) est la constante du taux d'adsorption de Bohart-Adams, N_0 (mg/L) est la concentration de saturation, Z (m) est la hauteur du lit, U_0 (m/mn) est la vitesse d'écoulement linéaire, a est le Paramètre empirique de Yan.

2.3. L'électrocoagulation

2.3.1. Définition

Tel que son nom l'indique, l'électrocoagulation est la fusion des sciences de l'électrochimie et de la coagulation. Elle permet d'éliminer la pollution dissoute et les particules colloïdales grâce à la production in situ de floccs d'hydroxydes obtenus par dissolution anodique d'électrodes solubles d'aluminium ou de fer. C'est une technique attirante et convenable pour le traitement des différents effluents en raison de ses nombreux avantages tels que sa compatibilité environnemental, son adaptabilité, son efficacité et son faible coût [171]. Ce processus est caractérisé par un matériel simple, facile à réaliser et ne nécessitant pas l'ajout de produits chimiques [172].

L'efficacité de cette méthode a été démontrée sur divers polluants, elle est efficace dans le traitement des eaux usées domestiques [173, 174], des eaux usées de restaurants [175], des eaux de lavage [176], des eaux résiduaire de papeterie [177], des

eaux brutes pour la production d'eau de consommation [178, 179], du lisier de porc [180] ainsi que des eaux contenant des composés fluorés [181], des colorants textiles [182, 183], des antibiotiques [184], des particules de latex [185], des huiles [186], des nitrates [187], du phosphore [188]. Elle est également efficace dans le traitement des métaux lourds tels que Pb, Cd, Cr et As [189]. Ainsi que dans le traitement des eaux issues des tanneries [190].

Tel qu'il est possible de la constater, l'électrocoagulation a été utilisée dans divers domaines. Toutefois, pour le traitement des eaux contenant des substances réfractaires, l'électrocoagulation reste la seule méthode permettant de réduire ce type de pollution [191].

2.3.2. Principe du procédé

Le procédé d'électrocoagulation est basé sur le principe des anodes solubles. Il s'agit, d'imposer un courant (ou potentiel) entre deux électrodes (fer ou aluminium) immergées dans un électrolyte contenu dans un réacteur pour générer, in situ, des ions (Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+}), susceptibles de produire un coagulant en solution et de provoquer une coagulation –floculation des polluants que l'on souhaite éliminer (figure 2.6).

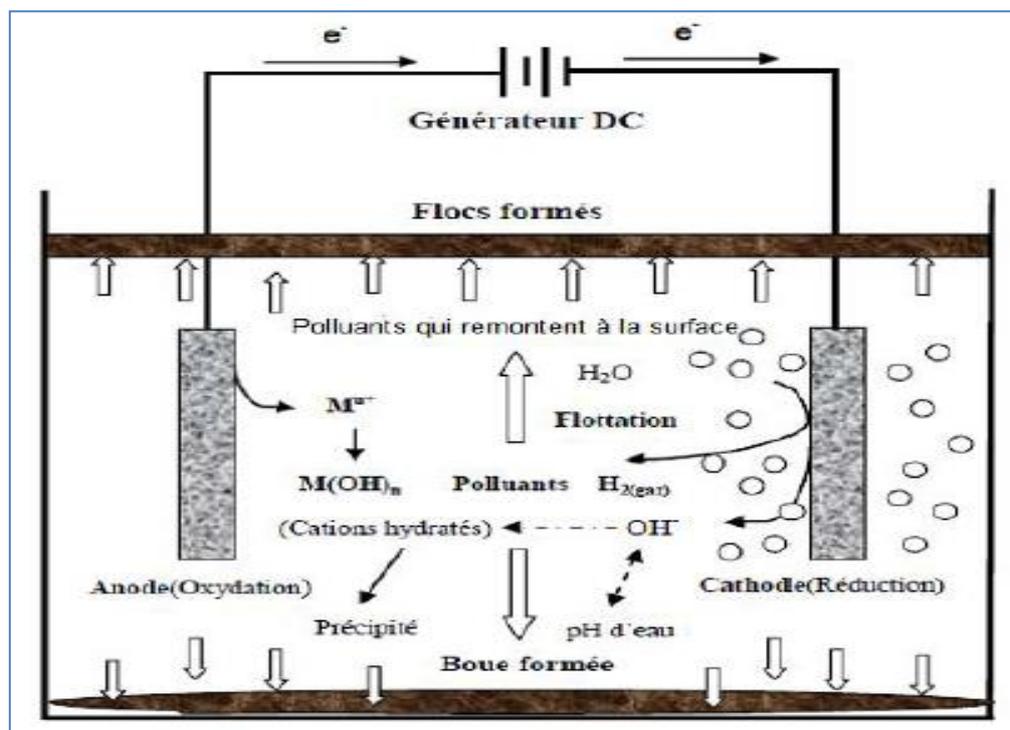


Figure 2.6 : Schéma du principe de l'électrocoagulation [192].

En effet, au cours d'un processus d'EC, trois principales étapes successives peuvent se produire [178] :

- i. La formation des coagulants par une dissolution électrochimique de l'électrode : dans un réacteur d'EC simple composé par une anode et une cathode, l'application d'un potentiel à partir d'une source d'alimentation externe favorise la dissolution des électrodes de fer ou de d'aluminium présent au niveau de l'anode. Cette dissolution anodique produit des espèces cationiques de type Fe^{2+} ou Al^{3+} qui réagissent immédiatement avec les ions hydroxydes OH^- pour former $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- ii. La déstabilisation des contaminants et des particules en suspension : la plupart des particules en suspension dans l'eau brute sont chargées négativement. Ces particules sont soumises d'une part, aux forces d'attraction de Van der Waals et d'autre part à des forces de répulsions électrostatiques entre les particules. Pour déstabiliser la suspension colloïdale, il convient de neutraliser cette charge négative par ajout d'ions positifs qui se forment in-situ ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ou Al^{3+}).
- iii. L'agrégation de la phase déstabilisée et la formation de floccs : le déplacement d'ions et de particules chargées sous l'effet d'un champ électrique augmentent la probabilité de collisions entre les particules de signes opposés. Ce phénomène permet de rassembler les matières en suspension sous forme de floccs qu'on élimine ensuite par un procédé physique classique (décantation, flottation, filtration) [193].

2.3.3. Les réactions aux électrodes

Dans un réacteur d'EC simple composé d'une anode (fer ou aluminium) et d'une cathode, l'application d'un potentiel à partir d'une source d'alimentation externe entraîne une oxydation au niveau de l'anode, alors que la cathode est le siège d'une réduction. Le courant électrique appliqué peut causer la dissolution des plaques en fer ou en aluminium dans la solution aqueuse. Les principales réactions impliquées lors du processus d'électrocoagulation sont présentées dans le tableau 2.11.

Tableau 2.11 : Réactions aux électrodes pendant le processus d'EC [194].

Mécanisme 1	Mécanisme 2
Réaction d'oxydation à l'anode $4\text{Fe}_s \rightarrow 4\text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + 8e^-$ Eq 2.28 $\text{Al}_s \rightarrow \text{Al}_{\text{aq}}^{3+} + 3e^-$ Eq 2.29	Réaction d'oxydation à l'anode $\text{Fe}_s \rightarrow \text{Fe}_{\text{aq}}^{2+} + 2e^-$ Eq 2.34
Réaction de réduction à la cathode $8\text{H}^+_{\text{aq}} + 8e^- \rightarrow 4\text{H}_{2\text{g}}$ Eq 2.30 $3\text{H}_2\text{O}_{\text{L}} + 3e^- \rightarrow \frac{3}{2}\text{H}_{2\text{g}} + 3\text{OH}^-_{\text{aq}}$ Eq 2.31	Réaction de réduction à la cathode $2\text{H}_2\text{O}_{\text{L}} + 2e^- \rightarrow \text{H}_{2\text{g}} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}}$ Eq 2.35
Réactions chimiques au cours du processus EC $4\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} + 10\text{H}_2\text{O}_{\text{L}} + \text{O}_{2\text{g}} \rightarrow 4\text{Fe}(\text{OH})_{3\text{s}} + 8\text{H}^+_{\text{aq}}$ Eq 2.32 $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{H}_2\text{O}_{\text{L}} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_{3\text{s}} + 3\text{H}^+_{\text{aq}}$ Eq 2.33	Réactions chimiques au cours du processus EC $\text{Fe}^{2+}_{\text{aq}} + 2\text{OH}^-_{\text{aq}} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_{2\text{s}}$ Eq 2.36 $\text{Al}^{3+}_{\text{aq}} + 3\text{OH}^- \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_{3\text{s}}$ Eq 2.37
Réactions globales $\text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ Eq 2.38 $\text{Al}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	

Dans le cas de l'aluminium, on trouve une multitude de complexes anioniques et cationiques.

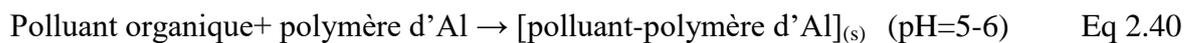
- Les mono complexes : $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_4^-$
- Les poly complexes : $\text{Al}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Al}_2(\text{OH})_5^+$, $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}(\text{OH})_{34}^{5+}$
- Les espèces amorphes et très peu solubles telles que $\text{Al}(\text{OH})_3$, Al_2O_3

Dans le cas de fer, des hydroxydes ferreux et ferriques se forment dans la solution sous forme de suspension gélatineuse. Les ions Fe^{3+} électrogénérés peuvent former des ions monomères, des complexes hydroxo ferriques avec des ions hydroxydes et des espèces polymères, on a les complexes tels que FeOH^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$ et $\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Fe}_2(\text{OH})_4^{2+}$.

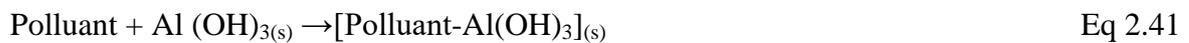
2.3.4. Mécanisme de l'électrocoagulation vis à vis de composés organiques

Deux mécanismes d'interaction majeurs ont été pris en compte lors du processus d'EC : la précipitation et l'adsorption, chacun se développant dans une plage de pH différente. La floculation se produit dans la plage de pH bas et est expliquée comme une précipitation, tandis que l'autre se produit dans la plage de pH plus élevée (> 6,5) et est expliquée comme une adsorption [195].

Précipitation



Adsorption



Le même mécanisme est également valable pour le fer.

2.3.5. Principales lois d'électrolyse

2.3.5.1. Loi de Faraday

Si l'on considère que les seules réactions chimiques qui se déroulent dans le réacteur d'électrocoagulation sont :

- A l'anode, l'oxydation du métal
- A la cathode, la réduction de l'eau

Il est possible de déterminer la masse de métal dissoute et d'hydrogène formé pendant une durée t d'électrolyse à un courant I , en utilisant la loi de Faraday :

$$m_{\text{thé}} = \frac{ItM}{nF} \quad \text{Eq 2.43}$$

Avec :

$m_{\text{thé}}$: masse du métal dissous ou de gaz formé (g).

I : intensité du courant imposé (A).

t : durée d'électrolyse (s).

M : poids moléculaire de l'élément considéré (g/mol).

F : constante de Faraday (96487 C/mol).

n : nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction considérée.

Le rendement anodique est donné par la relation suivante :

$$\varphi(\%) = \frac{m_{\text{exp}}}{m_{\text{thé}}} \cdot 100 \quad \text{Eq 2.44}$$

m_{exp} : masse expérimentalement formée par la pesée de l'anode avant et après l'essai d'électrocoagulation et donnée par la relation suivante :

$$m_{exp} = m_1 - m_2 \quad \text{Eq 2.45}$$

Avec :

m_1 : la masse de l'anode avant l'essai d'électrocoagulation

m_2 : la masse de l'anode après l'essai d'électrocoagulation.

m_{the} : masse théorique donnée par la loi de Faraday.

2.3.5.2. Energie consommée

La consommation d'énergie dans le procédé d'électrocoagulation est calculée par l'équation suivante [196]:

$$E = \frac{IUt_{EC}}{V} \quad \text{Eq 2.46}$$

Avec :

E : énergie consommée (kW.h/m³)

U : tension d'électrolyse (volt)

I : intensité de courant (A)

t_{EC} : temps d'électrolyse (h)

V : volume de l'eau traitée (L)

2.3.6. Facteurs influençant l'électrocoagulation

2.3.6.1. Nature des électrodes

Les électrodes constituent la partie la plus importante, et sont considérées comme le cœur de l'unité d'électrocoagulation. Le matériau d'électrode détermine le cation introduit en solution. Les électrodes les plus utilisées étaient des plaques d'aluminium ou de fer en raison de leur faible coût, disponibilité et efficacité prouvée [197].

2.3.6.2. Le pH

Le pH initial est l'un des paramètres les plus importants qui contrôlent les performances du processus d'électrocoagulation [198]. Le pH a une influence significative sur la distribution des espèces d'aluminium et de fer, ce qui détermine le type d'hydroxyde métalliques dans le système d'électrocoagulation. Il détermine également l'interaction entre les coagulants formés et les molécules de polluant dans la solution [197]. La solubilité de l'hydroxyde métallique était plus faible entre un pH de 5 et 8 [199]. Les espèces coagulantes les plus efficaces se forment dans les pH acides, neutres et légèrement alcalins car dans des conditions fortement basiques, les ions formés sont $Al(OH)_4^-$ et $Fe(OH)_4^-$ et ils

présentent de faibles performances de coagulation. À un pH initialement acide, les valeurs du pH augmentent très rapidement et à un pH basique les valeurs ont tendance à baisser [200]. Dans les conditions initialement acides, l'augmentation du pH lors de l'EC est due principalement à la formation des ions hydroxydes à la cathode suivie d'une libération de bulles d'hydrogène. Les ions H^+ peuvent être produits lors de la formation des hydroxydes de fer ou au cours de l'oxydation de l'eau en oxygène. Dans un milieu initialement basique, les ions H^+ peuvent entraîner une diminution du pH de l'eau [201]. Il est recommandé d'appliquer le procédé d'EC à des pH proches de la neutralité car l'élimination des polluants est plus efficace dans ces conditions [201].

La figure (2.7) représente le diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH. A partir de ce diagramme, on remarque que :

- ✓ A $pH < 3$, l'aluminium est principalement sous la forme trivalente Al^{3+} , cette forme de monomère devient négligeable en milieu moins acide ($pH > 6$).
- ✓ La forme ionique $Al(OH)^{2+}$ apparaît vers des pH de l'ordre de 3 pour atteindre un maximum de concentration (20% de l'aluminium présents) vers un $pH=5$.
- ✓ Dans la zone de pH comprise entre 5 et 8, l'espèce la plus répandue en solution est l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ avec un maximum de 95 % vers $pH=6,5$ et qui présente une grande surface en tant que coagulant pour une adsorption rapide des composés organiques solubles et des colorants. Il existe également les cations $Al(OH)_2^+$ et $Al(OH)^{2+}$.
- ✓ L'ion $Al(OH)_4^-$ commence à se former vers un $pH=6$ et atteint son maximum de 90 % de l'aluminium présent dans la solution vers un pH de 9.5,
- ✓ En milieu alcalin ($pH > 11$), on trouve deux complexes anioniques $Al(OH)_4^-$ et $Al(OH)_5^{2-}$ qui deviennent majoritaires à $pH > 12$.

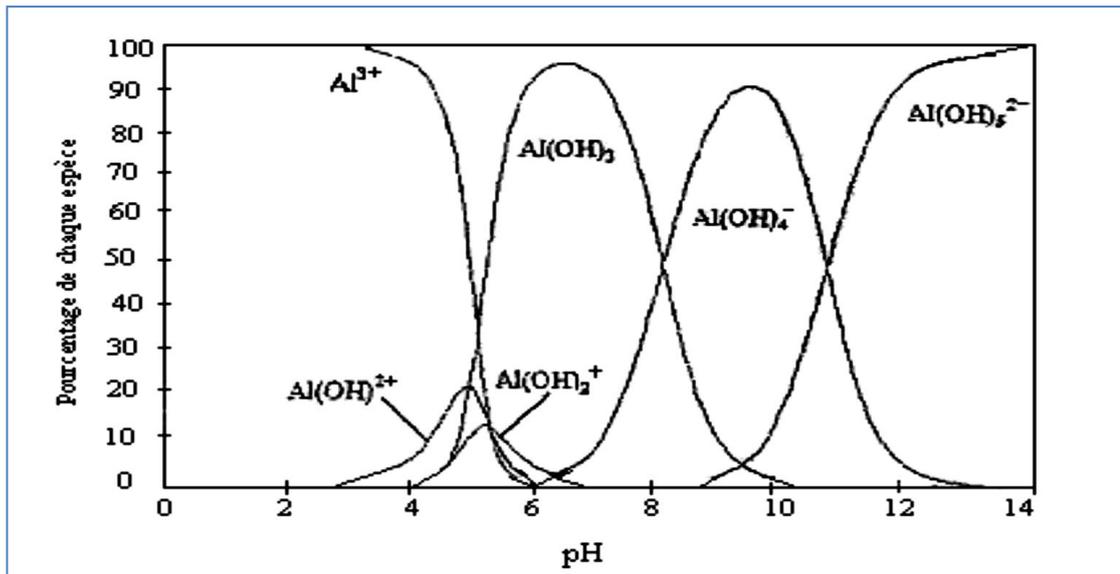


Figure 2.7 : Diagramme de prédominance des espèces aluminium en fonction du pH [202].

Les figures 2.8 et 2.9 illustrent les spéciations différentes du fer dans l'eau pure que lui confèrent ces deux états d'oxydation (II) et (III). Le fer ferreux (figure 2.8) est principalement sous forme Fe^{2+} entre $pH = 0$ et $pH = 9$. Pour des milieux plus alcalins, il aura tendance à former des complexes hydroxylés dont les deux principaux sont $FeOH^+$ et $Fe(OH)_3^-$.

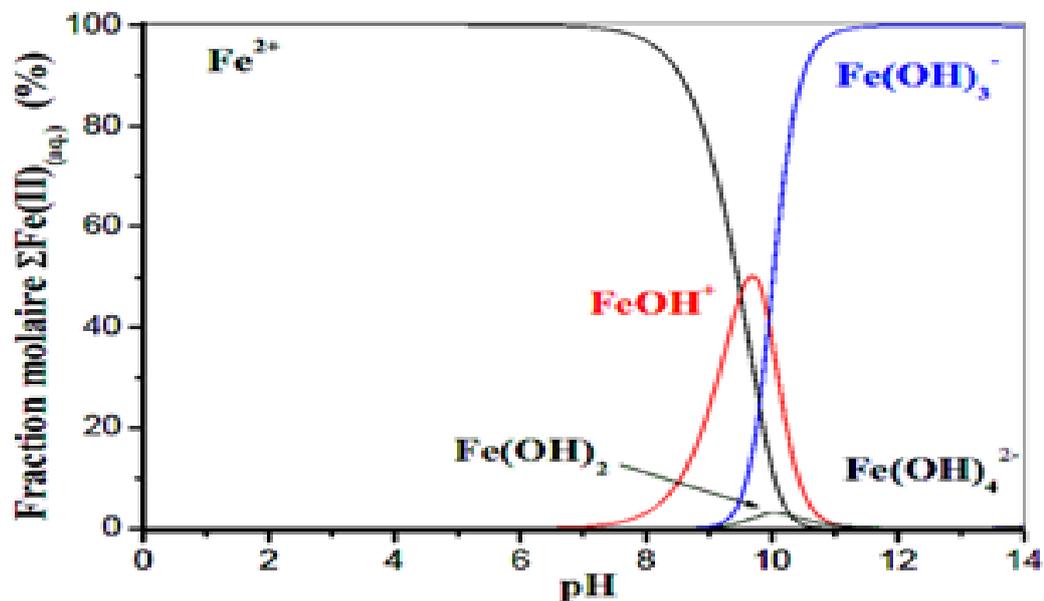


Figure 2.8 : Répartition molaire du fer (II) en fonction du pH en eau pure et en conditions standards [203].

Le fer ferrique (figure 2.9) dans l'eau pure connaît une spéciation plus riche avec 6 espèces au total. Les complexes hydroxylés deviennent prédominants dès $pH = 2$.

Les espèces polynucléaires du fer n'existent que pour le fer (III). Elles sont au nombre de deux : $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ et $\text{Fe}_3(\text{OH})_4^{5+}$. Elles ne sont détectables que lorsque la concentration totale en fer (III) en solution est suffisamment importante ($\Sigma\text{Fe} > 10^{-2}$ mol/L) et en conditions modérément acides (entre $\text{pH} = 1$ et $\text{pH} = 5$). Néanmoins, le fer ferrique est très peu soluble en solution et devient minoritaire dès que le pH est supérieur à 2

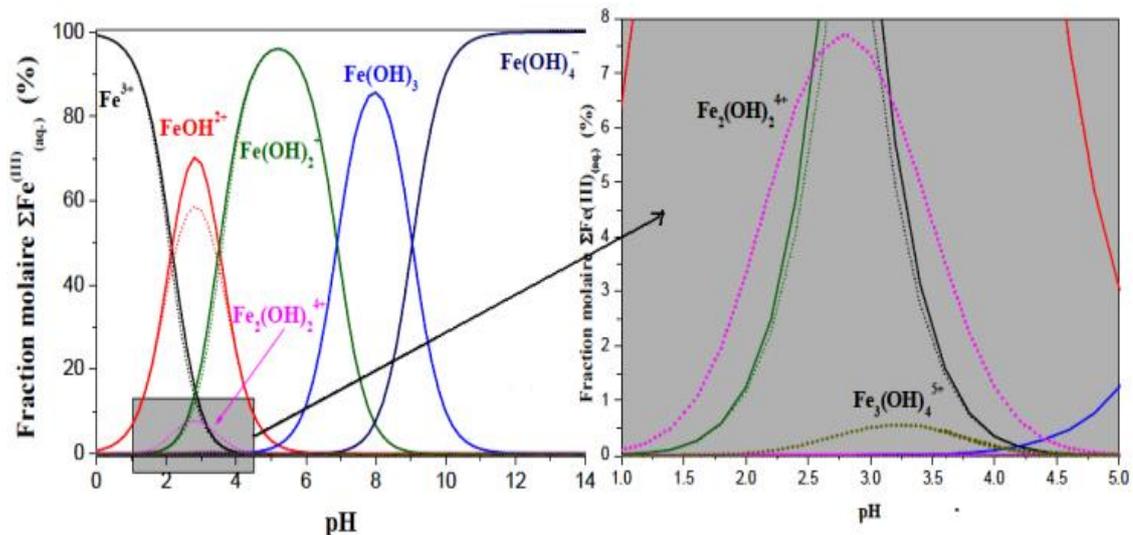


Figure 2.9 : Répartition molaire fer (III) en fonction du pH en eau pure et en conditions standards [203].

2.3.6.3. Intensité du courant

L'intensité du courant imposée au système est un paramètre déterminant l'efficacité de la technique à éliminer les polluants des eaux usées. En effet, cette intensité de courant appliquée permet d'une part, de contrôler la cinétique électrochimique de dissolution des électrodes anodiques et, d'autre part, de contrôler le dégagement de bulles d'hydrogène sur la cathode. L'intensité de courant appliquée dans un système d'EC détermine la quantité des ions Al^{3+} ou de Fe^{2+} libérée des électrodes. En général, l'augmentation de l'intensité du courant entraîne une amélioration de l'efficacité du traitement. Toutefois, Chen [204] suggère que lorsqu'un grand courant est appliqué, une perte de l'énergie électrique et une surchauffe de l'eau peuvent avoir lieu.

2.3.6.4. L'écart entre les électrodes

L'espacement entre les électrodes semble avoir une influence sur le voltage nécessaire au passage du courant au travers des électrodes. Un espacement variant de 1 cm et de 2 cm s'avère préférable. Plus l'espacement entre les électrodes est faible, meilleur est

l'enlèvement du polluant. Toutefois, une faible distance inter-électrodes peut accroître fortement la densité de courant et induire un court-circuit [205].

2.3.6.5. Température

L'effet de la température sur l'élimination des polluants par EC a été étudié dans quelques travaux. Lorsque l'électrode utilisée est en aluminium et que la température est trop élevée, il y a un rétrécissement des gros pores du gel $\text{Al}(\text{OH})_3$, ce qui provoque la formation de flocs denses qui sont plus susceptibles de se déposer à la surface de l'électrode [200, 204]. L'augmentation de la température améliore également la solubilité de l'aluminium. Cela montre que l'augmentation de la température a des effets à la fois positifs et négatifs sur l'efficacité d'élimination. Il est possible que l'effet de la température sur l'efficacité d'élimination dépende du mécanisme d'élimination du polluant.

2.3.6.6. La concentration initiale du polluant

La littérature rapporte que la concentration initiale a un double effet et contradictoire :

- ✓ L'augmentation de la concentration initiale conduit à une diminution de l'efficacité d'élimination comme il a été montré par Adapureddy et Goel [206].
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale conduit à une augmentation de l'efficacité d'élimination comme il a été montré par Şengil [207].

2.3.6.7. La vitesse d'agitation

L'agitation évite la formation du gradient de concentration dans la cellule d'électrolyse. En outre, l'agitation dans la cellule d'électrolyse confère une vitesse pour le mouvement des ions générés. Avec une augmentation de la vitesse d'agitation jusqu'à la vitesse d'agitation optimale, il y a une augmentation de l'efficacité d'élimination des polluants. Ceci est dû à la formation de flocs attribuée à l'augmentation de la mobilité des ions générés. Cependant, une augmentation supplémentaire de la vitesse d'agitation au-delà de la valeur optimale diminue l'efficacité d'élimination des polluants à mesure que les flocs se dégradent par collision [208-211].

2.3.6.8. Le temps de l'EC

L'efficacité de l'EC est fortement influencée par le temps de fonctionnement. C'est un paramètre clé dans la conception et la mise à l'échelle d'une cellule d'EC.

L'efficacité de l'élimination des polluants augmente avec le temps d'électrolyse. Cependant, au-delà du temps d'électrolyse optimal, l'efficacité de l'élimination des

polluants reste constante et n'augmente pas avec l'augmentation du temps d'électrolyse. Cela est dû au fait qu'il y a suffisamment de flocons pour l'élimination du polluant [212].

2.3.6.9. La salinité

La conductivité de la solution touche l'efficacité du courant, la tension et la consommation de l'énergie électrique dans une cellule électrolytique [213, 214]. La conductivité du milieu doit être assez élevée pour assurer un bon transfert ionique dans l'effluent à traiter. En effet, dans le cas où la conductivité est trop faible, la résistance du milieu est trop forte, ce qui oblige à appliquer une tension très élevée pour faire passer le courant. Dans ce cas, et pour éviter des coûts de traitement élevés, l'utilisation d'un électrolyte est nécessaire pour améliorer la conductivité électrique. Le NaCl est le sel le plus souvent utilisé parce que d'une part, il est non toxique et, d'autre part, son coût est relativement faible [215].

2.3.7. Application de l'EC au traitement des effluents de textiles et pharmaceutiques

Cette section rapporte les études relatives à l'utilisation de l'EC pour traiter des effluents chargés en colorants et antibiotiques et qui sont récapitulées dans le tableau 2.12. Ces études ont utilisé l'aluminium ou le fer comme électrodes consommables, et plusieurs conditions opératoires en concentration, acidité, densité du courant et temps de traitement ont été testées.

Tableau 2.12: Travaux antérieurs sur l'élimination des colorants et antibiotiques par EC.

Colorants antibiotiques	Conditions expérimentales	R (%)	Référence
Rouge réactif 120	DC = 134.5 A/m ² ; pH = 6.8; t = 69.62 min; d = 1.77 cm; C ₀ = 1 299,8 mg/L; Fe-Fe	81.31	[216]
Rouge réactif 195	DC = 40 mA/cm ² ; pH naturel; t = 10 min; C ₀ = 100 mg/L ; Fe-Fe	98	[195]
Jaune 145	pH = 3; NaCl = 1.6 g/L; t = 10 min; C ₀ = 120 mg/L ; Al-Al	98.24	[217]
Oxytétracycline Hydrochloride	DC = 20 mA/cm ² ; pH = 7.78; t = 120 min ; d = 5 cm ; C ₀ = 50-200 mg/L ; Anode: Fe/Al Cathode: Acier inoxydable.	82.96-93.17	[218]
Ciprofloxacine (CIP)	DC = 12.5 mA/cm ² ; pH = 7.78; t = 20 min ; d = 1 cm ; C ₀ = 32.5 mg/L ; Al-Al	88.57	[219]
Ciprofloxacine (CIP)	DC = 15 mA/cm ² ; pH = 7.5; t = 20 min ; d = 1,58 cm ; C ₀ = 60 mg/L ; Fe-Fe.	100	[184]

2.4. Combinaison de l'électrocoagulation et la biosorption pour le traitement des eaux usées chargées en colorants et antibiotiques

En général, les procédés conventionnels ne garantissent pas toujours des rendements élevés en termes d'épuration. Face à cette situation préoccupante, la communauté scientifique s'engage et travaille sur la mise en œuvre de procédés innovants adaptés aux problèmes environnementaux à résoudre. Une proposition consiste à combiner deux ou plusieurs procédés afin d'améliorer l'efficacité du traitement. Récemment, une nouvelle approche intégrant l'électrocoagulation avec un ou plusieurs autres procédés de traitement a été mise en pratique pour améliorer l'élimination des polluants colloïdaux et non biodégradables. Plusieurs procédés de traitement, tels que l'adsorption, la coagulation chimique, l'osmose inverse et la filtration sur membrane, ont été combinés avec l'étape de traitement par électrocoagulation afin d'améliorer l'efficacité d'élimination des polluants. Ces systèmes combinés ont montré un potentiel pour améliorer les performances du processus de traitement [220].

L'Electrocoagulation – Biosorption (EC-BIO) est une technique relativement nouvelle et efficace en termes de coût et de performance. Des auteurs ont analysé

l'efficacité de traitement des eaux usées industrielles en appliquant le processus de traitement par EC suivi de la biosorption en utilisant de l'aluminium comme électrode et de l'Ectodemis d'Opuntia comme biosorbant [221]. Il est rapporté que l'élimination de la DCO était de 50% par EC et de 60% par biosorption. Le traitement combiné a réduit la demande chimique en oxygène (DCO) de 84 %, la demande biochimique en oxygène (DBO_5) de 78 %, la couleur de 97 %, la turbidité de 98 % et les coliformes fécaux de 99 %.

Récemment, plusieurs travaux ont été publiés sur la combinaison EC-ADS, principalement sur les eaux usées industrielles. Aouni et al. [222] ont rapporté une élimination de la DCO, de la couleur et de la turbidité de 62,33 %, 74,43 % et 72,79 % en utilisant l'EC seul, tout en appliquant une densité de courant de $28,57 \text{ mA/cm}^2$ et un temps d'électrolyse de 120 minutes avec une électrode en aluminium. L'ajout d'un adsorbant CAG (charbon actif granulé) comme deuxième étape de traitement, dans des conditions de fonctionnement optimales, c'est-à-dire une dose d'adsorbant de 0,75 g/L et un temps de contact de 120 minutes, a réduit les concentrations de polluants en dessous du seuil légal admissible. Les efficacités maximales d'élimination de la DCO, de la turbidité et de la couleur ont atteint respectivement 98,33 %, 100 % et 98,37 %.

Wang et al. [223] ont étudié le couplage EC/BIO en utilisant des coquilles de biocoques d'arachide (PS) pour l'élimination du vert de malachite (VM). L'ajout d'un dosage approprié de PS (5 g/L) a entraîné une augmentation remarquable de l'efficacité d'élimination du VM à une densité de courant plus faible et à une durée de fonctionnement plus courte par rapport au processus EC conventionnel. L'efficacité maximale d'élimination du VM était de 98 % dans des conditions optimales en 5 minutes, ce qui est 23 % plus élevé que celui du processus EC. Les résultats ont montré que la méthode de couplage EC/PS par adsorption a permis de réduire de 94 % la consommation d'énergie et d'électrode par rapport au procédé EC.

Naraghi et al. [224] ont étudié l'élimination du colorant noir Réactif (RB5) des solutions aqueuses en utilisant un procédé couplé d'électrocoagulation et de biosorption. Les résultats ont montré que la combinaison des deux processus a permis d'augmenter les performances d'élimination du RB5 de 96 %. Cette amélioration a été obtenue en utilisant des déchets de thé comme biosorbant, un temps de réaction de 80 minutes, une conductivité électrique de $3000 \text{ } \mu\text{s/cm}$, un pH de 6, une concentration initiale de colorant de 500 mg/l et une dose d'adsorbant de 1 g/l.

Javed et al. [225] ont étudié la décoloration du rouge réactif 241 (RR-241) en fonction de différents procédés (BIO, EC, EC/BIO). Les résultats expérimentaux ont

montré que les efficacités de décoloration obtenues après 20 minutes d'opération pour les différents procédés étaient respectivement de 19,9 % pour BIO, 78,29 % pour EC et 99,56 % pour EC/BIO. Le processus couplé EC/BS s'est révélé être le plus efficace parmi les procédés étudiés pour décolorer la solution de RR-241 à une densité de courant de 21,7 mA/cm², à un pH de 7, à une dose de biosorbant de 8 g/L et à une concentration de colorant de 50 mg/L, avec une consommation spécifique d'énergie électrique de 1,7 kWh/kg de colorant et un coût opérationnel de 0,307 \$/kg de colorant.

Ait Ouaisa [226] s'est intéressée à l'élimination de la tétracycline par adsorption sur charbon actif préparé à base de la pelure d'oignon couplée à l'électrocoagulation. Les résultats obtenus montrent que le couplage EC-BIO permet d'accéder significativement la cinétique d'élimination du polluant et d'augmenter fortement le taux d'abattement en comparaison avec les deux techniques utilisées séparément. L'auteur a attribué ces résultats à l'effet synergique des deux procédés.

L'élimination des tétracyclines des solutions aqueuses par des procédés de couplage EC-BIO par les coquilles de noix de pécan (PS) a été étudiée par Xiao et al. [227] Dans les meilleures conditions expérimentales (une densité de courant de 2,5 mA/cm², un espacement des plaques de 3 cm et un temps de réaction de 40 minutes), l'efficacité d'élimination de Tétracycline (TC), Oxytétracycline (OTC) et Chlortétracycline (CTC), avec une concentration initiale de 250 mg/L, pouvait atteindre respectivement 89,90 %, 82,92 % et 93,85 %. Comparé au processus EC, l'efficacité d'élimination dans le système EC-PS pouvait être augmentée de 55,90 %, 45,10 % et 14,98 % respectivement ; la demande unitaire énergétique du processus de traitement pouvait être réduite de 49,62 %, 53,24 % et 26,35 %, et demande unitaire de matériau d'électrode pouvait être réduite de 49,35 %, 85,65 % et 44,37 % respectivement.

On constate que l'efficacité d'élimination de tout processus combiné est supérieure à celle de tout processus de traitement individuel, et le processus combiné présente une efficacité d'élimination jusqu'à 20% plus élevée par rapport à l'électrocoagulation seule [220].

Cependant, la synthèse bibliographique n'a relevé que très peu d'information sur le couplage électrocoagulation et biosorption pour l'élimination des produits pharmaceutiques et textile. Ce travail vise donc à étudier l'efficacité de ce couplage pour l'élimination d'un antibiotique tel que la chlortétracycline chlorhydrate et un colorant : le Rouge Bemacid.

CHAPITRE 3
MATÉRIELS ET MÉTHODES
EXPÉRIMENTALES

CHAPITRE 3

MATÉRIELS ET MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, on présente les polluants modèles choisis, à savoir un antibiotique (la Chlortétracycline Chlorhydrate : CTC) et un colorant industriel (Rouge Bemacid : RB E-TL), les différentes techniques de caractérisation du support utilisé, le dispositif expérimental conçu et réalisé pour cette étude, ainsi que les moyens d'investigation permettant le suivi du procédé combiné biologique-électrochimique. Nous rappelons que chaque procédé de séparation est étudié séparément avant de réaliser le couplage. Il s'agit d'examiner les performances de chaque procédé pour réduire les teneurs des polluants étudiés.

Les produits chimiques ainsi que la méthodologie suivie sont présentés dans ce chapitre. Les expériences sont réalisées en deux modes : discontinu (batch) et continu (dynamique).

Ce chapitre est scindé en deux parties, la première est réservée au traitement biologique (la biosorption) tandis que la deuxième est consacrée à l'électrocoagulation ainsi que le procédé couplé biologique-électrocoagulation.

3.1. Les produits chimiques

Les réactifs utilisés dans cette étude, tels qu'indiqués dans le tableau 3.1, sont de pureté analytique reconnue et sans purification préalable.

Tableau 3.1: Produits chimiques utilisés dans cette étude.

Produits	Formules	Fournisseurs	Utilisation
Chlortétracycline chlorhydrate	$C_{22}H_{23}N_2O_8Cl \cdot HCl$	Saïdal	Polluant
Rouge Bemacid	$C_{24}H_{20}O_6N_4S_2NaCl$	EATIT de Tlemcen	Polluant
Glucose	$C_6H_{12}O_6$	BIOCHEM Chemopharma	Milieu de culture pour la biomasse
Péptone de caséine (Tryptone)		BIOCHEM Chemopharma	Milieu de culture pour la biomasse
Dihydrogénophosphate de potassium	KH_2PO_4	BIOCHEM Chemopharma	Milieu de culture pour la biomasse
Nitrate d'ammonium	NH_4NO_3	BIOCHEM Chemopharma	Milieu de culture pour la biomasse
Acide chlorhydrique	HCl	BIOCHEM Chemopharma	Ajuster le pH
Hydroxyde de sodium	NaOH	BIOCHEM Chemopharma	Ajuster le pH
Pierres de Pouzzolane		L'entreprise de ciment "SCIBS BENI SAF "	Un Support pour la biomasse

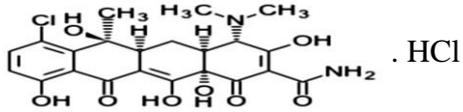
3.1.1. La Chlortétracycline chlorhydrate

La Chlortétracycline est un antibiotique de la famille des tétracyclines à large spectre [228]. On l'a choisi pour les critères suivants :

- La forte consommation que ce soit en médecine humaine ou en médecine vétérinaire [229, 230].
- L'écotoxicité de cet antibiotique [231].

Les caractéristiques ainsi que sa structure chimique sont données dans le tableau 3.2 ci-dessous :

Tableau 3.2: Caractéristiques physico-chimiques de la Chlortétracycline Chlorhydrate [232, 233]

DCI	Chlortétracycline Chlorhydrate (CTC)
Structure	
La formule moléculaire	$C_{22}H_{23}ClN_2O_8 \cdot HCl$
Famille	Tétracyclines (TCs)
Apparence	poudre jaune
Masse molaire (mg/l)	515.34 g /mol
Solubilité	8600 mg/L
Densité (g/cm^3)	1.7 ± 0.1 à $25^\circ C$
point de fusion	$210 - 215^\circ C$
Log $K_{o/e}$	-0.53 ± 0.8253
pK_a	$3,33 \pm 0.30$ $7,55 \pm 0.02$ $9,33 \pm 0.30$

3.1.2. Le Rouge Bemacid (RB E-TL)

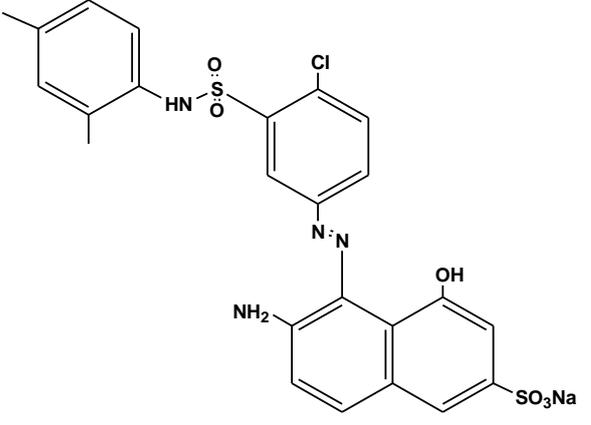
Le Rouge Bemacid est un colorant industriel de synthèse pour la teinture de textiles chimiques à propriétés polyamides. Il appartient à la catégorie des colorants azoïques anioniques solubles dans l'eau. Il a été fourni par la société de production de soie artificielle (EATIT de Tlemcen). Il est produit et commercialisé par des firmes étrangères.

Il a été sélectionné en raison de :

- ✓ Sa large application.
- ✓ Sa forte solubilité dans l'eau.
- ✓ Sa toxicité résiduelle élevée.

Les caractéristiques physico-chimiques ainsi que sa structure chimique sont données dans le tableau 3.3 ci-dessous :

Tableau 3.3 : Caractéristiques physico-chimiques de Rouge Bemacid [234].

Structure	
Masse Molaire (g/mol)	583
Formule chimique	C ₂₄ H ₂₀ O ₆ N ₄ S ₂ NaCl
Famille	Colorant azoïque
Aspect	Poudre rouge
Solubilité dans l'eau	Elevée

3.2. Méthodes analytiques

3.2.1. Spectrophotomètre UV-Visible

L'absorbance a été mesurée par un spectrophotomètre UV-Visible type Geneys 10UV.

Les deux polluants, la Chlortétracycline (CTC) et le Rouge Bemacid (RB E-TL) ont été dosés par spectrophotométrie UV-Visible entre 200 et 600 nm.

Les pics d'absorptions maximales de CTC et le RB E-TL se situent respectivement à 369 et à 504 nm, les analyses seront réalisées à ces longueurs d'onde.

Le pourcentage d'élimination de polluants est calculé à partir de la relation suivante :

$$R\% = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad \text{Eq 3.1}$$

Avec:

C₀: Concentration initiale du polluant.

C_t : Concentration du polluant à l'instant t.

3.2.2. Mesure du pH

Le pH de la solution a été mesuré en utilisant un pH mètre de marque HACH. Il est étalonné avec des solutions de pH 4,00; 7,00 et 10,00.

3.2.3. Caractérisation de la pouzzolane et des boues

3.2.3.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier IRTF

La méthode d'analyse la plus fréquemment utilisée pour identifier les molécules organiques et inorganiques est la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier. Elle utilise un rayonnement électromagnétique dans la gamme infrarouge pour détecter les propriétés vibrationnelles des liaisons présentes dans ces molécules. Le spectre obtenu par cette méthode fournit des informations sur les liaisons chimiques caractéristiques du matériau, permettant l'identification des composés organiques et l'analyse de la présence d'espèces adsorbées ou greffées. Les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un spectrophotomètre SHIMADZU FTIR-8400 piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel pour l'acquisition et le traitement des résultats. Les échantillons ont été analysés entre 400 et 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} en utilisant des pastilles en KBr.

3.2.3.2. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire MEB- EDX

La morphologie et l'identité chimique de la pouzzolane ont été caractérisées par microscopie électronique à balayage (MEB, FEI QUANTA 650) équipée d'une spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie (EDX, BRUKER X Flash 6/10). Les photos du MEB sont prises à 15 kV à différentes magnitudes.

3.2.4. Analyse microbiologique

Afin d'appréhender l'implantation des populations microbiennes ayant lieu dans le bioréacteur lors du processus de biosorption, de la biomasse fixée qui pourrait résister aux concentrations toxiques de polluant, des analyses microbiologiques ont été effectuées au niveau de laboratoire microbiologie de l'université de Béjaia. Le support a été lavé par l'eau physiologique. Dans ce cas, un lavage est effectué pour récupérer les cellules fixées. La microflore récupérée après lavage a étéensemencée sur des milieux sélectifs appropriés (BCPL, VRBL, Mac Conkey, King B, Giolitti-cantoni, Baird Parker, Rothe, OGA, Sélénite-cystine, BEA, XLD).

3.3. Méthodologie

3.3.1. Traitement biologique (la biosorption)

3.3.1.1. Etude statique (batch)

Dans cette partie, on s'est intéressé à l'élimination de la Chlortétracycline (CTC), par voie biologique. L'approche utilisée dans la biosorption en batch est la détermination de la cinétique et le temps d'équilibre entre biomasse - CTC, sous différentes conditions expérimentales (l'état de la biomasse, la granulométrie du support, la vitesse d'agitation, la masse du support, la concentration initiale du CTC, le pH de la solution et la température) dont le but de déterminer les conditions optimales d'une part et d'autre part l'application des modèles cinétiques et des isothermes de biosorption. La méthodologie suivie est présenté ci-dessous.

a. Le support de la biomasse (la pouzzolane)

a.1. Définition

La pouzzolane est une roche d'origine volcanique issue d'une formation basaltique, sa couleur va du noir au rouge selon le degré d'oxydation du fer qu'elle contient, sa forme dépendant de la partie cristalline. Nous nous sommes appuyés sur cette roche dans nos expérimentations car elle est pratique pour sa facilité d'obtention et son faible coût en plus de ses propriétés d'immobilisation des cellules microbiennes par adsorption [235, 236]. La figure suivante (3.1) représente la forme de la pouzzolane.



Figure 3.1 : La roche de la pouzzolane.

La pouzzolane, utilisée comme un matériau support, nous a été fournie par l'entreprise de ciment "SCIBS" de BENI SAF sous forme de caillou, Cette pouzzolane extraite du gisement de Bou Hamidi situé à 2,5 km de Béni-Saf (nord-ouest algérien)

représenté par une montagne de forme conique appelée El Kalcoul dont la côte absolue est de 236 m.

a.2. Les Caractéristiques physico-chimiques de la pouzzolane

Le diffractomètre à rayons X XRD Philips PW 3710 a été utilisé pour déterminer la composition chimique de la pouzzolane. Les caractéristiques texturales du support ont été calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote à l'aide du dispositif micrométrique ASAP 2010 [237].

a.3. Préparation des grains de la pouzzolane

Pour obtenir la granulométrie désirée, les roches de la pouzzolane ont été traitées comme suit:

- ✓ Concassage des roches de la pouzzolane en morceau par un mortier ;
- ✓ Un broyage, dans le but d'obtenir un matériau d'une granulométrie désirée;
- ✓ Tamisage à l'aide des tamis, de marque Retsch, Type AS200 digit permettant de cueillir des particules de différentes granulométries entre 1 et 7 mm ;
- ✓ Lavages répétés avec l'eau de robinet pour enlever la poussière suivi d'un séchage ;
- ✓ La pouzzolane est immergée dans l'alcool 96 % pendant 24 heures Ensuite, elle est rincée à l'eau oxygénée afin d'éliminer toute trace restante d'alcool et cela dont le but d'éliminer toute impureté contenue dans la pouzzolane ;
- ✓ Après plusieurs rinçages à l'eau distillée, le support est séché à 102°C dans une étuve pendant une nuit, jusqu'à poids constant. Enfin, la pouzzolane est stérilisée à 150°C pendant 30 minutes [104].

b. Caractérisation et composition des eaux utilisées

b.1. Eau usée synthétique

C'est une solution qui aide à la croissance et à la reproduction des micro-organismes. Nous avons préparé une eau usée synthétique présentant une composition similaire à celle des eaux usées. Cette solution contient une quantité de sucre (glucose). L'azote et le phosphore sont ajoutés sous forme de sels ; de nitrate d'ammonium, de peptone de caséine et dihydrogénophosphate de potassium en respectant les rapports C/N = 10 et, C/P = 50. La solution est préparée dans un litre d'eau de robinet [237].

La composition chimique de l'eau de robinet utilisé dans la préparation d'eau synthétique est donnée dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : La composition chimique de l'eau de robinet (ADE).

Paramètres	TH (mg/L)	TAC (mg/L)	Ca ²⁺ (mg/L)	Mg ²⁺ (mg/L)	NH ₄ ⁺ (mg/L)	NO ₂ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH
L'eau de robinet	44,5	499	83	43,2	0,01	0,004	300	7,62

b.2. Eau d'ensemencement (l'inoculum)

La préparation de l'inoculum consiste à faire adapter des souches microbiennes dans le milieu à traiter en aérobiose. Ce milieu permet leur croissance afin d'obtenir des concentrations élevées en biomasse. Afin de mener cette opération, nous avons ensemencé le milieu synthétique par une eau usée prélevée au niveau de l'émissaire du rejet des eaux usées domestiques de la ville de Ain Defla (STEP). Les principales caractéristiques de cette eau sont regroupées dans les tableaux 3.5 et 3.6.

Tableau 3.5 : Les caractéristiques physico-chimiques de l'effluent prélevé à l'entrée de la STEP de Ain Defla.

Paramètres	DCO	DBO ₅	NO ₂ ⁻	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	PO ₄ ³⁻	Phosphate total	MES à 105 °C
Concentration (mg/L)	288	208	0,291	2,27	21,1	2,39	7,33	116

Tableau 3.6 : Les caractéristiques microbiologiques de l'effluent prélevé à l'entrée de la STEP de Ain Defla.

Paramètres microbiologiques	Coliformes totaux	Coliformes fécaux	Streptocoques fécaux	Germes aérobies à 37°C	Germes aérobies à 22°C
Nombre de germes (germes/100mL)	12000	9000	7000	944000	760000

c. Méthodologie

Nous avons suivi les étapes suivantes :

c.1. Préparation du biofilm (Immobilisation)

L'inoculum est constitué d'une microflore naturelle (bactéries, levures et moisissures...etc). L'implantation de ces microorganismes ainsi que la colonisation du

support sont réalisées par l'inoculation d'un mélange de 200 mL de culture activée (eau usée urbaine) avec 800 mL de l'effluent synthétique. L'ensemble est sous agitation pendant 24 heures, cette dernière est assurée par un barreau magnétique introduit à l'intérieur du bioréacteur tournant à une vitesse de 70 tours /min ce qui permet la diffusion de l'oxygène dans le milieu, et ce-ci dans le but d'obtenir une prolifération de la biomasse.

Un volume de 200 mL de ce mélange est introduit dans un bioréacteur (erlenmeyer de capacité de 250 mL), ce dernier contient 30 g de la pouzzolane, l'ensemble est laissé en régime statique et sous faible agitation à l'aide d'un agitateur magnétique multipostes Heidolph UNIMAX 1010, pendant 24 heures pour obtenir un meilleur taux de fixation et un bon développement microbien [104] (figure 3.2). Les microorganismes immobilisés sur la pouzzolane forment ce que l'on appelé "lit microbien".

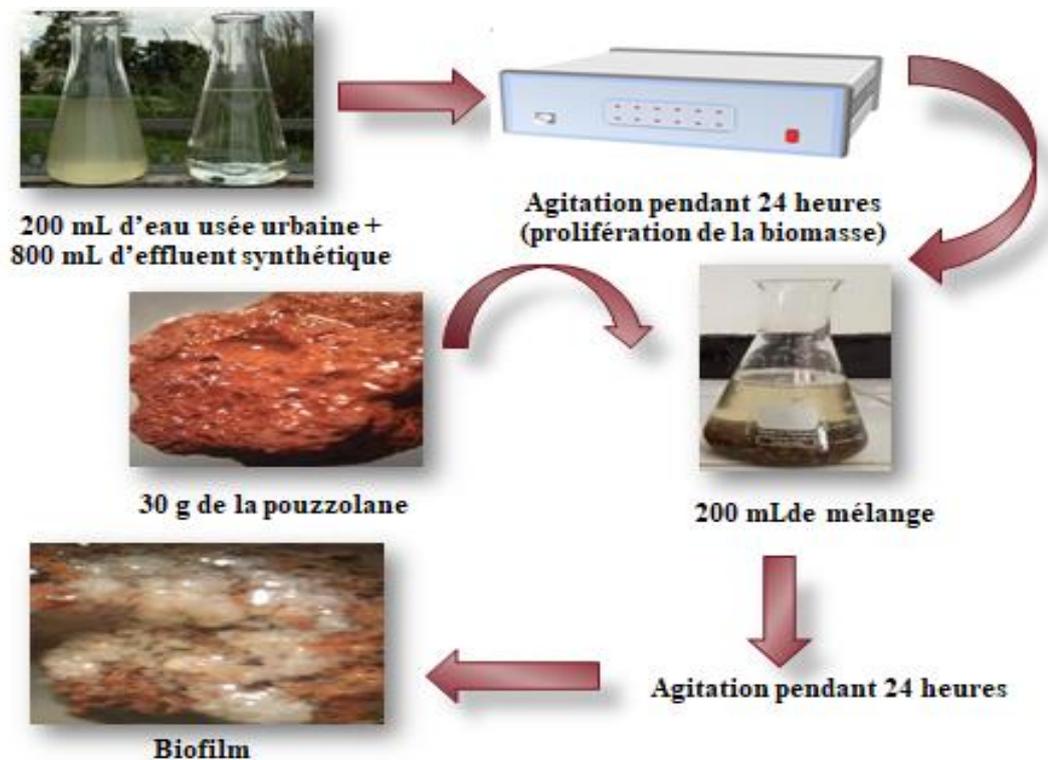


Figure 3.2 : Schéma représentant les étapes de l'immobilisation des cellules microbiennes.

c.2. Optimisation des paramètres pour l'élimination de la CTC

L'optimisation consiste à étudier l'influence des paramètres suivants :

- L'état de la biomasse ;
- La granulométrie du support (la pouzzolane) ;
- La vitesse d'agitation ;

- La masse du support ;
- Le pH ;
- Le temps de contact ;
- La concentration initiale de CTC ;
- La température ;

Protocole expérimental

Toutes les expériences de l'élimination de l'antibiotique CTC, ont été réalisées dans un réacteur batch (Figure 3.3).

Dans un erlenmeyer de 250 mL, une quantité de 30 g de pouzzolane préalablement colonisée par des cellules microbiennes est ajoutée à 200 ml d'une solution synthétique de CTC de concentration 40 mg/L à pH 7,44. L'ensemble est secoué à une vitesse constante de 120 tr/min à température ambiante pendant 5 h. Les échantillons prélevés sont centrifugés à 4000 tr/min pendant 20 min à l'aide d'une centrifugeuse Eppendorf 5804 et le surnageant est analysé pour déterminer la concentration résiduelle de CTC par spectrophotomètre UV/Vis à une longueur d'onde de 369 nm.

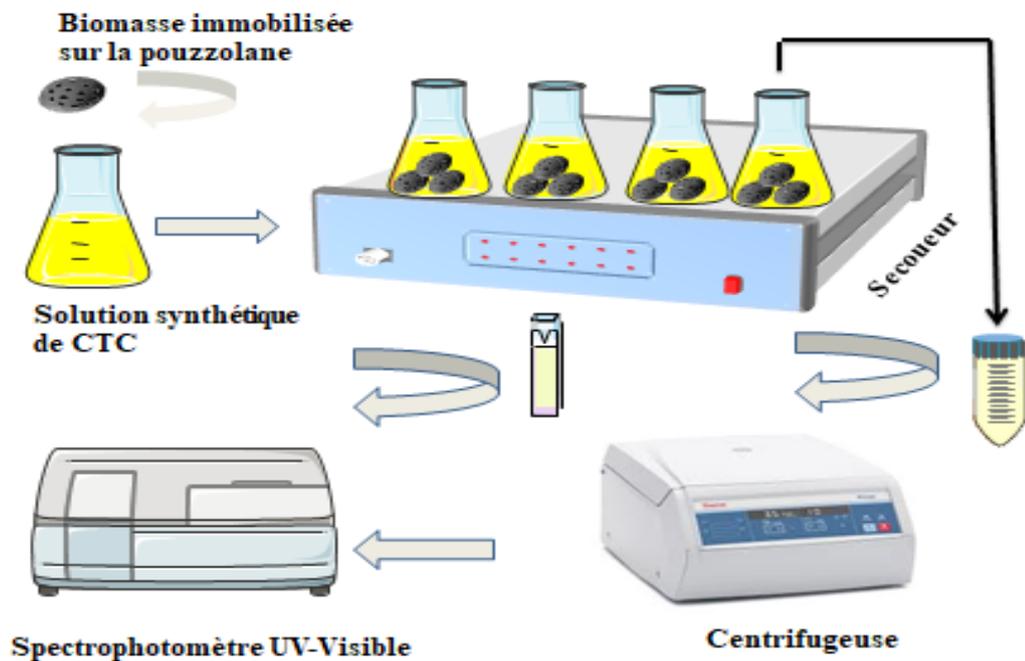


Figure 3.3 : Dispositif expérimental de la biosorption en batch.

c.2.1. Influence de l'état de la biomasse

L'étude de l'influence de l'état de la biomasse consiste à faire une comparaison entre le taux d'élimination de CTC par des microorganismes fixés sur la pouzzolane et des microorganismes en suspension. Pour ce faire, on a introduit successivement 200 mL de la solution de CTC de concentration 40 mg/L dans deux erlenmeyers de capacité de 250 mL, l'un contient 30 g de pouzzolane de granulométrie 4-5 mm sur laquelle la biomasse est immobilisée et l'autre un mélange eau usée urbaine et solution aqueuse synthétique. L'ensemble est agité à 120 trs/min pendant 5 heures.

c.2.2. Influence de la granulométrie du support (la pouzzolane)

Dans une série des erlenmeyers de capacité de 250 mL, on a introduit successivement 200 mL de la solution de CTC de concentration 40 mg/L avec 30 g de pouzzolane de différentes granulométrie (1-2, 2-3, 3-4, 4-5 et 6-7 mm). Le mélange est agité pendant 5 heures à une vitesse d'agitation de 120 tours/min.

c.2.3. Influence de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène de biosorption. Une agitation modérée favorise la bioélimination. A cet effet l'optimisation de ce paramètre a été réalisée en variant la vitesse d'agitation entre 100 et 180 tr/min, tout en fixant les paramètres suivants :

- La concentration de CTC est 40 mg/L.
- La masse de la pouzzolane est 30 g.
- La granulométrie du support (la pouzzolane) est entre 4 et 5 mm.
- La température est 25°C.
- Le volume de la solution traitée est 200 mL.

c.2.4. Influence de la masse de support (la pouzzolane)

Les expériences ont été réalisées en utilisant différentes masses de pouzzolane : 15, 30, 45 et 60 g pour 40 mg/L de CTC à la température 25°C et à pH libre (pH = 7,44).

c.2.5. Influence du pH

Le pH initial est l'un des principaux paramètres qui influe sur l'efficacité de la biosorption. L'effet du pH de la solution sur ce procédé a été étudié en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 4, 6, 7,44 et 9. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 45 g de pouzzolane de granulométrie 4-5 mm à 200 mL de la solution de CTC de concentration 40

mg/L à température constante. La valeur du pH initial des solutions est ajustée par des solutions de NaOH (0,1N) et HCl (0,1N).

c.2.6. Influence de la concentration en CTC

L'effet des concentrations initiales en antibiotique a été mis en évidence en variant les concentrations de 20 à 120 mg/L en CTC, tout en maintenant les mêmes conditions opératoires.

c.2.7. Influence de la température

L'effet de la température sur la biosorption de polluant est effectué en agitant les suspensions dans un bain-marie thermostaté, de marque DAIHAN Scientific à des températures : 25, 30 et 35 °C. La solution traitée est de 200 mL de concentration 40 mg/L, pH = 7,44 et une vitesse d'agitation de 160 trs/min.

3.3.1.2. Etude dynamique

Dans le but de rapprocher du mode industriel, on s'est intéressé à la biosorption du colorant Rouge Bemacid en régime dynamique pour le traitement des eaux usées. Ce procédé présente plusieurs avantages parmi lesquels : le grand volume d'eau usées à traiter [238], la facilité de mise en œuvre et le rendement élevé [104].

La performance de la colonne de biosorption à lit fixe sur un support (la pouzzolane) généralement décrite au travers de courbes de percée qui traduisent le profil de concentration du soluté en sortie de colonne en fonction du temps. L'apparition du temps de percée (temps où la concentration du polluant en sortie est égale à 5% de la concentration initiale de la solution à traiter) ainsi que sa forme sont des caractéristiques très importantes pour prédire la durée de vie d'un filtre et donc prévoir son remplacement ou sa régénération afin qu'il présente toujours la même efficacité à éliminer le polluant [239].

L'objectif principal de cette étude réside dans la modélisation des courbes de percée obtenues lors de la biosorption du colorant Rouge Bemacid RB E-TL sur colonne à lit fixe en fonction de divers paramètres opératoires tels que la concentration initiale du polluant, le débit d'alimentation et la hauteur du lit fixe, en appliquant les modèles mathématiques à savoir : le modèle de Bohart et Adams, Thomas, Yoon Nelson et Yan. Ces modèles permettent d'exprimer les différents paramètres contrôlant les performances de la biosorption en régime dynamique.

a. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental est composé d'un bioréacteur à lit fixe, une colonne cylindrique en polychlorure de vinyle (PVC) transparent ayant un diamètre de 2,5 cm et une hauteur de 80 cm (figure 3.4). Ce matériau, étant résistant aux produits chimiques, est choisi car il permet de visualiser les écoulements et les niveaux des fluides à l'intérieur du bioréacteur, sur lequel nous avons réalisé les différents niveaux de prélèvement.

Afin de répartir uniformément la solution sur toute la section transversale de la colonne, une plaque tamis en plastique déposée au fond de la colonne qui supporte des billes de verre de 0,5 à 0,6 cm de diamètre. Un bac de stockage en PVC d'une capacité de 10 litres situé en bas est rempli de solution colorée de concentration connue et raccordé par une pompe péristaltique de type Prominent, modèle E 2100, ayant un débit compris entre 0,5 et 60 mL/min et ceci dont le but d'alimenter la colonne en colorant. La solution traitée est recueillie du bac de récupération en continu

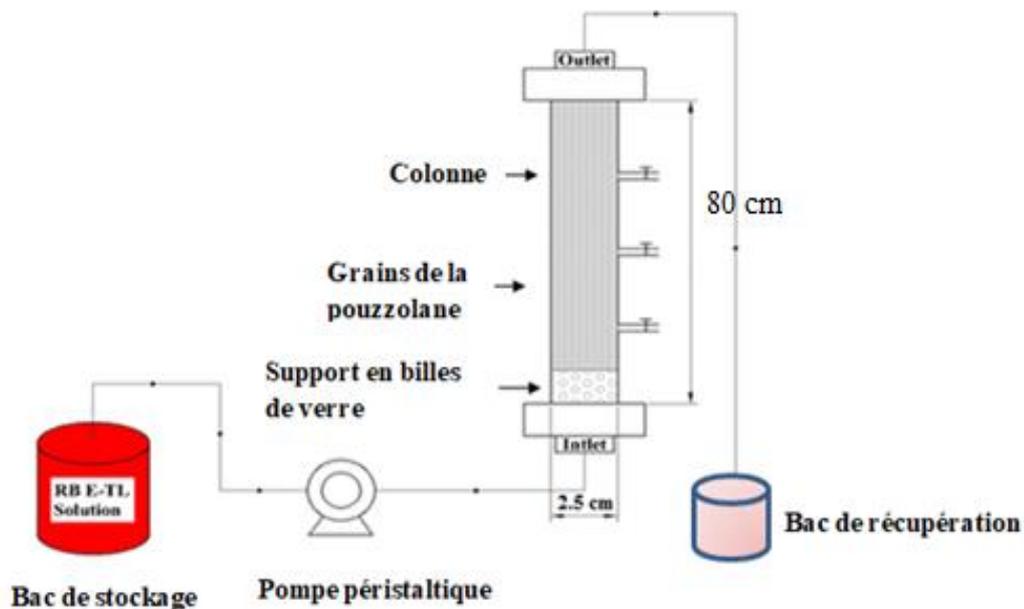


Figure 3.4 : Dispositif expérimental de la biosorption en régime dynamique.

b. Principe de fonctionnement

Le bouillon nutritif et les micro-organismes ont été pompés avec un flux ascendant qui garantit une distribution uniforme sur un garnissage poreux (pouzzolane) accumulé sur une hauteur donnée à un débit de 8 mL/min pendant 3 jours, visant l'optimisation de l'adhésion et de la croissance du biofilm. Le débit élevé (8 mL/min) est utilisé pour

permettre la formation d'un biofilm compact et résistant au stress de l'érosion. Une loupe binoculaire a été utilisée pour détecter la formation de biofilm sur la pouzzolane.

Après la formation du biofilm, la solution aqueuse de colorant RB E-TL est pompée à l'aide d'une pompe péristaltique. Différents paramètres expérimentaux ont été examinés pour évaluer les performances du biofilm tel que la hauteur de lit, le débit et la concentration initiale de RB E-TL. Le pH de la solution dans cette expérience est de 7 à 7,5.

À la fin de chaque essai, la colonne est lavée avec un bouillon nutritif à un débit (8 mL/min) pour réduire l'épaisseur du biofilm, ralentir sa maturation et maintenir le biofilm en réduisant la diversité bactérienne [240]. Il est à noter que le biofilm n'est pas régénéré, il est lavé fréquemment pour réduire son épaisseur. Les résidus entraînés dans les eaux de lavage sont séchés puis détruits. La concentration résiduelle en colorant dans le surnageant a été déterminées par la mesure de l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre à une longueur d'onde fixe (504 nm).

c. Paramètres de la biosorption

c.1. Influence de la concentration initiale en colorant

Pour déterminer l'influence de la concentration initiale en colorant sur la courbe de percée, nous avons fait varier la concentration de colorant de 40 à 100 mg/L, les autres paramètres sont fixés aux valeurs suivantes ; un débit de 1mL/min, une hauteur de lit de 20 cm correspondant à une masse de pouzzolane de 60 g.

c.2. Influence du débit d'alimentation

Le débit d'alimentation est un paramètre très important, qui influe sur la capacité de biosorbant. Pour cette étude nous avons fixé la concentration initiale du colorant à 60 mg/L, la hauteur du lit étant de 20 cm. Ensuite nous avons varié le débit d'alimentation de 1, 2 et 4 mL/min.

c.3. Influence de la hauteur du lit

L'effet de la hauteur du lit sur la courbe de percée est étudié en faisant passer la solution colorée à travers le lit à garnissage, tout en variant la hauteur du lit de 20 à 60 cm, en maintenant le débit et la concentration initiale constants.

3.3.2. Traitement électrochimique (l'électrocoagulation)

Dans notre travail, nous avons utilisé l'électrocoagulation (EC) comme système de traitement d'une eau usée synthétique chargée par la CTC et le RB E-TL. Ce système présente l'avantage d'une utilisation très réduite des produits chimiques, un temps de traitement réduit et production d'une faible quantité de boues, comparée aux traitements chimiques.

L'approche globale de cette partie consiste à :

- ◆ Etudier l'effet des paramètres expérimentaux sur l'élimination de l'antibiotique CTC et le colorant RB E-TL par électrocoagulation et par le procédé combiné BIO+EC ;
- ◆ Caractériser les boues obtenues après traitements par électrocoagulation et procédé combiné : par l'analyse IRTF, par microscope électronique à balayage MEB et par spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie EDX.

3.3.2.1. Dispositif et protocole expérimental

Le dispositif expérimental de l'électrocoagulation en batch est constitué d'une enceinte en verre de capacité de 600 mL avec un volume utile de 500 mL, dans laquelle sont immergées deux électrodes en aluminium ou en fer et en acier inoxydable de mêmes dimensions (11 cm × 4 cm) d'une épaisseur $e = 1\text{mm}$ (figure 3.5). La surface immergée (active) de chaque électrode est de 28 cm^2 . Ces électrodes sont séparées par une distance de 1 cm, cette valeur faible permet de limiter la chute ohmique. La forme plane des électrodes permet un montage et un nettoyage faciles des plaques [241]. Ces dernières sont branchées aux bornes d'une alimentation de courant continu de marque MCP lab. electronics /MODEL : M10-TP3003L délivrant une tension maximale de 30 V et une intensité maximale de 2A.

La tension et l'intensité du courant sont mesurées respectivement à l'aide d'un voltmètre de marque CHAUVIN ARNOUX /C.A 402 VOLTMETER et d'un ampèremètre de marque CHAUVIN ARNOUX /C.A 401 AMPMETER. L'homogénéisation de la solution est effectuée à l'aide d'un agitateur magnétique de type AGIMATIC-N.

Un volume de 500 mL d'eau à traiter (eau synthétique contenant soit l'antibiotique CTC de concentration 40 mg/L ou le colorant Rouge Bemacid RB E-TL de concentration 60 mg/L) est mise dans le réacteur sous agitation mécanique à 90 trs/min. L'intensité du courant est fixée à 400 mA, pendant un temps de 60 minutes. Des prélèvements sont effectués à des intervalles de temps réguliers à la température ambiante 25 °C. La

suspension est ensuite centrifugée à 4000 tr/min, pendant 20 min, pour éliminer la turbidité de la solution. Les surnageant sont analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'onde adéquates. Le nettoyage des électrodes s'effectue après chaque essai, on doit les sécher après, on les pèse.

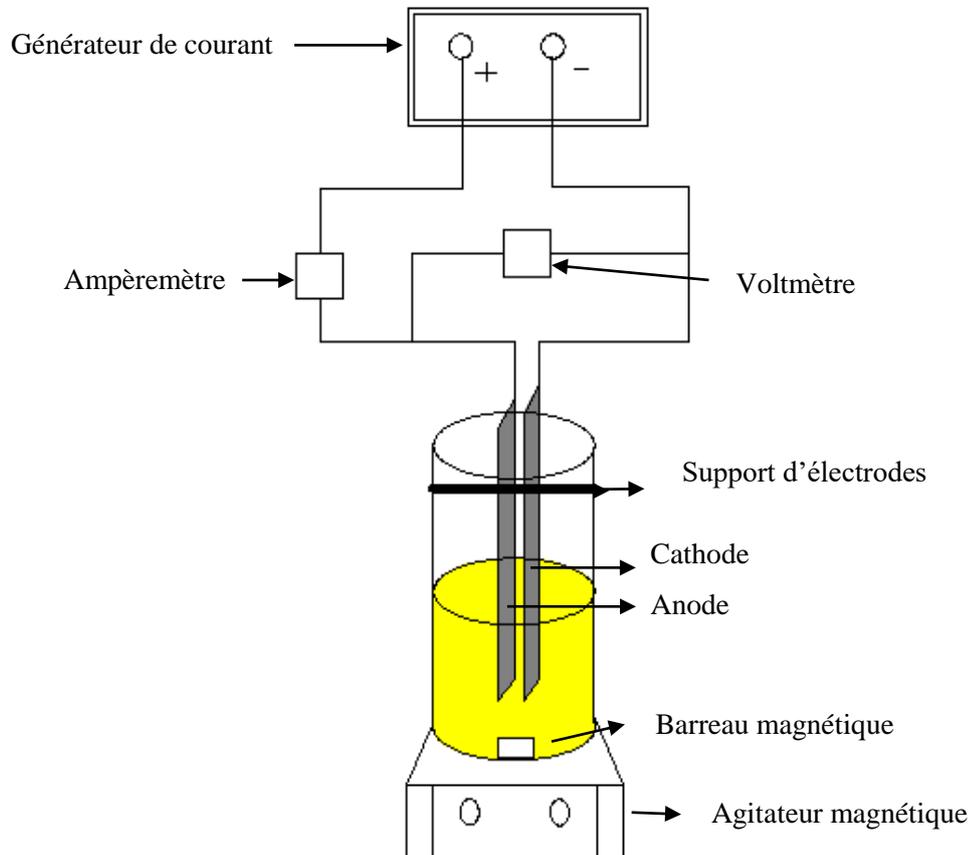


Figure 3.5 : Dispositif expérimental de l'électrocoagulation.

3.3.2.2. Les électrodes

a. Nature des électrodes utilisées

Les électrodes utilisées dans notre travail sont en aluminium, en fer et en acier inoxydable.

Les électrodes en fer fourni par PROMETAL de Miliana, constitue d'un acier doux, de nuance Européenne EN10209, DC06EK. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau 3.7.

Tableau 3.7: Composition chimique de l'acier de type DC06EK.

Elément	Fe	Si	Mn	Al	C	S	P
Pourcentage (%)	99,69	0.01	0.22	0.029	0.042	0.005	0.009

La composition chimique de l'électrode en aluminium est donnée dans le tableau 3.8.

Tableau 3.8: Composition chimique de l'électrode en aluminium.

Elément	Fe	Si	Mn	Al	Ti	Cu	Mg	Zn	Autres
Pourcentage (%)	0,04	0,25	0,05	98,54	0,05	0,05	0,05	0,07	0,9

L'électrode en acier inoxydable est de type 316 L qui a été fourni par Giplait d'Arib, wilaya d'Ain Defla. La composition chimique de ce métal est donnée dans le tableau 3.9.

Tableau 3.9 : Composition chimique de l'acier inoxydable.

Elément	Fe	Si	Mn	C	S	P	Cr	Ni	Mo
Pourcentage (%)	65,91	1	2	0,02	0,03	0,04	17	11,5	2,5

b. Nettoyage des électrodes

Le nettoyage mécanique et chimique des électrodes est nécessaire avant chaque expérience. Les différentes étapes du nettoyage sont comme suit :

- Rinçage avec de l'eau courante.
- Polissage à l'aide d'un papier abrasif au niveau de leurs surfaces pour l'élimination de la couche de passivation.
- Décapage dans une solution d'acide chlorique (HCl 0,2 N) pendant (3 à 5 min).
- Rinçage avec de l'eau distillée.
- Les électrodes sont séchées et pesées avant et après chaque expérience d'électrocoagulation dans le but de calculer le rendement faradique.

3.3.2.3. Paramètres influençant l'électrocoagulation

L'étude de l'influence de plusieurs paramètres sur ce procédé a été examinée. En particulier :

- ✓ Nature du matériau des électrodes ;
- ✓ pH initial de la solution ;
- ✓ Intensité du courant ;
- ✓ Distance inter-électrodes ;
- ✓ Concentration en polluant ;
- ✓ Vitesse d'agitation ;
- ✓ Température.

a. Effet de la nature des électrodes

Le choix du type d'électrode pour tout procédé électrochimique est critique car l'efficacité du traitement dépend des performances des électrodes.

Afin de sélectionner la meilleure combinaison d'électrodes qui donne le meilleur rendement d'élimination de polluant, une série d'expériences a été réalisée au cours de laquelle les électrodes Al-Al, Fe-Fe, Fe-Al, Al-Fe, Fe-acier inoxydable et Al-acier inoxydable sont changées à chaque fois. Les conditions opératoires sont résumées comme suit : pH de la solution, $I = 400$ mA, C_0 (CTC) = 40 mg/L, C_0 (RB E-TL) = 60 mg/L, $d = 1$ cm, $v_{Ag} = 90$ trs/min, $T = 25^\circ\text{C}$.

b. Influence du pH initial de la solution

Le pH initial est l'un des principaux paramètres affectant l'efficacité de l'EC. Pour montrer son effet sur l'élimination du polluant à une concentration de 40 mg/L pour l'antibiotique et 60 mg/L pour le colorant, le pH de la solution a été ajusté entre 2 et 12, par un acide (acide chlorhydrique 0.1N) ou une base (soude 0.1N). Le courant imposé est de 400 mA et la distance entre les électrodes est de 1 cm à la température ambiante.

c. Influence de l'intensité du courant

L'intensité du courant est considérée comme un paramètre important en électrocoagulation. Pour étudier son effet sur l'élimination des polluants de concentrations 40 et 60 mg/L pour CTC et RB E-TL respectivement, une série d'expériences a été réalisée avec les paramètres suivants maintenus constants : le pH de la solution, la distance inter-électrodes $d = 1$ cm et une vitesse de 90 trs/min. L'intensité du courant a été variée de 100 à 600 mA.

d. Influence de la concentration initiale de polluants

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du polluant lors du traitement par l'EC, une série de solutions de concentrations bien déterminées 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg/L a été étudiée, en gardant tous les autres paramètres fixés, à savoir : le pH initial de la solution, $I = 400$ mA, la distance séparant les électrodes 1 cm, la vitesse d'agitation 90 trs/min et $T = 25^\circ\text{C}$.

e. Influence de la distance inter-électrodes

L'effet de la distance entre les électrodes sur l'électrocoagulation est examiné. Cette dernière a été variée de 1 à 3 cm, tout en fixant l'intensité du courant à 400 mA et la concentration initiale de CTC à 40 mg/L et celle de RB E-TL 60 mg/L à pH de la solution.

f. Influence de la vitesse d'agitation

Pour l'effet de la vitesse d'agitation sur la cinétique d'élimination des polluants, nous avons effectué une série d'essais avec différentes vitesses d'agitation à savoir : 90 tr/min, 300 tr/min, 500 tr/min et en fin sans agitation tout en fixant les autres paramètres.

g. Influence de la température

L'effet de la température sur la capacité d'élimination des polluants a été étudié seulement pour la CTC. Les expériences ont été réalisées dans un intervalle de température allant de 25 à 40°C pour une concentration initiale de 40 mg/L à pH de la solution et à 400 mA.

3.3.3. Traitement couplé BIO+EC

Les expériences de couplage consistent à ajouter une étape de biosorption avant l'électrocoagulation. Par la suite les mêmes étapes de protocole expérimental, d'analyse et de nettoyages sont effectuées. Le schéma du procédé est représenté sur la figure 3.6.

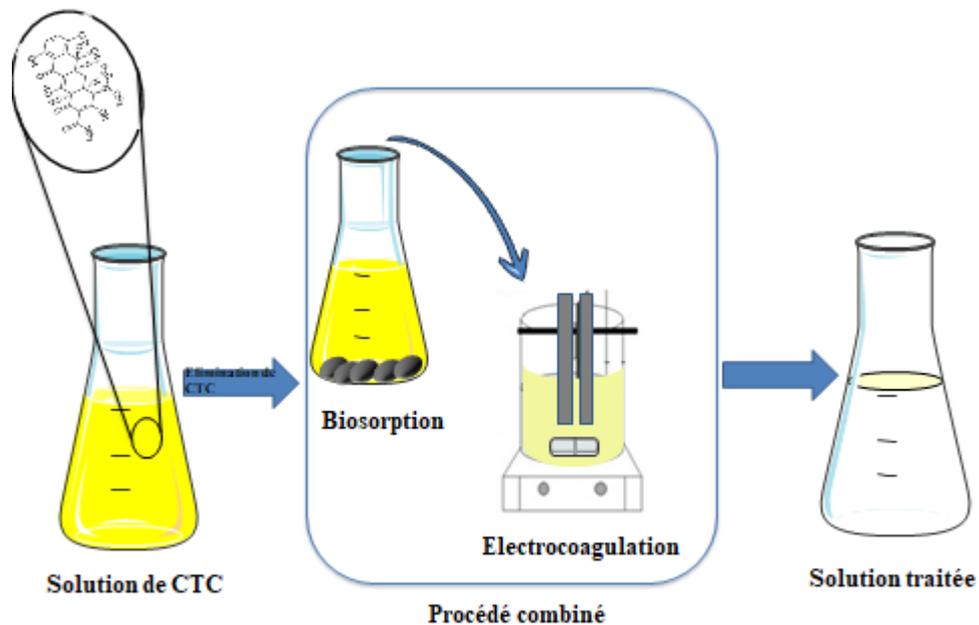


Figure 3.6 : Dispositif expérimental du procédé combiné BIO+EC.

CHAPITRE 4
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS
DE L'ÉLIMINATION DE
L'ANTIBIOTIQUE
CHLORTÉTRACYCLINE
CHLORHYDRATE

CHAPITRE 4

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DE L'ÉLIMINATION DE L'ANTIBIOTIQUE CHLORTÉTRACYCLINE CHLORHYDRATE

La présence de produits pharmaceutiques dans l'environnement et en particulier milieu aqueux (eaux de surface, eau potable) est considérée comme un problème environnemental en raison de leur risque toxicologique potentiel sur les organismes vivants même à l'état de traces. Les traitements conventionnels utilisés dans les stations d'épuration (STEP), ont témoigné leur incapacité à réduire considérablement la charge de ces molécules pharmaceutiques dans les effluents rejetés à un seuil acceptable de micropolluants [242]. Dans ce contexte notre étude s'est orientée vers le traitement combiné biologique – électrochimique dans la dépollution des eaux usées chargées en antibiotique chlortétracycline chlorhydrate (CTC).

Ce chapitre est divisé en quatre parties : La première est consacrée à la caractérisation du support qui est la pouzzolane.

La deuxième partie examine l'élimination de CTC par biosorption (BIO) en utilisant une biomasse microbienne immobilisée sur un matériau poreux qui est la pouzzolane.

La troisième partie traite l'effet de plusieurs conditions opératoires sur l'élimination de CTC par électrocoagulation (EC).

Dans la quatrième et la dernière partie, des essais de couplages (BIO + EC) sont effectués afin d'essayer d'approcher les cinétiques et de mettre en évidence les effets additifs ou synergique du procédé couplé (BIO + EC).

4.1. Caractérisation de la pouzzolane

4.1.1. Les caractéristiques physico-chimiques de la pouzzolane

Les principales caractéristiques physiques et chimiques de la pouzzolane sont regroupées dans les tableaux 4.1 et 4.2 respectivement [237] .

Tableau 4.1: Caractéristiques physiques de la pouzzolane.

Support	Surface spécifique (m²/g)	Volume des pores (cm³/g)	Diamètre des pores d (Å°)
Pouzzolane	4	0,011	109,58

Tableau 4.2: Analyse chimique (en % massique) de la pouzzolane.

Composition chimique	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	CaO	MgO	K ₂ O	SO ₃	PAF
% massique	17,50	46,10	10,50	3,40	10,50	3,80	1,50	0,40	4,41

PAF: perte au feu à 900 °C

Selon ces résultats, on remarque que la pouzzolane est un aluminosilicate présentant une faible surface spécifique et un diamètre important des pores, ce qui suggère le caractère poreux de ce matériau.

4.1.2. Analyse par spectroscopie infrarouge

En vue d'une identification plus complète des fonctions de surface de la pouzzolane, une analyse par spectroscopie infrarouge de sa structure a été étudiée. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 4.1.

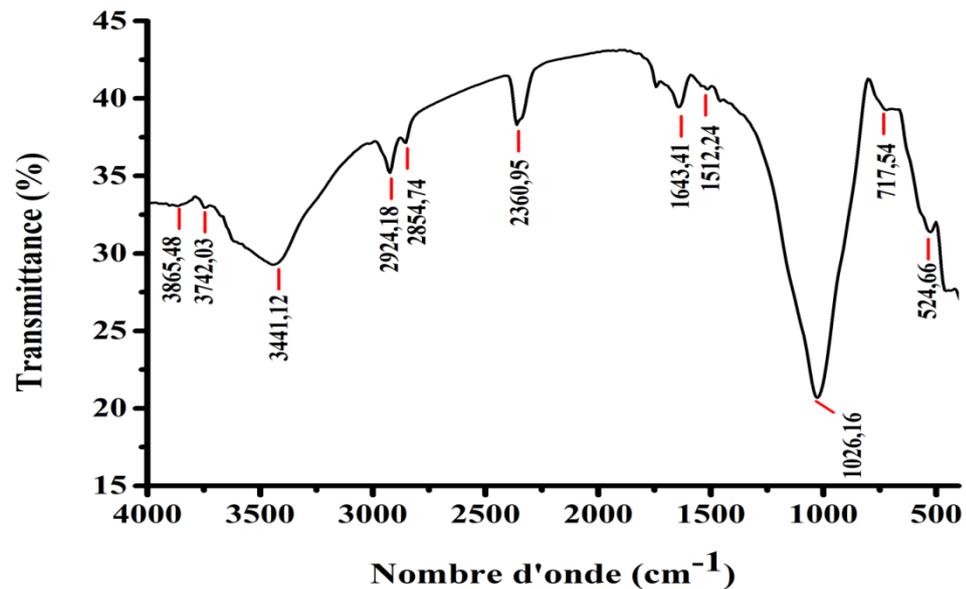


Figure 4.1: Spectre IRTF du Pouzzolane.

- ✓ Les bandes à 3865,48 et 3742,03 cm⁻¹ ont été attribuées aux vibrations d'élongation de Al-OH.
- ✓ Les larges bandes à 3441,12 et à 1643,41 cm⁻¹ sont dues à la vibration d'élongation (stretching) des groupements hydroxyles OH⁻ (groupes silanol (-Si-OH)) et aux molécules d'eau adsorbées à la surface [243].

- ✓ La bande à $2924,1 \text{ cm}^{-1}$ caractérise généralement les vibrations d'élongation des liaisons C-H dans les composés aliphatiques [244]. La présence de liaisons C-H aliphatiques dans le spectre IR de la pouzzolane, peut s'expliquer par la présence des impuretés organiques adsorbée à sa surface.
- ✓ La bande à $2360,95 \text{ cm}^{-1}$ pourrait être attribuée au mode de vibration CO_2 et à la vibration d'élongation H-SiO₃ [243].
- ✓ Les bandes observées à $1512,24$ et $717,54 \text{ cm}^{-1}$ sont attribuées aux groupes de carbonates, à savoir la calcite (CaCO_3) ou la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ [245,246].
- ✓ La bande large et intense à $1026,16 \text{ cm}^{-1}$ est due aux vibrations d'étirement asymétriques de la liaison Si-O des tétraèdres SiO₂ [246].
- ✓ La bande enregistrée à $524,66 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations des liaisons Si-O, Si-O-Al ou Si-O-Mg [247].

4.1.3. Microscopie électronique à balayage et micro-analyse élémentaire de la pouzzolane

Les photos du MEB sont prises à 15 kV à différentes magnitudes. La figure 4.2 illustre les images MEB ainsi que le spectre EDX de la pouzzolane. L'analyse MEB (figure 4.2 A, B) a montré que la surface de la pouzzolane a développé une porosité rugueuse et hétérogène. Comme illustré sur la figure 4.2 C, l'analyse EDX a révélé la présence de pics nets correspondant aux atomes Al, Si, Fe, Na, Ca, Mg, O et K qui confirme la présence de ces éléments dans la composition de la pouzzolane (tableau 4.2).

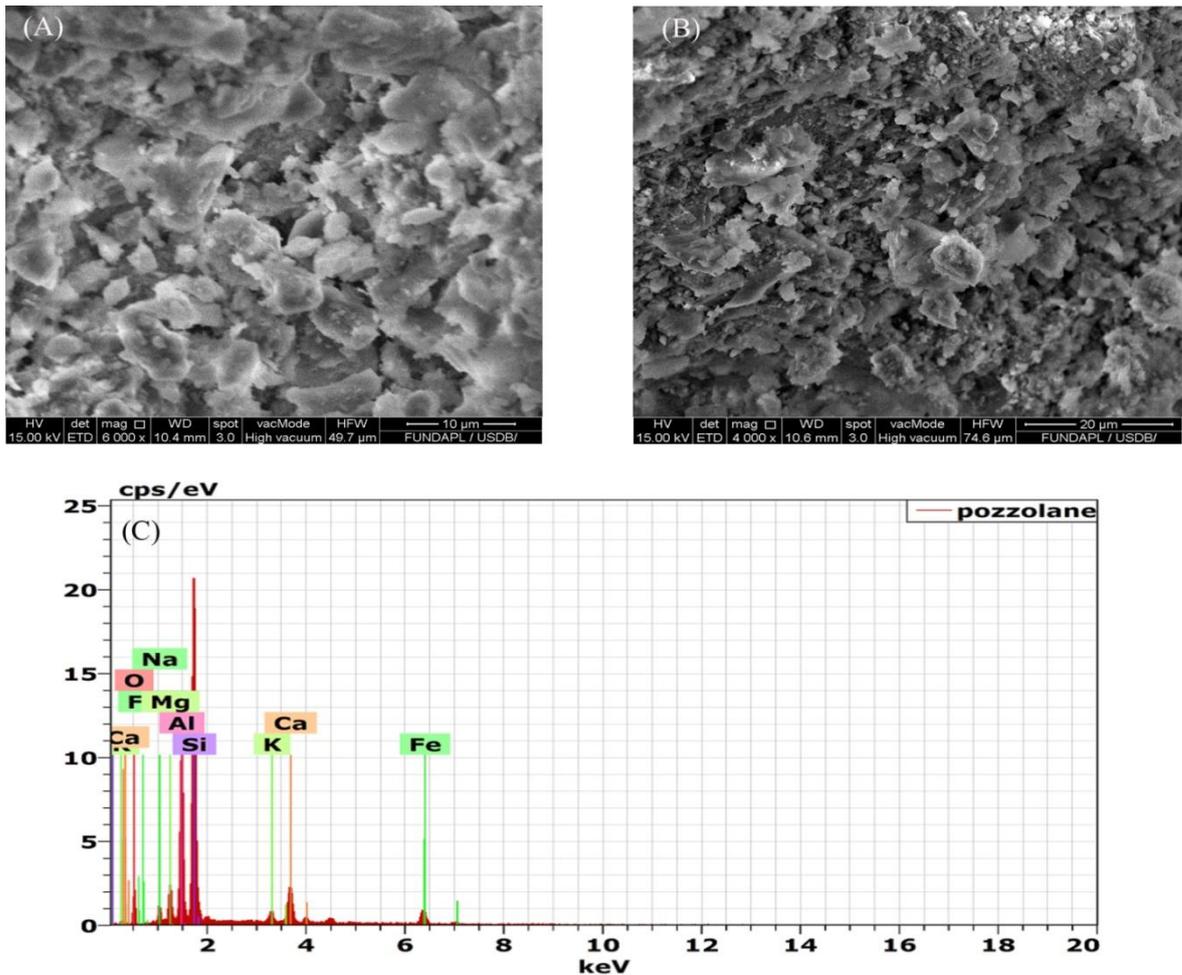


Figure 4.2 : (A, B) images du MEB et (C) spectre EDX de la pouzzolane.

4.2. Elimination du chlortétracycline chlorhydrate par biosorption

Dans cette section, nous exposons les résultats de la biosorption du chlortétracycline chlorhydrate (CTC) par une biomasse microbienne immobilisée sur un support poreux, à savoir la pouzzolane, dans un système batch.

4.2.1. Etude paramétrique

4.2.1.1. Influence de l'état de la biomasse

L'objectif de cette partie de l'étude est de comparer l'efficacité de l'élimination de l'antibiotique CTC en utilisant deux types de cultures: des microorganismes fixés sur la pouzzolane (immobilisés) et des microorganismes en suspension dans la solution. Les résultats relatifs à l'influence de l'état de la biomasse sont représentés sur la figure 4.3.

L'examen de cette figure, montre que le taux d'élimination augmente globalement en fonction du temps quel que soit l'état de la biomasse utilisée. Le taux d'élimination enregistré est de l'ordre de 87,64 % pour les cellules immobilisés et 60,6 % pour les

cellules libres pendant 300 minutes. On remarque que la cinétique d'élimination du CTC dans le cas des cellules immobilisées est plus rapide que celle dans le cas de la biomasse en suspension, ce qui est cohérent avec les travaux de Zhang et al. et Mahmoudi et al. [248,249]. Ce phénomène est dû au fait que les micro-organismes libres sont instables, possèdent une courte durée de vie et ne peuvent pas être régénérés facilement, ce qui affecte leur efficacité d'élimination [150]. La suprématie des microorganismes immobilisés par rapport à celles en suspension semble être attribuable à la densité cellulaire qui est en contact avec le polluant CTC. Des auteurs ont montré que l'élimination s'effectue davantage par les cellules fixées que par celles en suspension car l'adhésion des cellules au support solide leur accorde une protection de l'effet toxique du polluant [250-252].

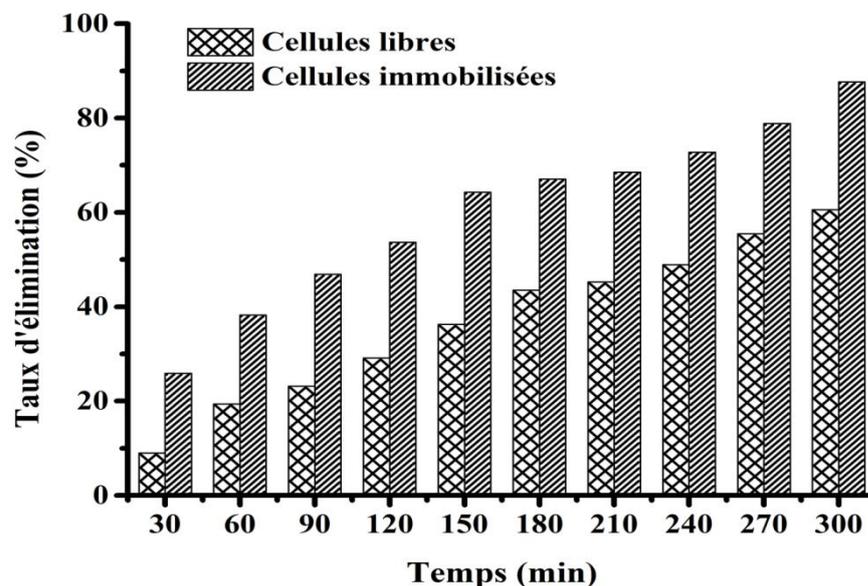


Figure 4.3 : Effet de l'état de la biomasse sur l'élimination du CTC.
 $C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $V_{Ag} = 120 \text{ tr/min}$, $m_{\text{support}} = 30 \text{ g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1.2. Influence de la granulométrie du support (la pouzzolane)

Le choix du support est l'une des paramètres cruciaux à prendre au cours du processus de l'immobilisation [253]. Pour le traitement des eaux usées, les matériaux de support doivent répondre aux critères suivants: insoluble, non biodégradable, non toxique, non polluant, léger ; flexibilité dans la forme générale, haute stabilité mécanique et chimique, diffusivité élevée, simple procédure d'immobilisation, rétention élevée de la biomasse, et de préférence un faible prix de revient [253,254].

D'autres critères, tels que les caractéristiques physiques (porosité, gonflement, compression, du matériau et comportement moyen des particules), ainsi que la possibilité

de croissance microbienne, sont plus spécifiques à l'application [255]. La pouzzolane est le matériau support pour la population microbienne et ne doit pas réagir avec l'antibiotique. La caractérisation de la pouzzolane a révélé une surface spécifique très faible ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) et un diamètre important des pores ($109,58 \text{ \AA}$), ces caractéristiques lui confèrent un bon support pour l'immobilisation. Les résultats des expériences relatifs à l'effet de la granulométrie du support sont illustrés sur la figure 4.4.

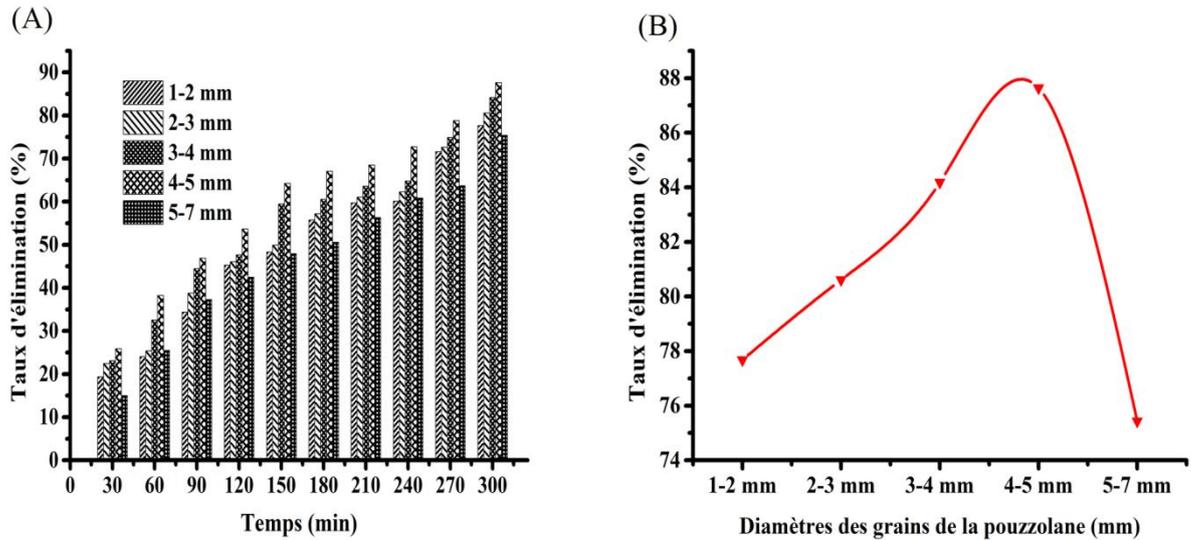


Figure 4.4 : (A) Effet de la granulométrie du support sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $V_{Ag} = 120 \text{ tr/min}$, $m_{\text{support}} = 30 \text{ g}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Il se dégage de la figure 4.4 que le taux d'élimination de CTC accroît globalement avec le temps de contact entre la biomasse et le polluant, cela peut être dû à l'utilisation de CTC comme source d'énergie et de croissance par la biomasse fixée sur la pouzzolane.

Cette figure montre aussi qu'après un temps de contact de cinq heures (300 min), les taux d'élimination atteints sont de l'ordre de 87,64 %, 84,18 %, 80,61 % et 75,43 % pour une granulométrie comprise entre 4 et 5 mm, 3 et 4 mm, 2 et 3 mm, et 5 et 7 mm, respectivement. Ces résultats suggèrent que plus le diamètre moyen de la graine augmente plus le nombre de sites pour la fixation des microorganismes augmente.

Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Djafer [104] pour l'élimination du colorant rouge bemacid. De ce fait, un support de pouzzolane de granulométrie comprise entre 4 et 5 mm étant le plus performant, sera utilisé dans la suite de l'étude expérimentale.

4.2.1.3. Influence de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur la capacité de biosorption de la biomasse a été étudié pour différentes vitesses d'agitation allant de 100 à 180 tours par minute. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.5.

Il ressort de cette figure, qu'une augmentation de la vitesse d'agitation de 100 à 160 trs/min affecte positivement la capacité de biosorption. Au-delà de cette vitesse, nous avons constatés un effet négatif sur le processus de biosorption. Cela peut être expliqué par l'effet selon lequel l'augmentation de la vitesse d'agitation accroît la probabilité de contact entre le biosorbant et l'adsorbat [256].

La diminution du taux d'élimination de CTC à une vitesse généralement élevée (180 trs/min), peut être justifiée par l'effet de l'augmentation de la force centrifuge qui dépasse la force d'interaction électrostatique conduisant ainsi une désorption du polluant.

Généralement, l'augmentation de la vitesse d'agitation dans les systèmes aqueux améliore le taux d'élimination des polluants en minimisant la résistance au transfert de masse, mais peut endommager la structure physique du biosorbant [257]. Une vitesse d'agitation de 160 trs/min sera maintenue dans la suite de notre travail.

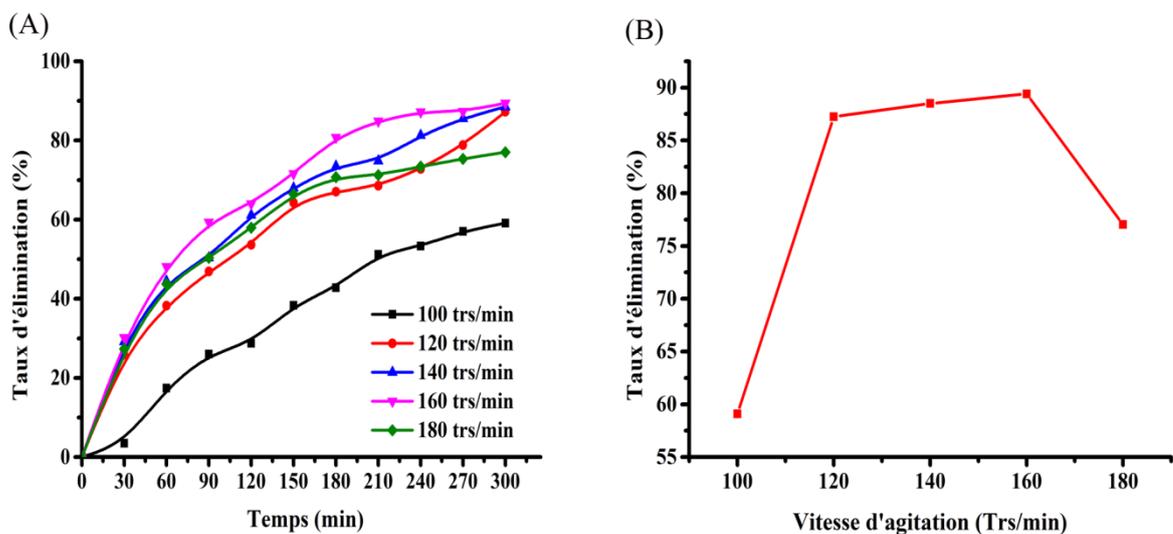


Figure 4.5 : (A) Effet de la vitesse d'agitation sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

$$C_0 = 40 \text{ mg/L}, \text{pH} = 7,44, m_{\text{support}} = 30 \text{ g}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

4.2.1.4. Influence de la masse du support (pouzzolane)

L'influence de la masse du support (la pouzzolane) dans le processus de biosorption a été étudiée pour des masses allant de 15 à 60 g.

Les résultats obtenus, illustrés sur la figure 4.6, montrent que l'accroissement de la masse de pouzzolane de 15 à 45 g conduit à une augmentation significative du taux d'élimination de CTC qui passe de 82,98 à 92,85 %, cela est principalement dû à un accroissement substantiel de la surface de colonisation et de contact entre le polluant et la biomasse. Alors qu'au-delà de 45 g, le taux d'élimination diminue, ceci est attribué à l'agglomération des grains en empêchant le biofilm de se fixer sur la totalité des grains et par conséquent la diminution de la surface de contact.

D'après les résultats trouvés on maintient 45 g de pouzzolane comme une masse optimale du support, elle est utilisée pour la suite de travail.

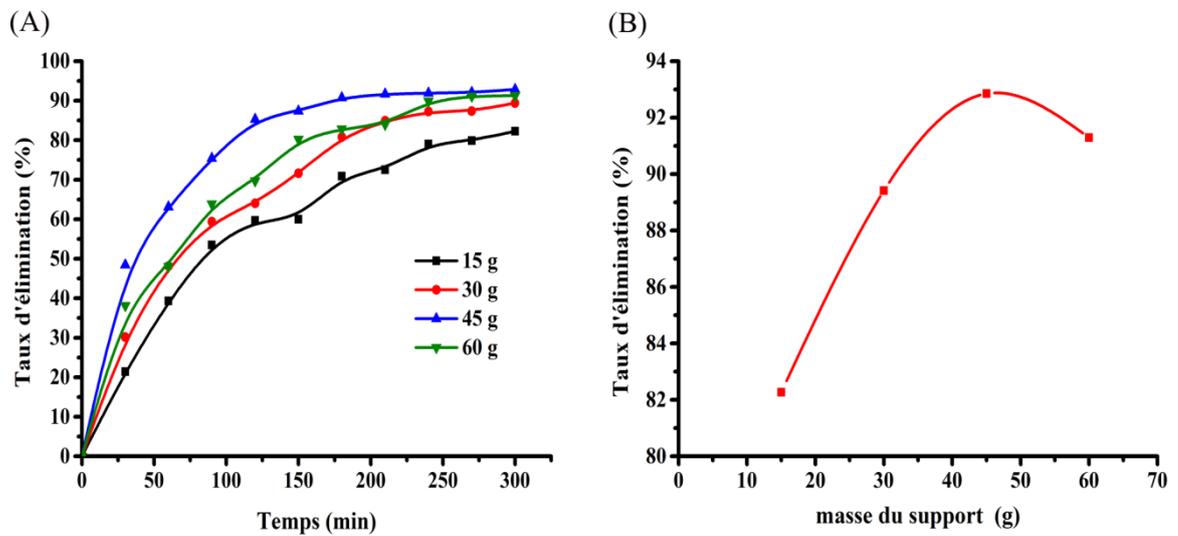


Figure.4.6 : (A) Effet de la masse du support sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.2.1.5. Influence du pH

Le pH de la solution joue un rôle majeur dans le processus de biosorption, car la variation de ce dernier favorise les changements dans les charges du sorbant et le sorbat [258]. Le pH influe considérablement la culture microbienne, la rendant stable et homogène. Par ailleurs, il est à signaler que certains auteurs à l'instar de Wang et Shen [259], préconisent des gammes de pH allant de 3 à 8 qui peuvent englober tous les types microbiens pouvant exister dans un film biologique. L'évolution du taux d'élimination de CTC a été suivie pour une gamme de pH comprise entre 2 et 9.

Les allures des courbes de pH (figure 4.7) suivent les mêmes tendances qui se caractérisent par une augmentation du taux d'élimination de CTC avec le temps quel que soit le pH initial de la solution.

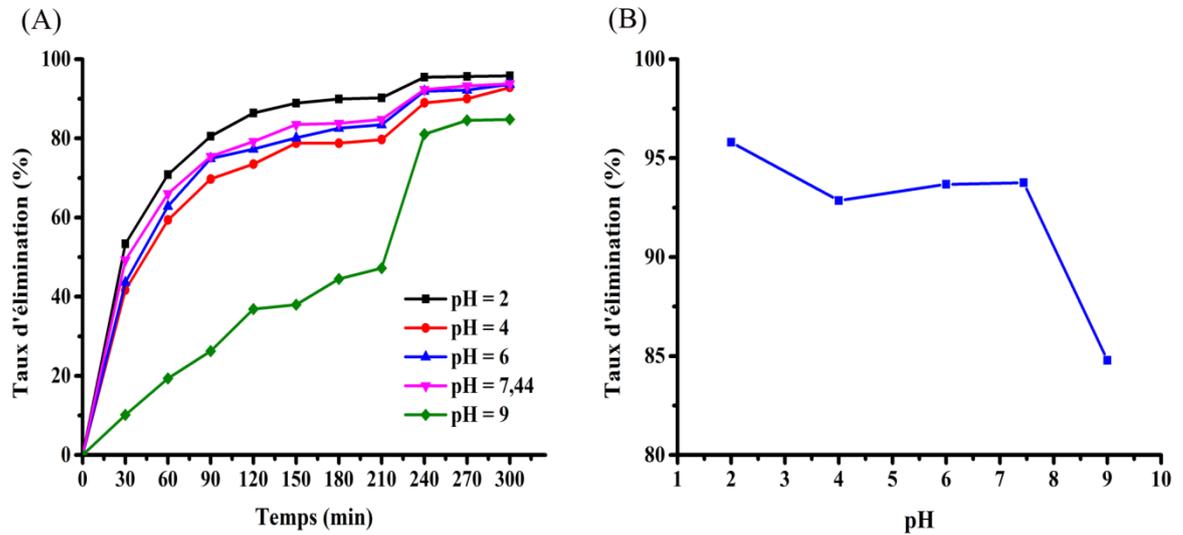


Figure 4.7 : (A) Effet du pH sur le taux d'élimination de l'antibiotique CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

$$C_0 = 40 \text{ mg/L}, m_{\text{support}} = 45 \text{ g}, V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

La chlortétracycline est un composé amphotère en raison de la présence de la base de Lewis et des groupes fonctionnels d'acides de Lewis. La chlortétracycline est sous forme cationique pour un pH inférieur à $pK_a = 3,30$, lorsque le pH est compris entre les valeurs de $pK_a = 3,30$ et $pK_a = 7,44$ la chlortétracycline est sous forme neutre et lorsque le pH est supérieur à $pK_a = 9,27$ la chlortétracycline est sous forme anionique (figure 4.8).

La paroi cellulaire est connue par sa surface à charge négative en raison de la présence de groupes carboxyle, phosphoryle, amine et autres groupes fonctionnels [20].

Au pH acide, la chlortétracycline présente un pK_a de 3,3 et notre polluant a une charge positive, ce qui entraîne une interaction électrostatique. Cela corrobore parfaitement les résultats trouvés par Zhang et Wang [260] concernant la biodégradation de CTC par *Bacillus cereus* et Al-Dhabi et al. [261] pour la dégradation de CTC par les microorganismes. Une chute du taux d'élimination de CTC de 95,8 (pH = 2) à 84,79 % (pH = 9), est dû au fait que la surface des biosorbants microbiens et la chlortétracycline sont chargées négativement ce qui engendre une répulsion entre eux.

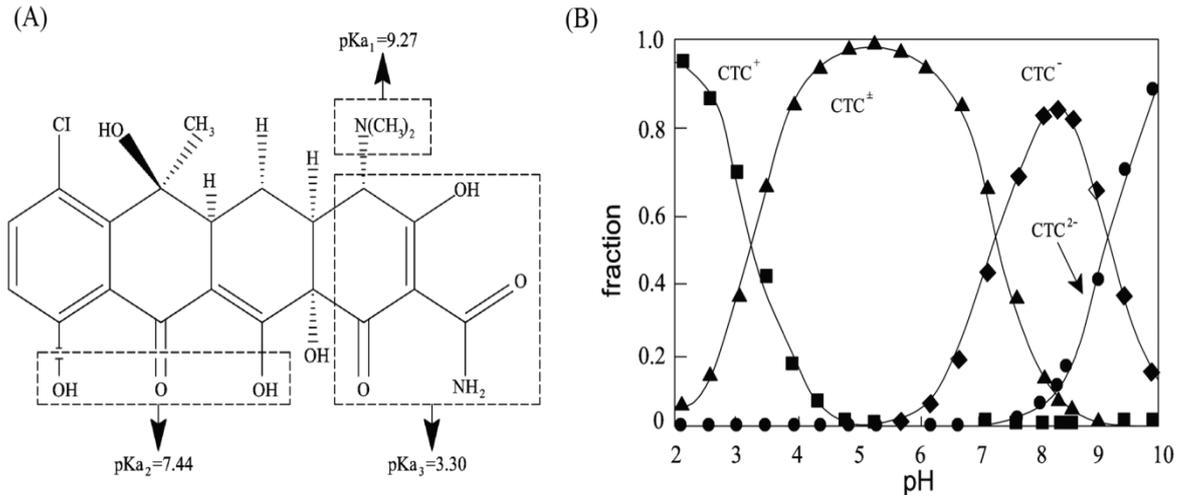


Figure 4.8 : (A) Structure moléculaire de Chlortétracycline et (B) son diagramme de spéciation en fonction de pH de la solution [262].

Selon les données de nombreux chercheurs, l'élimination des polluants organiques persistants (POP) peut se produire dans une large gamme de pH, mais pour les principaux micro-organismes, il a été observé que la valeur de pH optimale est de 7 [263-266].

4.2.1.6. Influence du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre important qui contrôle l'efficacité du phénomène de biosorption. L'influence de celui-ci sur la biosorption du CTC a été examinée dans un intervalle de temps allant de 0 à 300 minutes.

La biosorption de CTC par la biomasse augmente avec le temps et passe par deux étapes distinctes (figure 4.9).

Une vitesse d'élimination de CTC importante est due à une dégradation rapide de polluant par la biomasse fixée. Ce phénomène peut être expliqué par l'existence de nombreux groupes fonctionnels sur la surface de biofilm facilement accessible au polluant présent dans la solution [20].

Une deuxième étape caractérisée par un ralentissement de la vitesse de dégradation jusqu'à un stade d'équilibre, ceci peut être interprété par la diminution ou l'absence des groupements fonctionnels à la surface du biofilm.

L'équilibre est atteint après un temps de cinq heures (300 minutes) avec un taux d'élimination de 93,76 %. Ceci montre donc la forte affinité du CTC avec les cellules microbiennes.

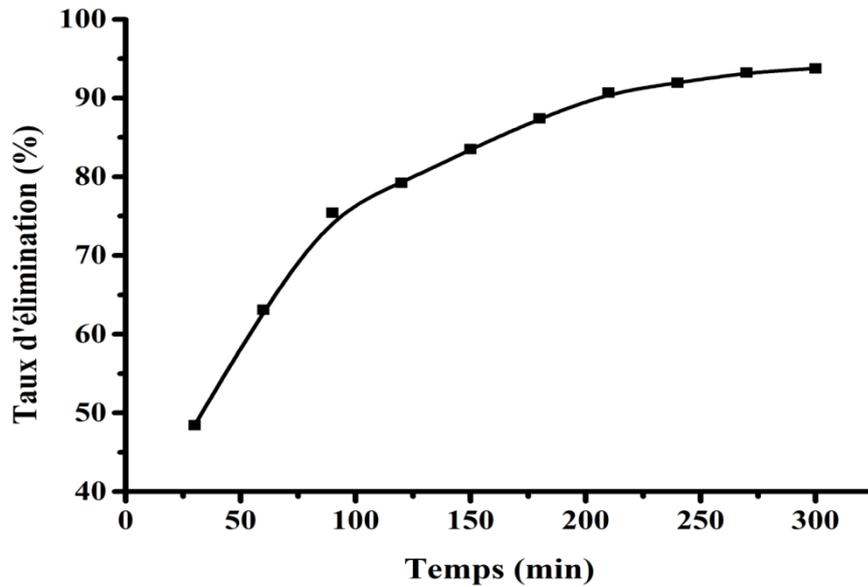


Figure 4.9 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $m_{\text{support}} = 45 \text{ g}$, $V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etude cinétique de la biosorption

Afin d'appréhender, le mécanisme du processus de biosorption du CTC par la biomasse immobilisée sur la pouzzolane, quatre modèles cinétiques ont été étudiés : le pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, Elovich et diffusion intraparticulaire. Les paramètres cinétiques de ces modèles ont été déterminés à partir des tracés des figures 4.10 et 4.11 et sont tabulés dans le tableau 4.3.

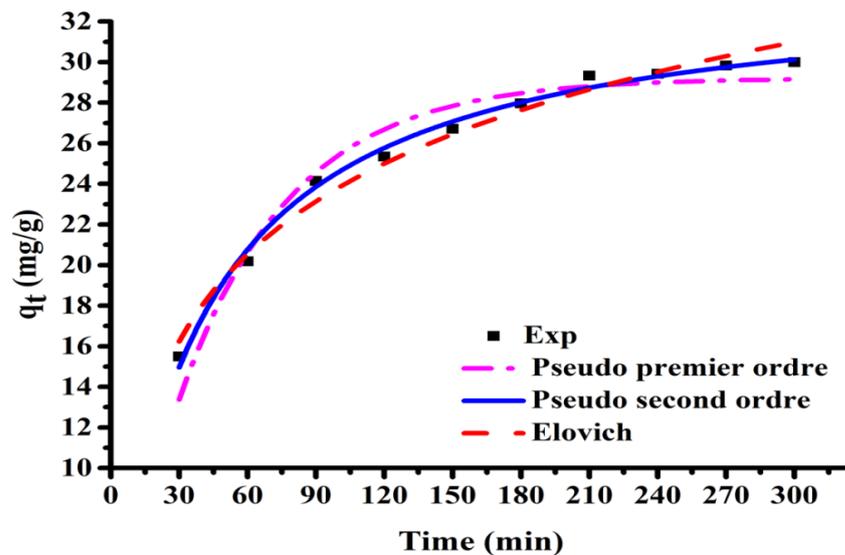


Figure 4.10 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour la biosorption de CTC par les cellules microbiennes.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $m_{\text{support}} = 45 \text{ g}$, $V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

- ✓ Les courbes de la figure 4.10 montrent que selon les coefficients de corrélation, les résultats de la cinétique de biosorption sont plus en adéquation avec le modèle de pseudo-second ordre qu'avec le pseudo-premier ordre. En effet, le coefficient de corrélation de pseudo-second ordre est proche de 1 ($R^2 = 0,992$) indiquant ainsi, que la chimisorption est le mécanisme dominant dans le processus de biosorption du CTC par la biomasse fixée. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés dans plusieurs travaux [237,267-269]. En plus, Le faible écart entre q_e (exp) et q_e (cal) témoigne, une fois encore, que ce modèle cinétique est bien adapté pour décrire l'élimination de CTC par les cellules immobilisées. La valeur du coefficient de corrélation ($R^2 = 0,98$ (tableau 4.3)) trouvée par le modèle Elovich vient conforter l'idée des liaisons sont hétérogènes dans les sites actifs et que la biosorption du CTC est contrôlée par chimisorption.

Tableau 4.3: Modélisation cinétique pour la biosorption de CTC.

Modèle	Paramètres	Biosorbant
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,02
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	30
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	29,21
	R^2	0,945
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg.min)	$7,738.10^{-4}$
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	33,945
	R^2	0,992
Elovich	α (mg/g. min)	2,327
	β (g/mg)	0,150
	R^2	0,98
Diffusion Intraparticulaire	K_{id1} (mg/ g. $\text{min}^{0.5}$)	2,15
	C_1 (mg/g)	3,68
	R^2	0,998
	K_{id2} (mg/ g. $\text{min}^{0.5}$)	0,97
	C_2 (mg/g)	14,776
	R^2	0,994
	K_{id3} (mg/ g. $\text{min}^{0.5}$)	0,25
	C_3 (mg/g)	25,56
R^2	0,909	

✓ Le modèle de diffusion

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (l'antibiotique dans notre cas) sur une autre phase solide suit généralement quatre étapes successives :

- La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide.
- La deuxième représente la diffusion à travers les espaces interparticulaires (diffusion externe).
- La troisième concerne la diffusion intraparticulaire.
- Enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et les groupements actifs de l'antibiotique.

Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que la dernière est plutôt rapide, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent la biosorption.

Modèle de diffusion intra-particulaire

Ce modèle est généralement utilisé pour déterminer si l'étape de diffusion intra-particulaire est l'étape limitante lors du processus de biosorption. En fait, le modèle est basé sur la diffusion par transfert de masse de film liquide, dans lequel le taux de biosorption est lié à la racine carrée $t^{1/2}$ (tableau 2.7). Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire et la valeur de l'ordonnée à l'origine données dans l'équation citée au chapitre 2 sont déterminées à partir de la pente et de l'intersection du graphique $q_t = f(t^{0.5})$, respectivement. Les résultats du modèle de Webber et Morris sont représentés sur la figure 4.11.

La biosorption du CTC par le biosorbant peut dépendre de la diffusion de la solution de CTC en vrac à la surface cellulaire externe (transfert de masse externe) et de la diffusion ultérieure dans la cellule interne (diffusion intraparticulaire).

D'après la figure 4.11, on remarque que les droites tracées ne passent pas par l'origine, ce qui signifie que, même si la diffusion est impliquée dans le processus cinétique, elle ne constitue pas le seul facteur qui contrôle la vitesse de biosorption.

Les graphes obtenus font ressortir des multi linéarités suggérant plusieurs étapes dans le processus de biosorption. Cette multi-linéarité illustre l'existence de la diffusion de la couche limite et de la diffusion intraparticulaire suivie de l'étape de saturation [270].

La première linéarité représente l'étape de biosorption instantanée ou biosorption sur la surface externe. La seconde portion représente l'étape de biosorption progressive ou

diffusion intraparticulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme de biosorption. La constante de vitesse de diffusion (K_{id1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde (K_{id2}) et la troisième étape (K_{id3}) comme c'est illustré dans le tableau 4.3. L'antibiotique CTC est d'abord transféré à la surface externe de sorte que la vitesse d'agitation est très élevée. Une fois que la surface externe est complètement saturée, la molécule de l'antibiotique diffuse à l'intérieur de la cellule de la biomasse, et est finalement biosorbée par la surface interne du biosorbant. Lorsque les molécules de l'antibiotique diffusent à travers la structure interne de la cellule, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion.

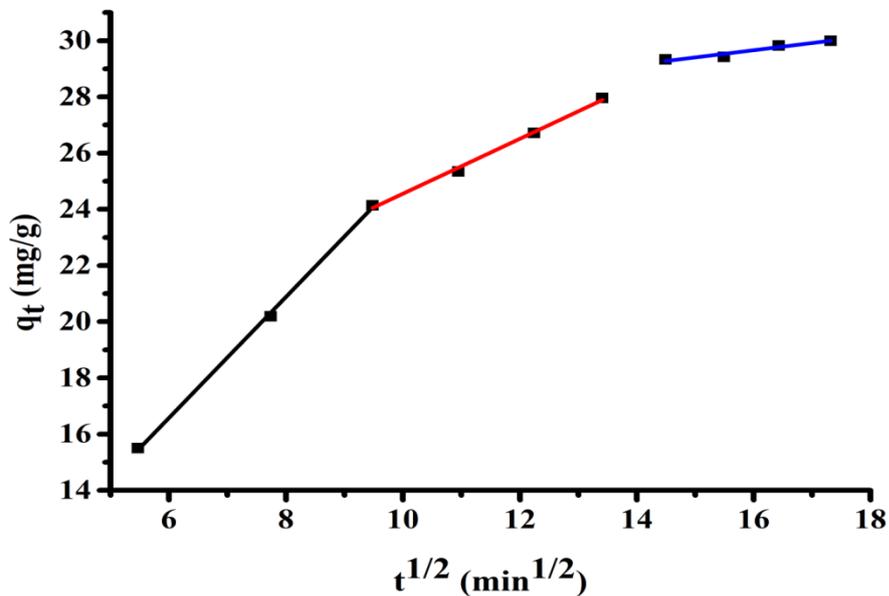


Figure 4.11 : Application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire pour la biosorption de CTC par les cellules immobilisées.

$C_0 = 40$ mg/L, pH = 7,44, $m_{support} = 45$ g, $V_{Ag} = 160$ tr/min, $T = 25$ °C.

4.2.1.7. Influence de la concentration initiale de CTC

L'étude de l'influence de la concentration initiale de l'antibiotique CTC dans le processus de biosorption par les microorganismes a été effectuée pour les concentrations initiales : 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg/L.

En analysant les résultats de la figure 4.12, on constate que la quantité biosorbée augmente considérablement avec l'accroissement de la concentration initiale de CTC (suit le type H).

L'examen de la courbe a mis en exergue une linéarité pour les faibles concentrations ce qui montre que le nombre de groupements fonctionnels sur la surface de

la biomasse lors de la biosorption reste constant. Le taux d'élimination diminue légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale et cela après 5 heures de contact. Un taux d'élimination de 95,07 % pour une concentration de 20 mg/L et 84,92 % pour 120 mg/L. A l'instar de ces résultats, il est important de signaler, qu'une augmentation de la concentration du polluant n'a pas affecté l'activité de la biomasse fixée et que cette dernière est restée active.

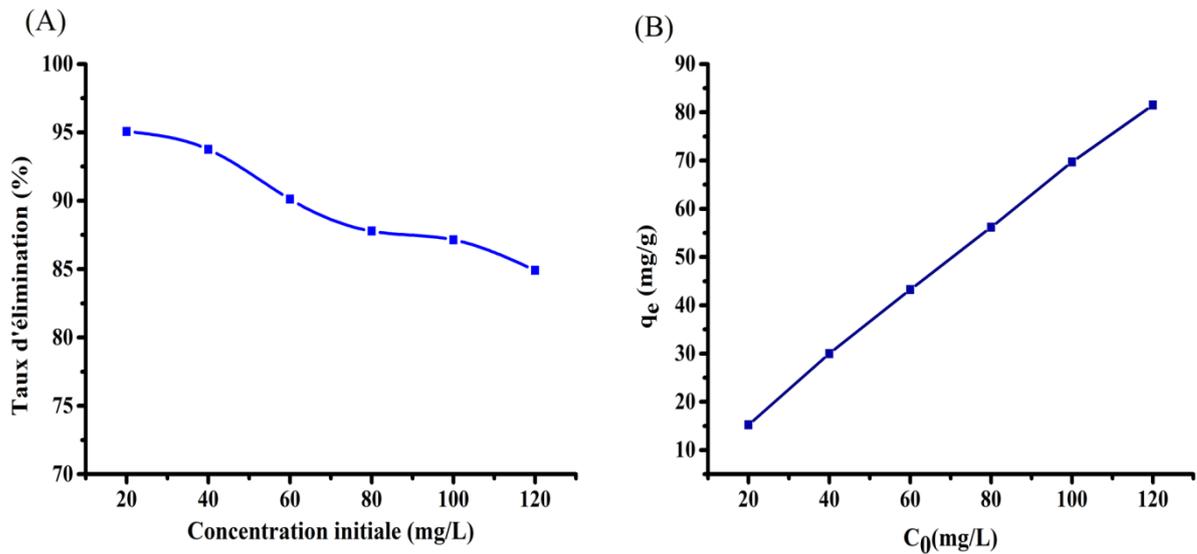


Figure 4.12 : (A) Effet de la concentration initiale de CTC sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

pH = 7,44, m_{support} = 45 g, V_{Ag} = 160 tr/min, T = 25 °C.

Etudes des isothermes de la biosorption

L'analyse et la conception d'un procédé de séparation par biosorption nécessite la détermination de données d'équilibre. Ces données permettent une modélisation mathématique à l'aide d'isothermes de biosorption. Afin de connaître le modèle mathématique le plus approprié à notre étude, trois modèles d'isothermes de biosorption sont utilisés et appliqués à nos résultats expérimentaux ; il s'agit des équations de Freundlich, Langmuir et Temkin sous leur forme non linéaire. Ces équations sont souvent utilisées en tant que relations empiriques entre la concentration d'un soluté adsorbé sur la surface de l'adsorbant et la concentration de ce même soluté dans la solution en équilibre. L'ajustement mathématique des données expérimentales à l'équilibre par les différents modèles testés est illustré dans la figure 4.13, et les paramètres calculés de ces modèles sont donnés dans le tableau 4.4.

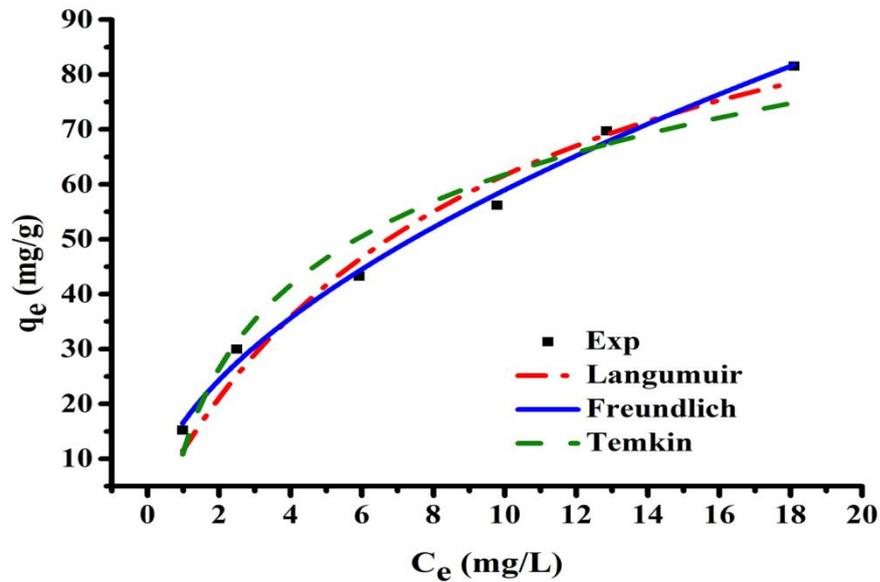


Figure 4.13 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour la biosorption de CTC par des cellules microbiennes immobilisées sur la pouzzolane.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $m_{\text{support}} = 45 \text{ g}$, $V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tableau 4.4 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour la biosorption de CTC.

Modèle	Paramètres	Biosorbant
Langmuir	$q_m \text{ (mg/ g)}$	118,98
	$K_L \text{ (L/ mg)}$	0,107
	R^2	0,967
Freundlich	$K_F \text{ (mg/g)}$	16,60
	$1/n$	0,55
	R^2	0,992
Temkin	B	21,997
	$K_T \text{ (L /mg)}$	1,66
	R^2	0,94

Il en ressort des résultats numériques extraits des tracés des courbes d'isothermes testés (Freundlich, Langmuir et Temkin) dont les valeurs ($R^2 = 0,992$), il apparaît nettement que la biosorption du CTC par la biomasse immobilisée obéit plutôt au modèle de Freundlich.

Ces résultats révèlent l'existence des sites de liaison différents et que la surface du biosorbant est hétérogène. Ce qui confirme que la biosorption est en multicouches avec possibilité d'interactions entre les molécules biosorbées. Des observations comparables ont été rapportées par les travaux de Cheng et al. [271] et Samarghandi et al. [272].

La valeur $1/n$ obtenue à partir du modèle est de 0,55 ($0 < 1/n < 1$) ce qui indique que la biosorption du CTC sur le biosorbant est favorable.

La capacité de biosorption de la biomasse microbienne calculée à partir du modèle de Langmuir est de 118,98 mg/g (tableau 4.4). Cette capacité de biosorption a été comparée à celles trouvées par d'autres chercheurs en utilisant d'autres adsorbants (Tableau 4.5).

Nous constatons d'après ce tableau que la capacité maximale d'adsorption du biosorbant est plus importante que celle trouvées en littérature, démontrant le grand potentiel d'élimination de la biomasse immobilisée vis-à-vis de CTC. Les différences significatives dans les capacités de biosorption de l'antibiotique peuvent être attribuées aux propriétés du biosorbant telles que la structure de la paroi, les groupements fonctionnels et l'activité anabolisme et catabolisme des microorganismes.

Tableau 4.5 : Comparaison entre q_{\max} obtenu par notre étude et ceux de la littérature.

Bisorbant	q_{\max} (mg /g)	Reference
Cellules microbiennes	118,98	Présente étude
Billes magnétiques de cellulose/ Fe_3O_4 (CFB)	89.53	[273]
Dodécylsulfate de sodium (SDS) modifié par un tensioactif, les particules $\alpha-Al_2O_3$	91	[274]
Biochar au gingembre activé au zinc (AGB)	7,15	[275]
Microalgues-bactéries	102,53	[276]
Matrice poly(styrène-divinylbenzène)	118,20	[277]
Biochar dérivé de déchets de palmier dattier (DBC)	28,19	[278]
Déchets de palmier dattier modifiés avec de la silice (S-DBC)	45,57	[278]
Biochar dérivé de déchets de palmier dattier modifié avec du fer nano-zérovalent (nZVI-DBC)	89,05	[278]

4.2.1.8. Influence de la température

La température est considérée comme un paramètre important pour l'étude de la biosorption des composés organiques. En effet, la détermination de l'action de cette grandeur est très utile pour le calcul des paramètres thermodynamiques permettant la

caractérisation du processus de biosorption. Dans ce travail, l'influence de la température a été étudiée dans l'intervalle 25 à 35 °C.

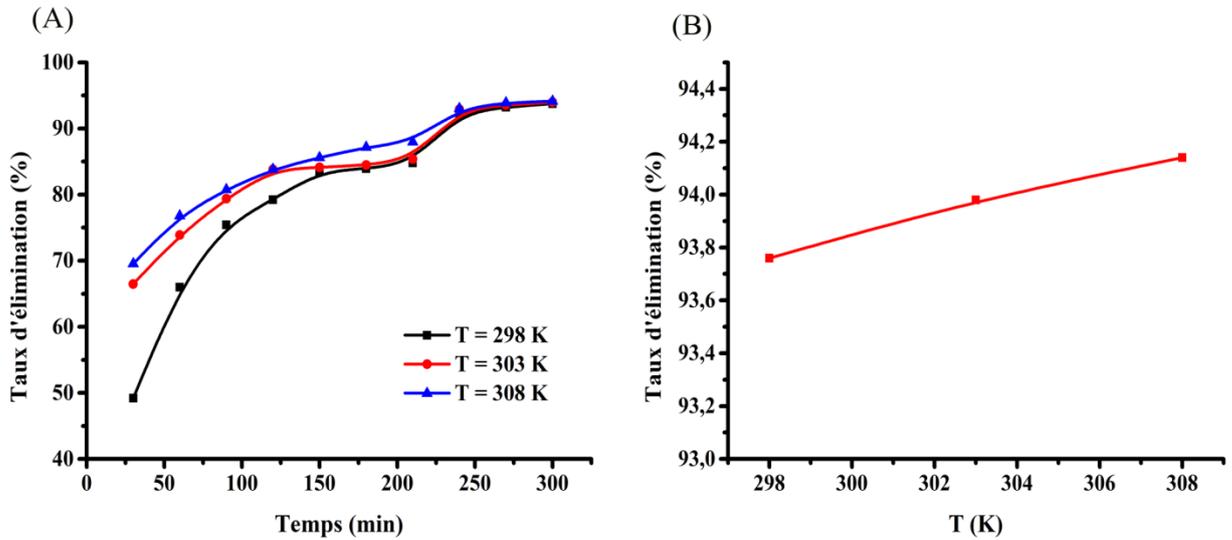


Figure 4.14 : (A) Effet de la température sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) après 5 heures de contact.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $m_{\text{support}} = 45 \text{ g}$, $V_{\text{Ag}} = 160 \text{ tr/min}$.

Les résultats indiquent que la biosorption s'est améliorée avec une légère augmentation du rendement d'élimination du CTC lorsque la température est augmentée dans l'intervalle de [25-35°C] (figure 4.14). L'accroissement de la température améliore l'activité de la flore bactérienne et la mobilité des molécules de CTC, favorisant ainsi leur diffusion à travers l'interface solution-biofilm.

Etude thermodynamique du processus de biosorption

Les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard (ΔG°), l'enthalpie standard (ΔH°) et entropie standard (ΔS°) peuvent être calculés à partir du tracé de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ (figure 4.15). La variation d'énergie libre de la réaction de biosorption est donnée par la relation de Gibbs Helmholtz :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad \text{Eq 4.1}$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad \text{Eq 4.2}$$

$$\ln K_d = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad \text{Eq 4.3}$$

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq 4.4}$$

Avec :

K_d : Constante d'équilibre (L/g) ;

ΔG° : l'enthalpie libre (Joules/mol) ;

ΔH° : L'enthalpie (Joules/mol) ;

ΔS° : L'entropie (Joules/mol. K) ;

T : Température absolue (K) ;

q_e : La capacité de biosorption à l'équilibre ;

C_e : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat ;

R : constante des gaz parfaits (8,314 Joules/mol. K).

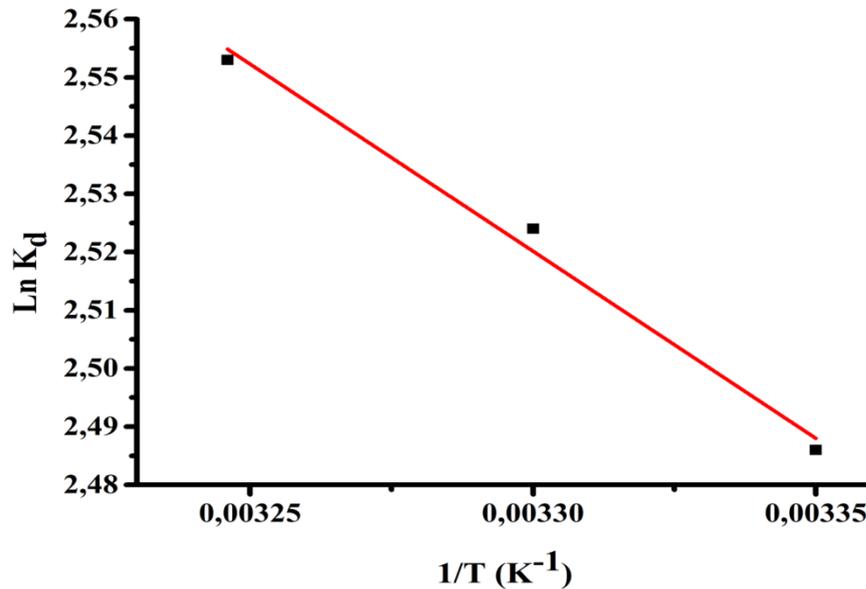


Figure 4.15 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$.

$C_0 = 40$ mg/L, pH = 7,44, $m_{\text{support}} = 45$ g, $V_{\text{Ag}} = 160$ tr/min, T = 25 °C.

Le tableau 4.6 récapitule les paramètres thermodynamiques à diverses températures pour la biosorption de CTC par la biomasse.

Tableau 4.6 : Paramètres thermodynamiques relatifs à la biosorption du CTC par la biomasse.

Paramètres	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)		
			298 k	303 K	308 K
Valeurs	5,344	38,585	-8,293	-8,654	-8,88

L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que :

- Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs révélées sur la faisabilité et la spontanéité de la biosorption de l'antibiotique. On remarque aussi que ΔG° diminue avec l'augmentation de la température de la solution. Ceci peut être expliqué par le

fait que la biosorption devient de plus en plus facile, il y a lieu de noter que des résultats similaires ont également été signalés par d'autres auteurs [262,279].

- la valeur positive de l'enthalpie ($\Delta H^\circ > 0$) confirme La nature endothermique du processus de biosorption.
- La valeur positive de l'entropie montre que la biosorption du CTC sur la biomasse est accompagnée par une augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface de biomasse/liquide pendant la biosorption de l'antibiotique ce qui déduit l'affinité de la biomasse pour le CTC.

4.2.2. Analyse microbiologique

Les résultats des analyses microbiologiques sont regroupés dans le tableau 4.7.

Tableau 4.7 : Les espèces identifiées dans la biomasse microbienne.

Test	Espèces identifiées
<i>Coliformes totaux et fécaux</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Escherichia coli</i> • <i>Klebsiella pneumoniae</i> • <i>Enterobacter sp.</i>
<i>Vibrio</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Vibrio parahaemolyticus</i>
<i>Pseudomonas spp</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>P. Aeruginosa</i>
<i>Staphylococcus aureus</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>S. Aureus</i>
<i>Enterocoques fécaux</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Enterococcus faecalis</i> • <i>Enterococcus faecium</i>
<i>Levures et moisissures</i>	<ul style="list-style-type: none"> • <i>Candida sp</i>

D'après les résultats du tableau ci-dessus, on remarque que notre biofilm se compose d'une diversité de microorganismes.

4.3. Elimination du chlortétracycline chlorhydrate par électrocoagulation

Cette partie est consacrée à l'évaluation de l'efficacité de la technique d'électrocoagulation (EC) en réacteur discontinu, pour l'élimination d'un antibiotique (Chlortétracycline Chlorhydrate CTC) utilisé dans l'industrie pharmaceutique. La concentration résiduelle de CTC a été suivie par un spectrophotomètre UV-Visible et représentée par les taux d'élimination (Eq 3.1 du chapitre 3) en fonction du temps de traitement.

Des expériences ont été effectuées afin d'étudier les effets des paramètres de fonctionnement du procédé, tels que, la nature des électrodes, le pH initial de la solution,

l'intensité du courant, la distance inter-électrodes, la concentration initiale du polluant, la vitesse d'agitation et la température.

L'étude est répartie en trois parties :

- ✓ Étude des paramètres influençant l'élimination de CTC.
- ✓ Modélisation de la cinétique d'élimination de CTC par l'utilisation de trois modèles cinétiques, pseudo premier ordre, pseudo second ordre et Elovich, cela pour examiner les données expérimentales obtenues.
- ✓ Modélisation des isothermes par l'application de trois modèles Langmuir, Freundlich et Temkin.

4.3.1. Paramètres influençant l'électrocoagulation

4.3.1.1. Effet de La nature des électrodes

Le matériau constituant les électrodes influence fortement la performance du réacteur d'électrocoagulation. Il détermine la nature du coagulant en solution. Les études confirment que la performance du matériau anodique est variable et dépend de la nature du polluant à éliminer [280]. Pour étudier l'effet de la nature des électrodes, nous avons testé six couples : Al-Al, Fe-Fe, Al-Fe, Fe-Al, Al-inox et Fe-inox pour l'élimination de CTC.

D'après les résultats présentés sur la figure 4.16 A, on remarque que le taux d'élimination de CTC augmente avec le temps pour les six couples d'électrodes.

Selon l'agencement des électrodes (figure 4.16 B), les taux d'élimination du CTC varient dans l'ordre décroissant suivant : Al-inox, Al-Fe, Fe-inox, Fe-Al, Al-Al et Fe-Fe, avec des valeurs respectives de 99,33 %, 98,61 %, 98,47 %, 97,96 %, 96,88 % et 95,29 %. Bien que la différence du rendement d'élimination soit légère, on observe une différence significative en termes de consommation énergétique spécifique (EESC), qui atteint respectivement 58,391, 65,916, 61,947, 65,33, 65,028 et 70,311 kWh/kg_{CTC} pour les couples Al-inox, Al-Fe, Fe-inox, Fe-Al, Al-Al et Fe-Fe.

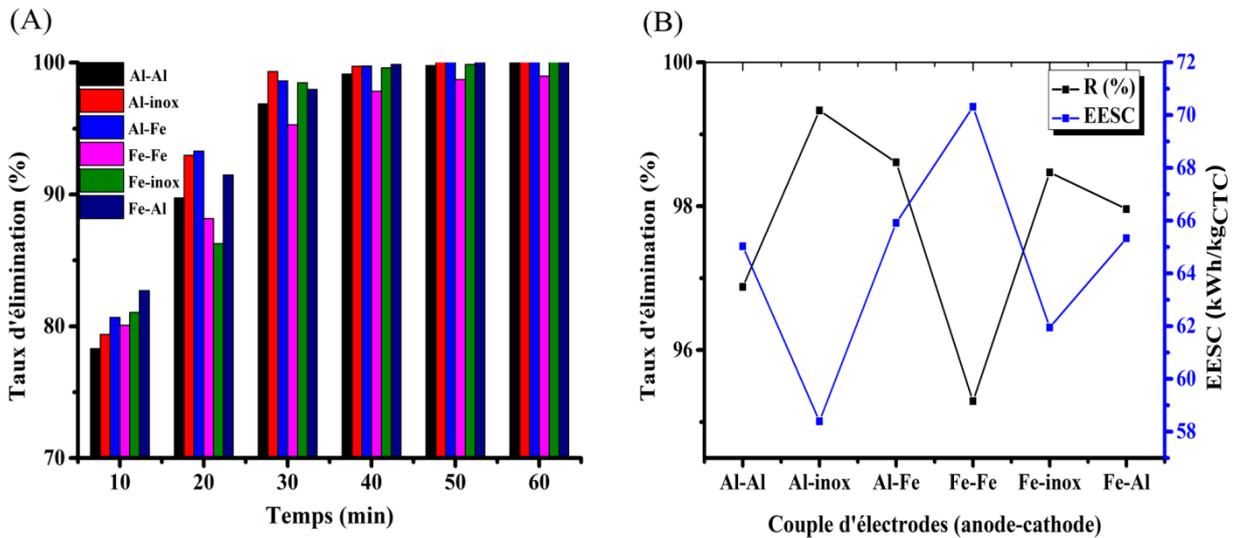


Figure 4.16 : (A) Effet de la nature du matériau d'électrode sur le taux d'élimination de CTC en fonction du temps et (B) sur l'EESC après 30 min d'électrolyse

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Le couple Al-inox consomme moins d'énergie et présente un meilleur taux d'élimination de CTC. Ces résultats corroborent les travaux de Nariyan et al. [218] concernant l'élimination de l'oxytétracycline chlorhydrate d'une solution aqueuse.

Pour ce couple d'électrodes, on observe que l'efficacité reste constante après 30 minutes d'électrolyse, malgré une augmentation du temps. Ceci peut s'expliquer par le fait que (i) la capacité maximale d'adsorption du coagulant a été atteinte ou (ii) après un certain temps, les ions métalliques et leurs floes d'hydroxyde recouvrent la surface de l'électrode. Cela peut provoquer un effet de passivation des électrodes, ce qui maintient la concentration des ions métalliques et des floes d'hydroxyde constante [197].

Par conséquent, le couple Al-inox est le plus performant, il sera utilisé dans la suite de l'étude expérimentale.

4.3.1.2. Effet du pH initial

Le pH initial est connu comme l'un des principaux facteurs qui contrôlent la performance de l'électrocoagulation. L'importance de l'influence du pH sur la performance des procédés électrochimiques a été mise en évidence et peut s'expliquer par la nature des espèces hydroxylées formées qui permettent d'adsorber les antibiotiques pour des valeurs de pH déterminées. Afin d'étudier l'effet du pH sur le procédé de l'EC,

le pH initial de l'effluent a été ajusté à une gamme allant de 2 à 9. Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 4.17.

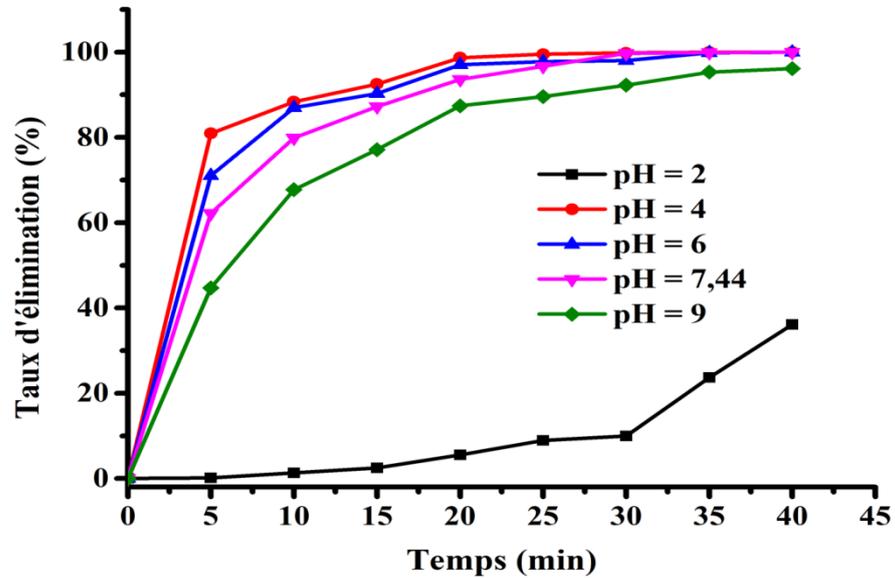


Figure 4.17 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différents pH.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-inox.

Après 30 minutes d'électrolyse, les taux d'élimination sont similaires et atteignent 99 % pour les pH compris entre 4 et 7,44. Une efficacité de 92 % est observée à pH 9, tandis qu'une diminution drastique est constatée à pH 2, où elle atteint seulement 10 %. Ces résultats sont cohérents avec ceux obtenus par Chatterjee et al. [281] concernant l'élimination de l'amoxicilline.

L'augmentation de l'efficacité suite à l'augmentation du pH, pourrait être dû à la vitesse d'hydrolyse d'aluminium, celle-ci est plus grande aux pH élevés, mais pourrait être liée à la nature chimique de CTC qui change en fonction du pH du milieu.

Lorsque le pH est inférieur à 3, l'aluminium se trouve principalement sous forme Al^{3+} et $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$. De plus, à un pH inférieur à 3,3, le chlortétracycline se comporte comme un cation (CTC^+), en raison de la protonation du groupe diméthylammonium. Ceci implique une répulsion électrostatique entre les différentes espèces formés en solution ce qui entrave l'élimination de CTC.

Aux pH compris entre 3,3 et 7,44, le CTC se comporte comme un zwitterion (CTC^\pm). Dans cette gamme de pH, les Al^{3+} et les OH^- produits par les électrodes réagissent pour former différentes formes monomériques $\text{Al}(\text{OH})_2^+$, $\text{Al}(\text{OH})_2^{2+}$, et sous différentes formes polymériques telles que : $\text{Al}_6(\text{OH})_{15}^{3+}$, $\text{Al}_{13}(\text{OH})_{34}^{5+}$, $\text{Al}_{17}(\text{OH})_{17}^{4+}$, pour se

transformer finalement en un composé amorphe insoluble dans l'eau : $\text{Al}(\text{OH})_{3(\text{s})}$, via une cinétique de complexation / précipitation [171]. Gasmia et al. [197] ont souligné que l'hydroxyde d'aluminium présente une grande surface spécifique, favorisant ainsi une adsorption rapide des composés organiques, ce qui contribue à l'élimination efficace de la CTC. Ces floccs sont actifs pour une gamme de pH allant de 4 à 9, et sont facilement séparés du milieu aqueux par décantation ou flottation. Plusieurs chercheurs ont trouvé que les meilleures efficacités de traitement en utilisant des électrodes en Aluminium était dans cette plage de pH [282].

Il est bien connu que les tétracyclines (TCs) ont tendance à former de forts complexes de coordination avec les cations métalliques. Une forte adsorption des TCs sur les coagulants générés électrochimiquement indique que les groupes carbonyle sur les TCs sont essentiels pour que l'adsorption se produise [283].

Toutefois, le pH a un impact significatif sur la taille des bulles d'hydrogène générées lors de l'électrocoagulation avec des électrodes en aluminium. La taille des bulles produites varie généralement entre 20 et 70 μm [284]. La taille minimale moyenne des bulles est observée à un pH neutre [284]. Il est donc primordial d'optimiser la valeur du pH à adopter avant le démarrage du procédé pour réaliser un contrôle global et avoir des bulles de petite taille permettant une flottation efficace.

4.3.1.3. Effet de l'intensité du courant

Dans tous les procédés électrochimiques, l'intensité du courant est le paramètre le plus important permettant le contrôle de la vitesse des réactions électrochimiques. Elle influe fortement sur les performances d'électrocoagulation, en particulier sur la cinétique d'élimination et la durée de traitement. Afin d'évaluer l'effet de l'intensité du courant sur ce procédé, une série d'expériences a été réalisée en faisant varier l'intensité du courant de 100 à 600 mA.

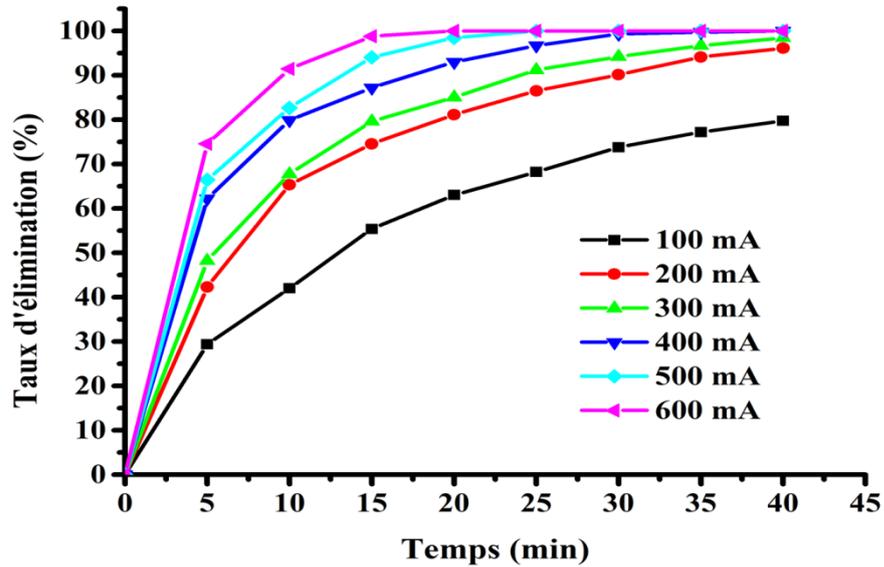


Figure 4.18 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes intensités de courant.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-inox.

Les résultats de la figure 4.18 confirment que la vitesse de l'abattement de CTC est très sensible à ce paramètre. L'élimination est plus rapide quand les intensités de courant sont plus élevées. Nous remarquons également que lorsque l'intensité du courant augmente, la durée de traitement diminue. Par exemple, une élimination quasi entière est réalisée dans 20 min à 600 mA. Après 30 minutes d'électrolyse, les taux d'élimination de CTC sont 73,79, 90,13, 94,18, 99,33, 100 et 100 % à 100, 200, 300, 400, 500 et 600 mA respectivement. Augmenter l'intensité du courant conduit à une accélération de la vitesse de dissolution de l'anode et par conséquent, la formation de quantités importantes des ions Al^{3+} qui améliorent l'élimination de CTC. Cette augmentation est due aussi à la formation des complexes d'hydroxydes, ce qui favorise la production de $\text{Al}(\text{OH})_3$ sur lequel le polluant est fixé.

4.3.1.4. Effet de la concentration initiale de CTC

Les eaux usées issues des usines pharmaceutiques chargées en substances médicamenteuses, même après le traitement, contiennent d'importantes et variables quantités de médicaments et de leurs métabolites actifs. Ces molécules se retrouvent ainsi à la surface du sol, des eaux de surface, et par la suite dans les eaux potable. Ainsi, dans les rejets à traiter, la concentration de ces molécules est variable. Pour étudier l'influence de la concentration initiale de Chlortétracycline (CTC) sur son élimination par EC, une série

d'expériences a été menée avec des concentrations de 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg/L. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 4.19.

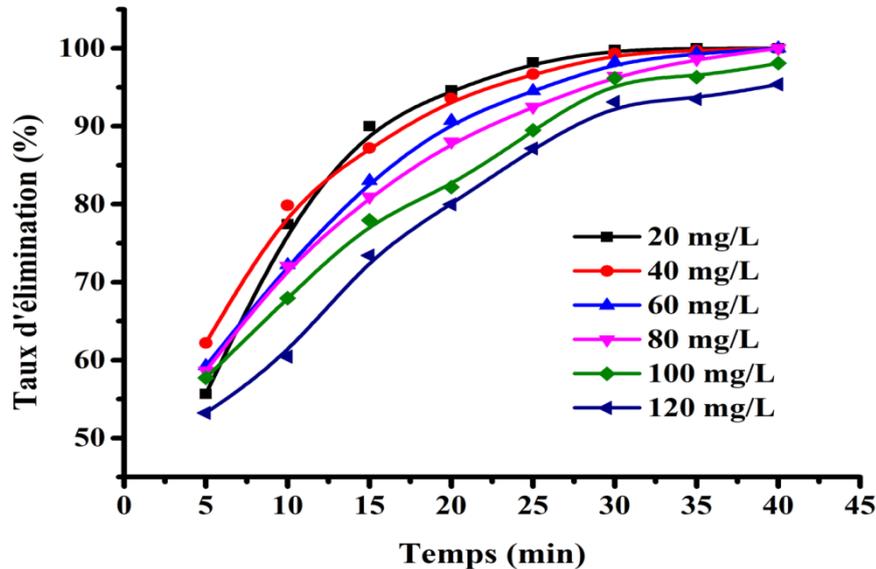


Figure 4.19 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes concentrations de l'antibiotique.

$I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-inox.

Ces résultats montrent que les rendements d'élimination de CTC diminuent avec l'augmentation de sa concentration. Ceci s'explique par le fait que pour des conditions opératoires données, la quantité d'entités des hydroxydes d'aluminium, peut être considérée « inchangée ». En revanche, plus la concentration en polluant est élevée, plus elle nécessitera de plus grandes quantités d'adsorbants pour son élimination.

Pour des faibles concentrations en antibiotique, on obtient une meilleure élimination de CTC. Il apparaît que le traitement de solution de plus en plus concentrée nécessite plus de temps réactionnel pour atteindre le taux maximal d'élimination. Ceci peut être dû à la formation insuffisante des complexes métalliques pour coaguler l'excès des molécules de l'antibiotique présent à une concentration élevée de 120 mg/L.

4.3.1.5. Effet de la distance inter-électrodes

La distance inter-électrodes influe sur le voltage nécessaire au passage du courant dans le milieu à traiter. Plusieurs études ont montré que plus l'espacement entre les électrodes est grand, plus la consommation énergétique est importante, et que plus l'espacement entre les électrodes est faible, meilleure est l'élimination du polluant [285-287]. Toutefois, une faible distance inter électrodes peut accroître fortement la densité du

courant et induire un court-circuit. A cet effet, nous avons testé trois distances inter-électrodes, en l'occurrence 1, 2 et 3 cm.

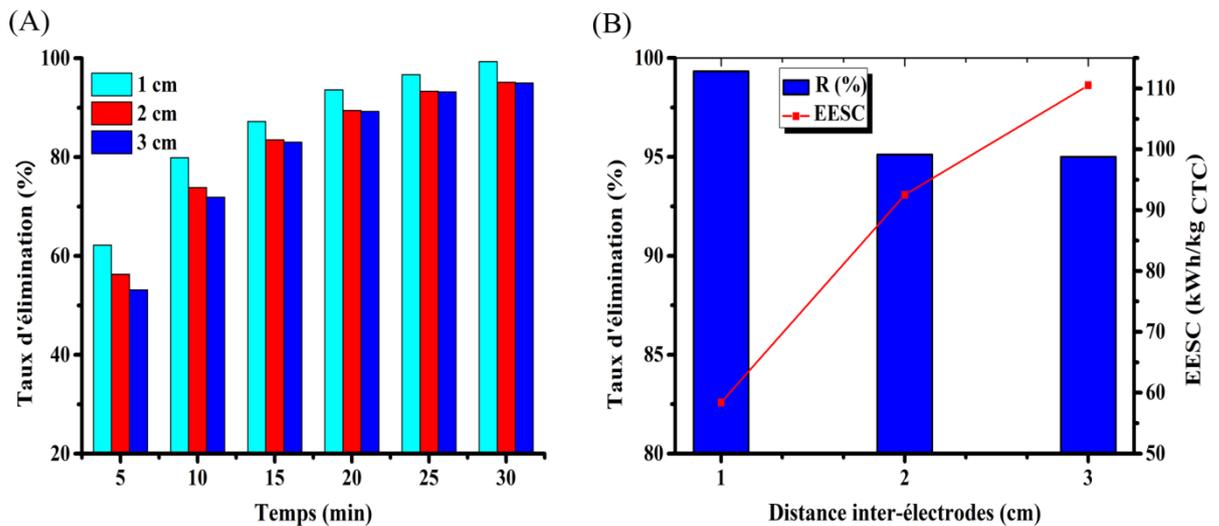


Figure 4.20 : (A) Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes distances inter-électrodes et (B) évolution de l'EESC après 30 minutes d'électrolyse.

$$C_0 = 40 \text{ mg/L}, I = 400 \text{ mA}, \text{pH} = 7,44, V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}, \text{Al-inox.}$$

Les résultats de la figure 4.20 montrent qu'il y a une inverse proportionnalité entre la distance inter-électrodes et le rendement, du fait que ce dernier augmente avec la diminution de la distance. Lorsqu'on augmente la distance de 1 à 3 cm le taux d'élimination de CTC diminue de 99,33 % à 95,01 % après 30 minutes d'électrolyse. Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ghosh et al.[288]

Par ailleurs, quand la distance inter-électrodes est faible, les particules et les coagulants ont plus de chance d'entrer en collision, donc une meilleure élimination de CTC.

La figure 4.20 (B) illustre que lorsque la distance entre les électrodes augmente, l'énergie consommée croît également. Ceci s'explique par le fait que l'augmentation de la distance entre les électrodes entraîne une élévation de la tension aux bornes de ces dernières. Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit 1cm entre l'anode et la cathode, Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Niazmand et al. [289].

4.3.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation confère une uniformité dans la solution conduisant à l'interaction entre les ions générés dans la solution. Cette interaction se traduit par la formation de floccs nécessaires à l'agglomération du polluant [194]. L'influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination de l'antibiotique est montrée sur la figure 4.21.

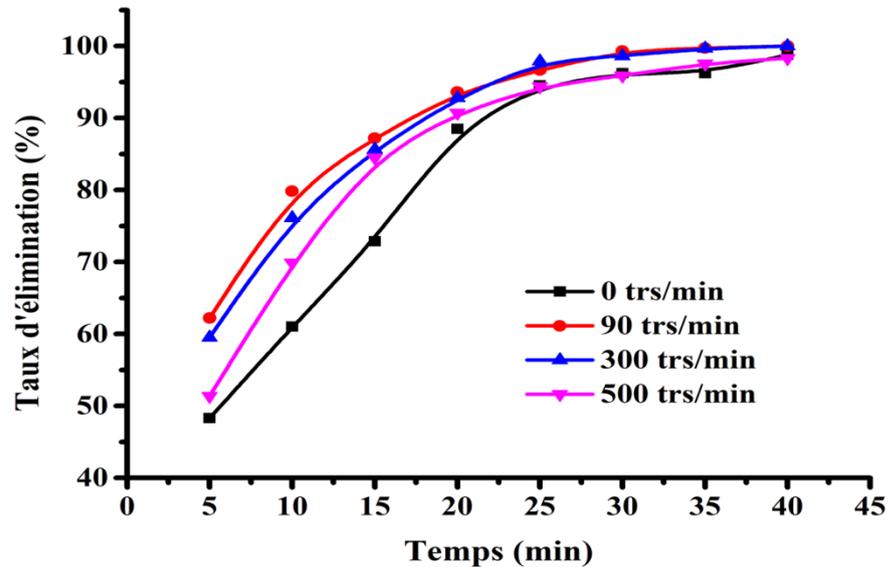


Figure 4.21 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes vitesses d'agitation.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ °C}$, Al-ionx .

L'efficacité d'élimination de CTC est légèrement influencée par la vitesse d'agitation. Sans agitation, nous obtenons un rendement de 96 %, tandis qu'il atteint respectivement 99,33 %, 98,62 % et 95,89 % pour des vitesses d'agitation de 90, 300 et 500 trs/min.

Un taux d'élimination de l'antibiotique le plus élevé a été atteint en utilisant une vitesse d'agitation de 90 trs/min. Cela signifie que la vitesse d'agitation appliquée est suffisante pour effectuer l'agglomération des floccs et améliorer leur contact avec les molécules de CTC. Il peut être observé qu'une vitesse supérieure à 90 trs/min n'a pas été nécessaire.

Une vitesse d'agitation de 80 à 300 trs/min est généralement envisagée pour l'élimination des composés réfractaires en utilisant la méthode d'EC; cependant, l'augmentation de la vitesse d'agitation au-dessus de la valeur optimale réduit l'efficacité d'élimination des polluants à mesure que les floccs se dégradent en raison de la collision [194].

4.3.1.7. Effet de la température

L'effet de la température sur l'efficacité de l'électrocoagulation a été rarement abordé. Dans ce travail, l'influence de la température sur le taux d'élimination de CTC par électrocoagulation a été étudiée. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure 4.22.

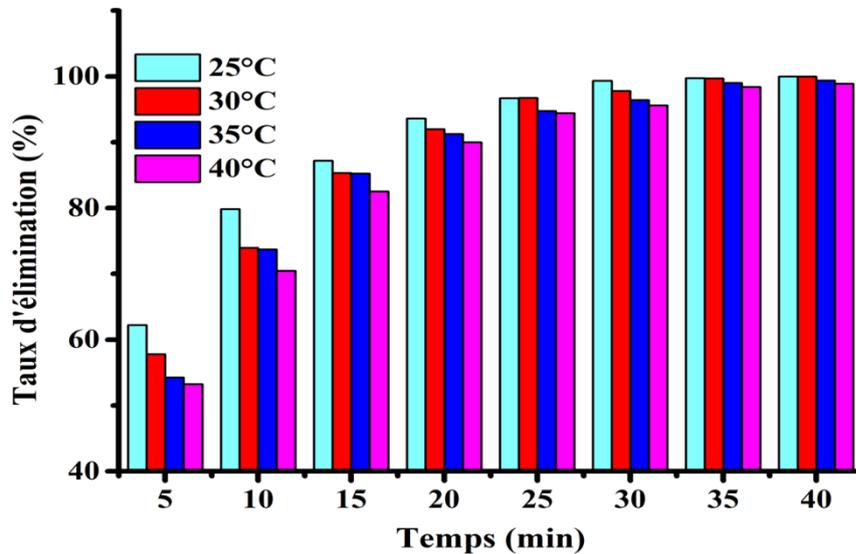


Figure 4.22 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes températures.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, Al-inox.

Le taux d'élimination de CTC diminue à mesure que la température augmente, passant de 99,33 % à 95,58 % respectivement pour des températures de 25°C à 40°C. Des résultats similaires ont été trouvés par Gonçalves et al.[290]. A des températures élevées, le mouvement des ions produits augmente considérablement et par conséquent, les ions ont de faible probabilité pour s'agglomérer et produire les floes d'hydroxydes d'aluminium. Les températures élevées causent aussi l'augmentation de la solubilité des précipités [291]. L'utilisation de températures plus élevées, telles que 40°C, a diminué l'efficacité d'élimination de la plupart des contaminants, car des températures plus élevées forment des floes plus compacts qui se déposent facilement sur la surface des plaques, générant une passivation de l'électrode [290].

4.3.2. Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation

Le polluant est généralement adsorbé à la surface des floes générés électrochimiquement, selon deux processus successifs distincts : (i) un processus électrochimique par lequel les floes métalliques sont générés ; (ii) suivi d'un processus

physico-chimique, à savoir l'adsorption à la surface des floccs. L'élimination du polluant est similaire à une adsorption conventionnelle, à l'exception de la génération de coagulants. La consommation d'électrode peut être estimée conformément à la loi de Faraday et la quantité de floccs d'hydroxyde générés électrochimiquement peut être estimée de manière stoechiométrique. L'élimination des antibiotiques par électrocoagulation peut être modélisée par un phénomène d'adsorption, car la quantité de coagulant généré électrochimiquement peut être estimée pour un temps donné [281,283].

Les modèles cinétiques les plus utilisés pour décrire le phénomène d'adsorption de l'antibiotique sur les floccs d'hydroxydes d'aluminium sont le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre et le modèle d'Elovich. Les résultats de la modélisation sont présentés dans la figure 4.23. Les résultats de corrélation des points expérimentaux avec les modèles de cinétique obtenus sont présentés dans le tableau 4.8.

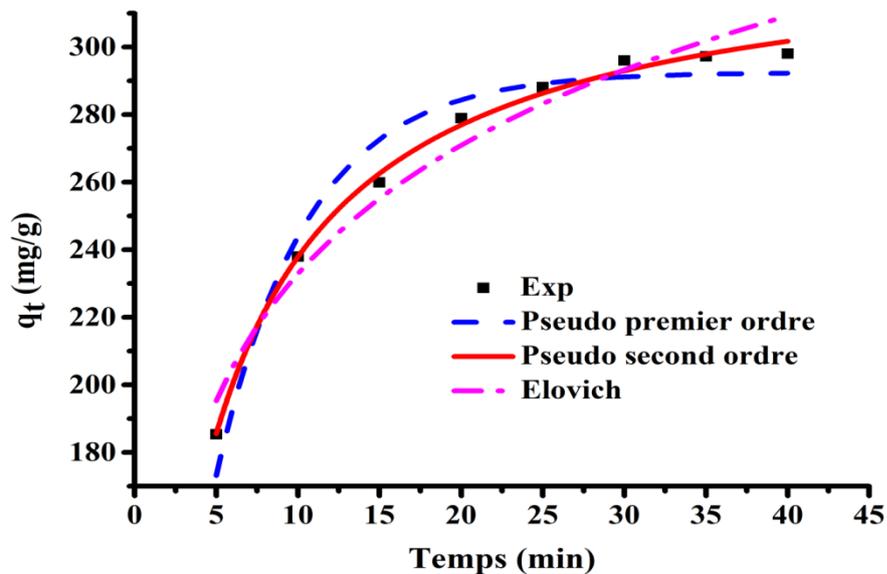


Figure 4.23 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour l'adsorption de CTC sur les floccs d'hydroxydes d'aluminium.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-inox.

Selon la valeur du coefficient de corrélation $R^2 = 0,95$ et la quantité adsorbée à l'équilibre $q_e = 296,065 \text{ mg/g}$ qui est très proche à celle trouvée expérimentalement, le modèle cinétique de pseudo-premier ordre s'adapte bien aux données expérimentales par rapport à d'autres modèle. Ces conclusions concordent avec les résultats trouvés par Adeogun et Balakrishnan [292].

Tableau 4.8 : Modélisation cinétique pour l'adsorption de CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium.

Modèle	Paramètres	Adsorbant
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,179
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	296,065
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	292,522
	R^2	0,95
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg.min)	$7,683.10^{-4}$
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	331,332
	R^2	0,995
Elovich	α (mg/g. min)	363,723
	β (g/mg)	0,018
	R^2	0,958

4.3.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles théoriques et empiriques ont été développés pour décrire les isothermes d'équilibre. L'ajustement des données expérimentales de l'élimination de CTC aux modèles de Langmuir, Freundlich et Temken sous leurs formes non linéaires (figure 4.24) nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle (tableau 4.9).

Les résultats de la modélisation des isothermes établies à différentes concentrations en adsorbat montrent que la valeur de coefficient de régression pour le modèle de Freundlich est élevée ($R^2 = 0,969$) par rapport à ceux trouvés pour Langmuir ($R^2 = 0,889$) et Temken ($R^2 = 0,943$), ce qui signifie que le modèle de Freundlich décrit de manière satisfaisante l'adsorption du CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium.

Le paramètre d'intensité, $1/n$, indique la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque $1/n = 0$, l'adsorption est linéaire, c'est-à-dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque $1/n < 1$, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque $1/n > 1$ l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [293].

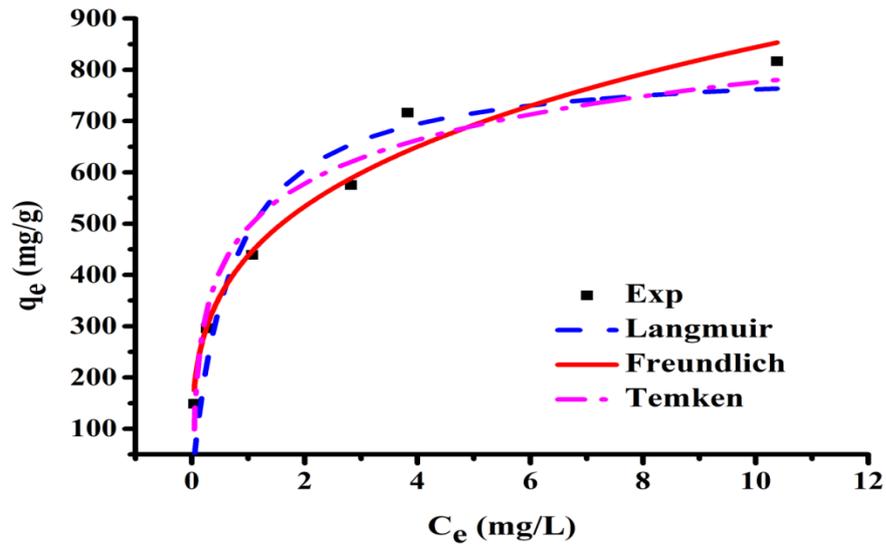


Figure 4.24 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium.

$I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Al-inox.

Tableau 4.9 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de CTC.

Modèle	Paramètres	Adsorbant
Langmuir	$q_m \text{ (mg/ g)}$	814,392
	$K_L \text{ (L/ mg)}$	1,447
	R^2	0,889
Freundlich	$K_F \text{ (mg/g)}$	437,74
	$1/n$	0,285
	R^2	0,969
Temkin	B	122,559
	$K_T \text{ (L /mg)}$	56,122
	R^2	0,943

D'après les résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous constatons que le rapport $1/n$ est inférieur à 1, donc l'isotherme de Freundlich est favorable pour l'adsorption de CTC. Ce qui suggère que la surface de l'adsorbant (Al(OH)_3) est hétérogène avec une adsorption multicouche avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées. Ce

type de comportement d'adsorption a été observé par Bendaia et al. [294] pour l'adsorption du colorant Acid Red 14 (AR.14) sur des floes d'hydroxydes d'aluminium.

4.3.4. Evaluation des grandeurs thermodynamiques d'adsorption

Pour évaluer la faisabilité et la nature du processus d'adsorption du CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium, les paramètres thermodynamiques tels que les variations de l'énergie libre (ΔG°), de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) ont été étudiés. Pendant le processus d'adsorption, ces paramètres thermodynamiques peuvent être calculés à l'aide de l'équation de Van't Hoff.

Les valeurs respectives de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figure 4.25) sont regroupées dans le tableau 4.10.

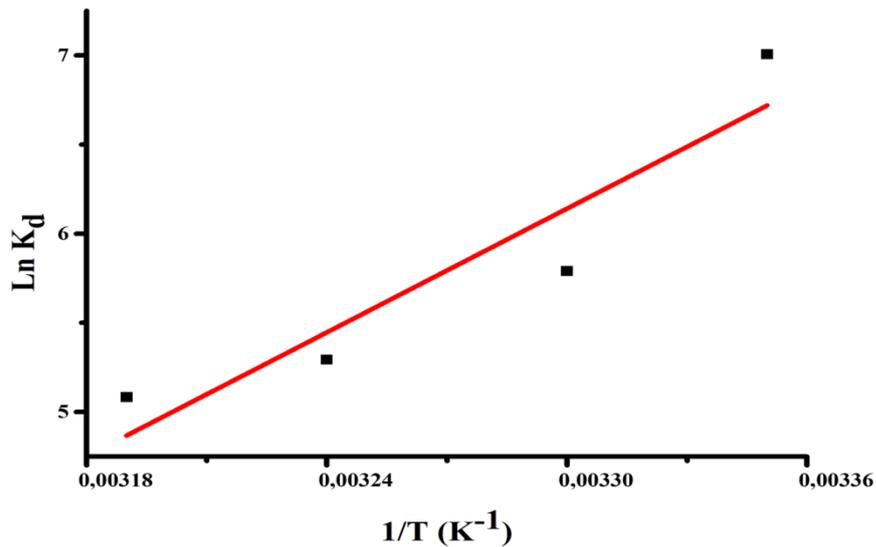


Figure 4.25 : Variation de $\ln K_d$ en fonction de $(1/T)$

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, Al-inox.

Tableau 4.10 : Paramètres thermodynamiques relatifs à l'adsorption du CTC par $\text{Al(OH)}_{3(s)}$

Paramètres	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol.K)	ΔG° (KJ/mol)			
			298 k	303 K	308	313
Valeurs	-96,185	-266,363	-16,809	-15,477	-14,145	-12,813

Nous constatons que :

- ✓ La valeur négative de ΔH° indique la nature exothermique de l'adsorption.

- ✓ La valeur négative de ΔG° de l'adsorption du CTC sur les floes d'hydroxydes d'aluminium, est due au fait que le processus d'adsorption est spontané.
- ✓ Une valeur négative de ΔS° signifie que les molécules du CTC à l'interface solide-liquide sont plus organisées au cours du processus d'adsorption.

4.4. Elimination du chlortétracycline Chlorhydrate par le procédé combiné (Biosorption-électrocoagulation)

4.4.1. Mise en évidence de l'efficacité du procédé combiné

En nous appuyant sur les résultats prometteurs obtenus par Myllymäki et al. [295] concernant l'élimination du carbone organique total dans une solution de tourbe par le biais d'un processus combinant l'électrocoagulation et l'adsorption, nous avons mis en place une configuration pour mettre en œuvre un tel procédé, qui est la suivante :

- Une heure de traitement par biosorption (en post de traitement) tout en appliquant les paramètres optimisés qui sont cités précédemment ;
- Le traitement par électrocoagulation autant que traitement d'affinage.

L'application du processus BIO en tant qu'une étape de post-traitement entraîne une réduction de la consommation d'énergie [296].

Les résultats obtenus tout en partant de même conditions opératoires sont représentés sur la figure 4.26.

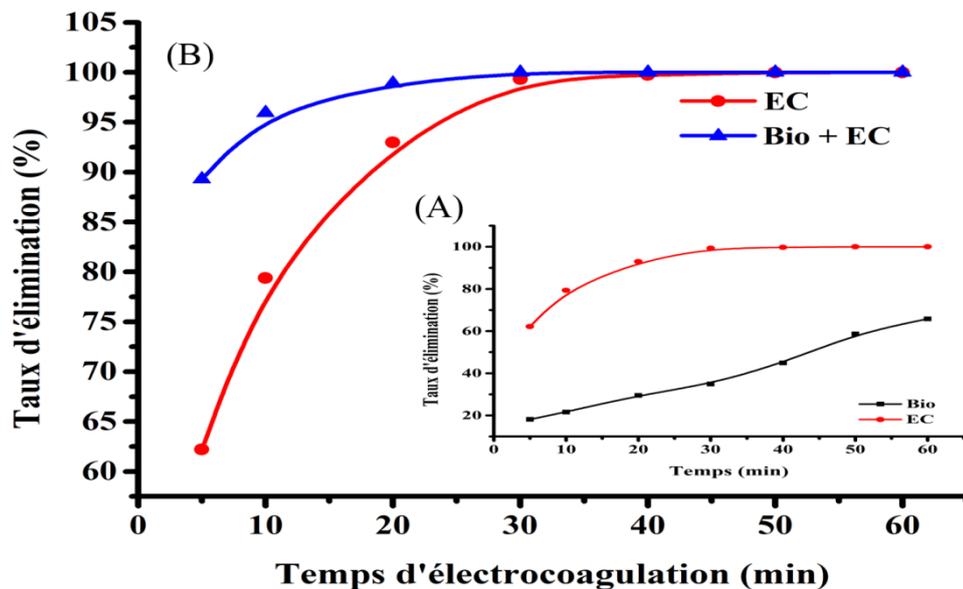


Figure 4.26 : Comparaison entre le rendement d'élimination de CTC (A) biosorption et électrocoagulation, (B) électrocoagulation et procédé combiné.

$C_0 = 40$ mg/L, $I = 400$ mA, $pH = 7,44$ et $T = 25$ °C, Al-inox.

Après 10 minutes de traitement, des taux d'élimination de 21,65 % et 79,39 % ont été atteints respectivement pour les procédés de biosorption et d'électrocoagulation. Après 60 minutes, ces taux ont augmenté respectivement à 65,85 % et 100 %. Lorsque l'électrocoagulation a été combinée avec la biosorption et après un temps d'électrolyse de 10 minutes, un taux d'élimination encore plus élevé de 96,09 % a été obtenu. L'ordre du taux d'élimination de CTC pour différents systèmes est BIO+EC > EC >> BIO. Un système EC individuel peut également atteindre un taux d'élimination relativement élevé si le temps de réaction est 30 minutes. Par conséquent, par rapport au système EC, l'effet de traitement BIO+EC améliore le taux d'élimination du CTC ce qui se reflète principalement dans la diminution du temps de réaction à 10 minutes, ce qui signifie une vitesse de réaction plus élevée. Par rapport au procédé d'EC, l'efficacité d'élimination dans le système BIO-EC peut être augmentée de 16,7 %. Nos résultats sont similaires à ceux trouvés par Xiao et al. [227] qui ont obtenus une augmentation du taux d'élimination de CTC de 14,98 % lors de l'application d'un traitement combiné ADS-EC en utilisant les coquilles de noix de pécan comme adsorbant. Ainsi, l'élimination de CTC par le processus de couplage BIO+EC n'est pas une simple addition du processus EC et du processus de biosorption BIO, alors qu'il existe un effet synergique entre les deux procédés.

4.4.2. Etude paramétrique du procédé combiné

4.4.2.1. Effet de la nature des électrodes

Pour examiner l'influence de la nature du matériau des électrodes, nous avons utilisé des électrodes en aluminium, en fer et en acier inoxydable, selon l'agencement (anode/cathode) : Al/Al, Al/Fe, Al/inox, Fe/Fe, Fe/Al et Fe/inox. L'élimination de CTC a été suivie pendant 30 minutes.

D'après la figure 4.27, on observe que les électrodes en fer conduisent à une meilleure élimination de CTC. Après 10 minutes d'électrolyse, les rendements d'élimination de CTC pour les couples utilisant les électrodes Al/Al, Al/Fe, Al/inox, Fe/Fe, Fe/Al et Fe/inox sont respectivement de : 96,19 %, 96,92 %, 95,94 %, 97,78 %, 96,68 % et 98,09 %. D'autres travaux ont montré que l'électrocoagulation utilisant une anode en fer est une méthode efficace pour l'élimination des TC(s), qui ont la capacité de former un complexe fort avec les ions de fer [283].

La quantité d'électricité consommée par les couples Al/Al, Al/Fe, Al/inox, Fe/Fe, Fe/Al et Fe/inox est respectivement : 0,773, 0,733, 0,72, 1,106, 0,786 et 0,68 kW/h.

La moindre consommation d'électricité et le meilleur taux d'élimination de CTC pour le couple d'électrodes Fe/inox justifient l'utilisation de ce dernier dans la suite du travail.

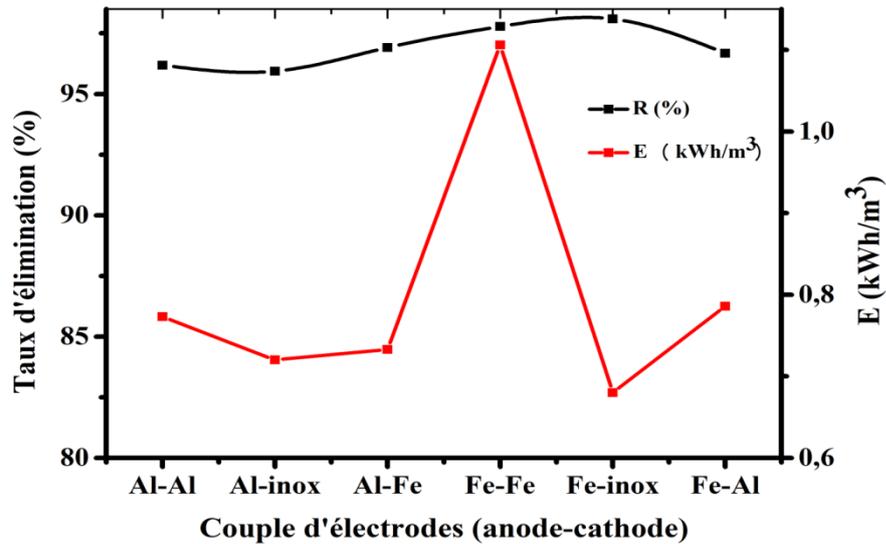


Figure 4.27 : Effet de la nature du matériau d'électrode et l'énergie consommée sur le taux d'élimination de CTC après 10 min d'électrolyse pour le procédé combiné.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Etude du spectre UV-Visible de l'antibiotique CTC après traitement BIO + EC

Les spectres d'absorption UV-Visible de CTC ont été étudiés après une heure de traitement par biosorption et à différents temps du traitement BIO + EC. Les spectres UV-Visible des procédés d'élimination du CTC sont représentés sur la figure 4.28.

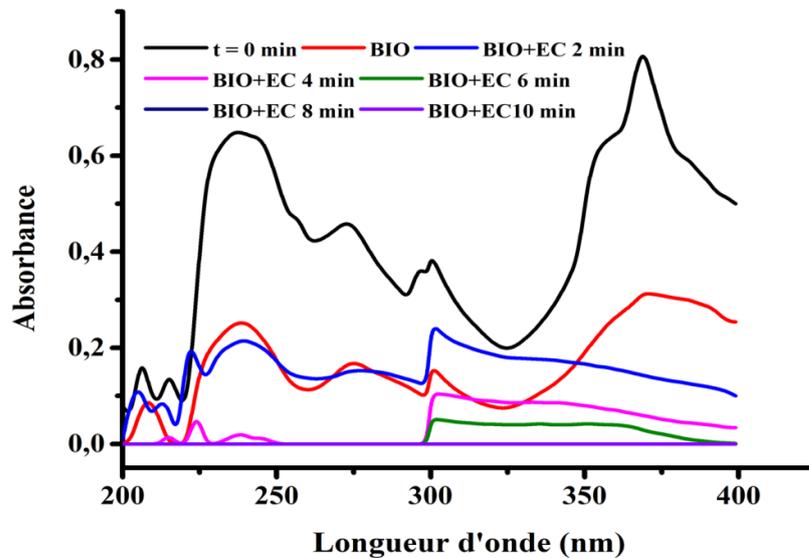


Figure 4.28 : Spectre UV-Visible de CTC à différents temps de traitement combiné.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, Fer-inox.

La CTC contient un système conjugué d'un cycle benzénique, d'un groupe cétone et d'un système énol. Au début de la réaction, il y avait 4 bandes d'absorption évidentes à environ 236, 272, 300 et 369 nm. Ces bandes correspondent à 4 structures cycliques différentes dans la structure moléculaire. Après le traitement par biosorption, les intensités de ces pics ont continué à diminuer. Ces bandes ont disparu en 8 minutes de traitement par BIO+EC ce qui prouve que l'antibiotique est éliminé. Cette élimination est illustrée par la figure 4.29.

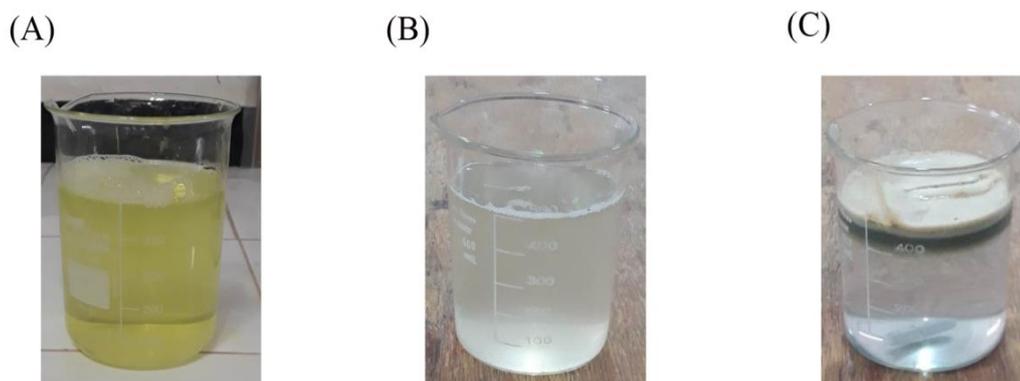


Figure 4.29 : Photo représentative (A) avant traitement, (B) après traitement par biosorption et (C) après traitement par BIO + EC.

4.4.2.2. Effet du pH

L'objectif de ces expériences est d'étudier l'influence du pH initial sur le procédé combiné. Des pH de 2, 4, 6, 7,44 et 9 ont été examinés.

D'après les résultats de la figure 4.30, Nous remarquons que, dans les cinq premières minutes d'électrolyse, l'élimination de CTC est importante pour tous les pH; l'efficacité varie de 83 à 97,62 % lorsque le pH diminue de 9 à 2.

Au bout de 10 minutes d'électrolyse, les taux d'élimination de CTC atteignent respectivement 98,13, 93,49, 97,79, 98,09 et 91,7 % pour les pH 2, 4, 6, 7,44 et 9. On remarque une nette amélioration du taux d'élimination à pH = 2. Des résultats similaires ont été observés par Jean Claude et al. [297]. On a trouvé des rendements supérieurs à 90 % pour tous les pH. De ce fait, l'ajustement de ce paramètre n'a pas influencé l'efficacité du procédé couplé.

Après un traitement d'une heure par biosorption, on constate une augmentation du pH (figure 4.31), pour des pH initiaux de 2, 4, 6, 7,44 et 9 on obtient respectivement des pH finaux de 3,48, 6,35, 7,33, 7,86 et 8,33. La grande efficacité d'élimination au milieu acide est attribuée à la formation des complexes monomériques, qui servent de coagulants efficaces pour le traitement de l'antibiotique [298].

A des valeurs de pH supérieures à 7, le mécanisme impliqué dans l'élimination des polluants organiques est l'adsorption de la matière organique sur les précipités d'hydroxydes métalliques amorphes [299].

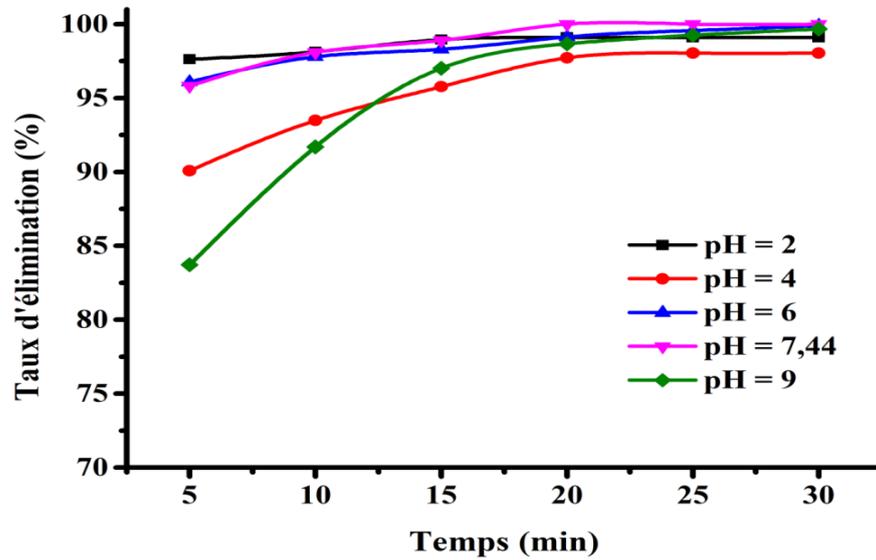


Figure 4.30 : Évolution du taux d'élimination de CTC en fonction du temps pour différents pH pour le procédé combiné.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $d = 1 \text{ cm}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$, $T = 25 \text{ °C}$, Fe-inox.

D'après la figure 4.32, le rendement d'élimination atteint son optimum pour un pH compris entre 2 et 7,44. Une légère diminution est remarquée pour un pH 9. Prenons l'exemple d'un pH de 2, le couplage entraîne une augmentation de 96,81% du taux d'élimination de CTC par rapport à l'électrocoagulation seule. À un pH de 7,44, on observe une augmentation du rendement d'élimination de 18,24%, et de 23,97% à un pH 9. Ainsi, il existe une synergie entre les deux procédés, ce qui se traduit par un rendement élevé

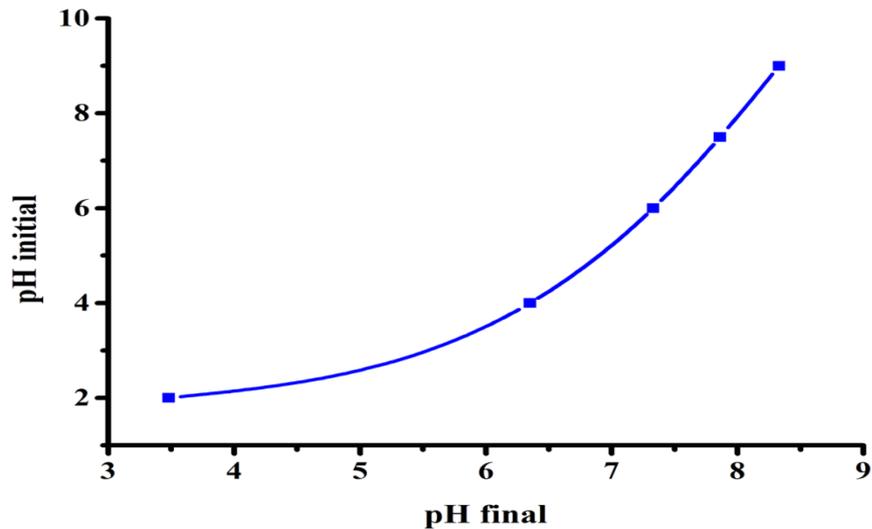


Figure 4.31 : Evolution du pH initial en fonction du pH final après une heure de biosorption. $C_0 = 40$ mg/L, $m_{\text{support}} = 45$ g, $V_{\text{Ag}} = 160$ tr/min, $T = 25^\circ\text{C}$.

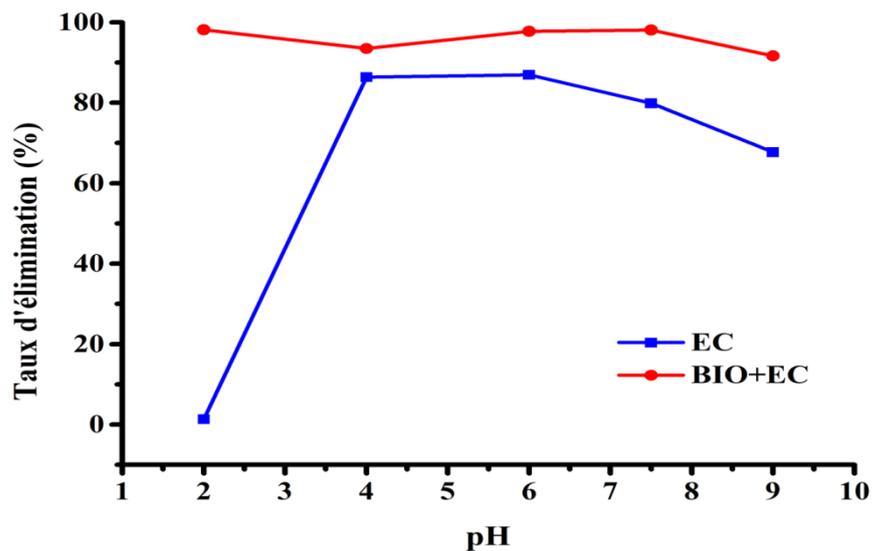


Figure 4.32 : Effet du pH sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40$ mg/L, $I = 400$ mA, $d = 1$ cm, $v_{\text{Ag}} = 90$ trs/min, $T = 25^\circ\text{C}$.

4.4.2.3. Effet de l'intensité du courant

L'intensité du courant est l'un des paramètres les plus importants qui affectent l'efficacité du processus de couplage ADS/EC ; il permet de déterminer la production de bulles de gaz, le dosage du coagulant, la croissance et la taille des floccs [300]. Etant donné qu'il peut affecter directement les performances du procédé et les coûts d'exploitations [301]. Des essais de traitement ont été conduits pour des intensités du courant variant de

100 à 600 mA. La figure 4.33 représente l'évolution du taux d'élimination de CTC pour les procédés d'EC et BIO+EC en fonction de l'intensité du courant.

On remarque que le taux d'élimination de CTC augmente avec l'augmentation de l'intensité du courant et cela pour les deux procédés.

L'élimination de CTC accrue avec l'augmentation de l'intensité du courant peut être attribuée à la génération améliorée de coagulant métallique conduisant à la production de plus de floccs d'hydroxyde métallique.

Nous remarquons que le procédé combiné améliore les rendements d'élimination et surtout pour les faibles intensités du courant. Par exemple, une intensité de 100 mA seulement conduit à plus de 84 % d'élimination pour le procédé combiné contre 42 % pour l'électrocoagulation seule. Même à forte intensité du courant (500 mA) il ya une augmentation du taux d'élimination de CTC de 17 %. Ces résultats ont également montré que l'efficacité d'élimination de CTC est supérieure à celle que nous avons trouvée dans le cas de l'électrocoagulation seule. Ainsi le couplage du procédé d'EC à la BIO est très efficace et aussi, l'objectif de réduction de la consommation d'énergie a été atteint.

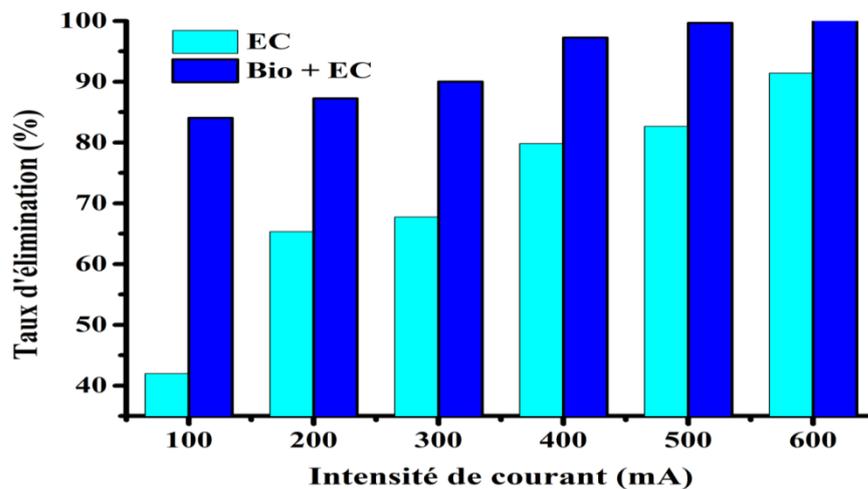


Figure 4.33 : Effet de l'intensité du courant sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2.4. Effet de la concentration initiale de CTC

L'influence de la concentration initiale sur l'élimination de CTC est représentée par la figure 4.34. Celle-ci montre la variation du taux d'élimination de CTC pour des concentrations allant de 20 à 120 mg/L.

D'après les résultats trouvés, on remarque que le taux d'élimination de CTC varie légèrement avec sa concentration initiale, donc pour les concentrations 20, 40, 60, 80, 100 et 120 mg/L, on a trouvé respectivement 92,61, 98,09, 94,45, 93,69, 92,17 et 89,5 % et cela après 10 minutes d'électrolyse.

Le traitement par le procédé combiné a donné des résultats forts satisfaisants, le rendement d'élimination atteint 89,5 % pour une concentration de 120 mg/L contre 60,45 % après 10 minutes d'électrolyse, une différence de 29 %. Ceci indique l'existence d'un effet de synergie entre les deux procédés.

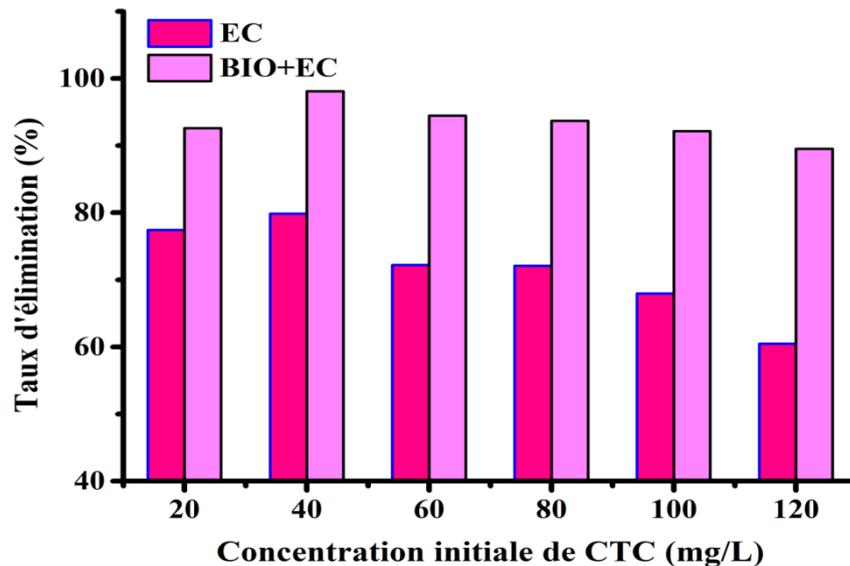


Figure 4.34 : Effet de la concentration initiale de CTC sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.

$I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2.5. Effet de la distance inter-électrodes

Afin d'étudier l'effet de la distance inter-électrodes sur l'efficacité du procédé, trois valeurs de distances ont été prise en considération (1, 2 et 3 cm). Le taux d'élimination de CTC, après 10 minutes d'électrolyse est représenté sur la figure 4.35.

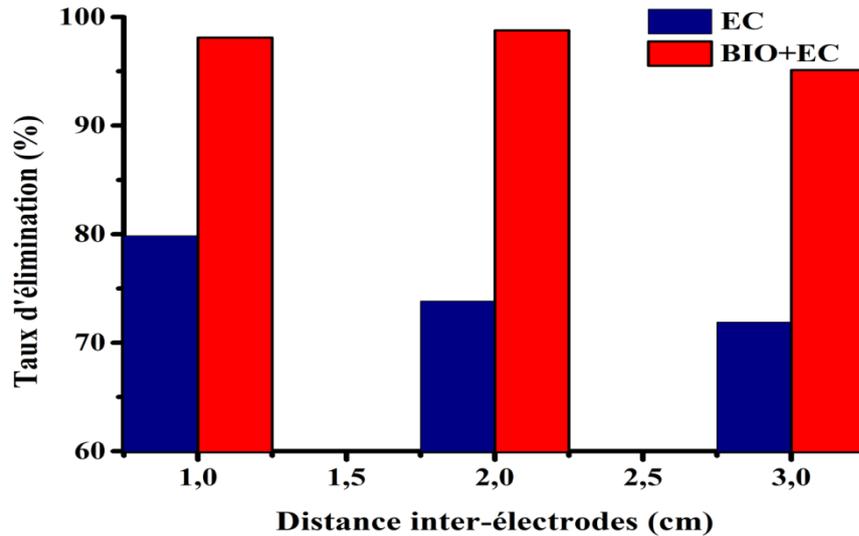


Figure 4.35 : Effet de la distance inter-électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.

$$C_0 = 40 \text{ mg/L}, I = 400 \text{ mA}, \text{pH} = 7,44, V_{Ag} = 90 \text{ tr/min}, T = 25 \text{ }^\circ\text{C}.$$

Les résultats des taux d'élimination de CTC pour le procédé combiné sont de 98,09, 98,77 et 95,11 % respectivement pour des distances de 1 cm, 2 cm et 3 cm entre l'anode et la cathode.

Le procédé couplé améliore l'élimination de CTC pour toutes les distances inter-électrodes, de 18,24, 24, 93 et 23,23 % respectivement pour 1, 2 et 3 cm.

Les résultats obtenus indiquent une augmentation de la consommation d'énergie avec l'accroissement de la distance inter-électrodes, comme illustré dans la figure 4.36. Cette observation s'explique par le fait que le chemin de déplacement plus court réduit la résistance dans le milieu, ce qui entraîne une moindre consommation d'énergie [302]. Nos résultats concordent avec ceux de Titchou et al. [303]. Ainsi, la meilleure distance inter-électrodes, qui conduit à une élimination optimale de la CTC tout en consommant moins d'énergie, est de 1 cm.

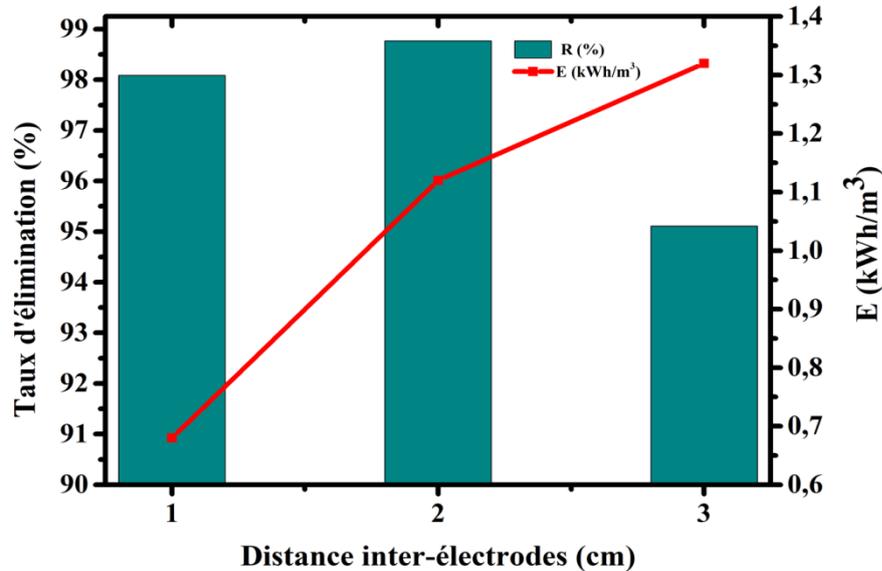


Figure 4.36 : Evolution du taux d'élimination de CTC avec l'énergie électrique à différentes distances inter-électrodes pour le système combiné.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, $T = 25 \text{ °C}$, Fe-inox.

4.4.2.6. Effet de la vitesse d'agitation

Afin d'étudier l'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du procédé couplé, quatre valeurs de vitesses d'agitation ont été testées (0, 90, 300 et 500 trs/min). Les résultats obtenus sont illustrés par la figure 4.37.

On remarque que pour les deux procédés (EC et BIO+EC) le taux d'élimination de CTC atteint son maximum à une vitesse de 90 trs/min. L'efficacité d'élimination diminue pour les fortes agitations et sans agitation.

L'agitation assure le transfert du coagulant formé entre l'électrode et le sein du réacteur, ce qui évite la présence de zones mortes et par conséquent une bonne homogénéisation de la solution. L'agitation permet de rendre la solution contenue dans le réacteur homogène, en particulier la zone avoisinant les électrodes et entre les électrodes. Cependant, une forte agitation peut détruire les floccs formés dans le réacteur, formant ainsi de petits floccs qui sont difficilement enlevés de l'eau, du fait de la difficulté de leur précipitation. Ainsi les polluants adsorbés seront facilement désorbés. Ceci explique bien la diminution de l'efficacité d'élimination.

Pour le procédé combiné, à une vitesse de 90 trs/min, le rendement d'élimination atteint 98,09 % contre 79,85% pour l'électrocoagulation seule. Pour une vitesse de 500 trs/min on a abouti à un rendement de 94,89 % pour BIO+EC contre 69,9 % pour EC. Nous constatons également que le procédé combiné a donné les meilleures efficacités.

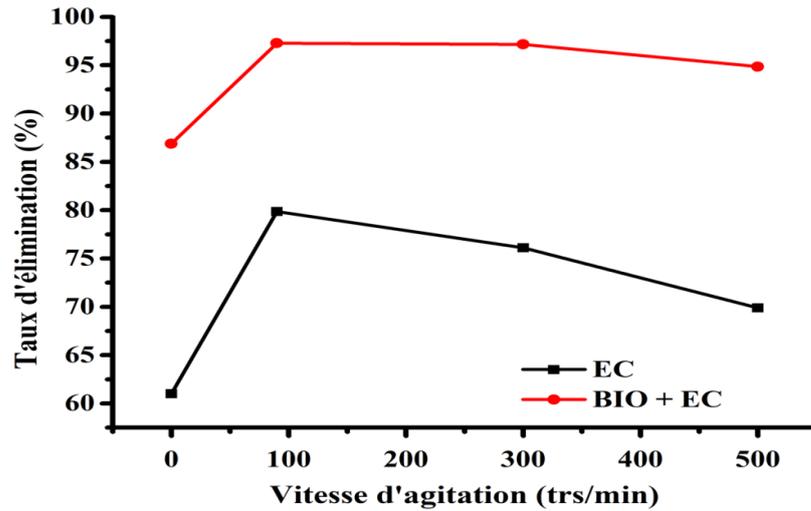


Figure 4.37 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC).

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.4.2.7. Effet de la température

Afin d'observer l'effet de la température sur le traitement par BIO+EC, les températures comprises entre 25 à 40 °C ont été testées.

D'après les résultats de la figure 4.38, on remarque une nette augmentation du rendement d'élimination de CTC pour toutes les températures ce qui prouve l'efficacité du nouveau procédé.

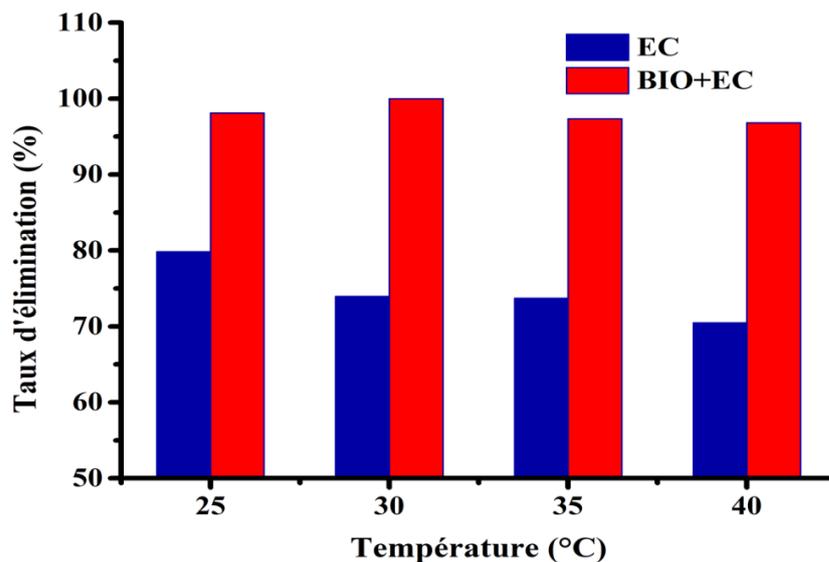


Figure 4.38 : Effet de la température sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

4.4.3. Caractérisation des boues produites

Les boues produites par les procédés EC et BIO + EC sont analysées en présence de polluant pour identifier les interactions des polluants avec les coagulants produits.

4.4.3.1. Caractérisation par spectroscopie IRTF

Afin d'identifier les groupements fonctionnels des espèces présentes dans les boues obtenues après électrocoagulation et le traitement combiné, une analyse par spectrophotométrie infrarouge a été réalisée. Les résultats sont illustrés dans la figure 4.39. La comparaison des trois spectres IR montre l'augmentation de l'intensité et le déplacement de certaines bandes. Les deux spectres de la boue montrent des pics relativement similaires caractérisant la CTC.

Les pics ont été concentrés dans la région des nombres d'onde entre $447,50$ et $1581,68 \text{ cm}^{-1}$ pour la CTC. On peut observer que le spectre de CTC montre des groupements NH_2 et des groupements hydroxyles caractéristiques du mouvement des vibrations à $3070\text{-}3302 \text{ cm}^{-1}$ tandis que les spectres des boues obtenues après les deux procédés présentent des pics chevauchants avec un large mouvement d'élongation dans la région des nombres d'onde élevés $3425\text{-}3394 \text{ cm}^{-1}$, des bandes larges seraient attribuées aux vibrations hydroxyle [294]. Des pics à $2924\text{-}2931 \text{ cm}^{-1}$ également caractéristique du mouvement d'élongation aliphatique en C-H. Les deux pics à 1627 et 1635 cm^{-1} confirment la présence du groupement amide dans la boue des deux procédés.

Les pics à 478 et à 1388 cm^{-1} dans le spectre de la boue issue de l'EC correspondent respectivement à la vibration d'étirement des groupes Al-O, Al-OH [304]. Ces pics indiquent la présence de $\text{Al}(\text{OH})_3$.

La bande à 601 cm^{-1} correspond à l'élongation Al-O [225] et celle vers 594 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de groupement Fe-O pour le spectre de la boue du procédé combiné.

Des nouveaux pics sont observés à $2360,95$, 3742 et 3880 cm^{-1} , ils sont attribués aux groupements OH de l'oxyhydroxydes.

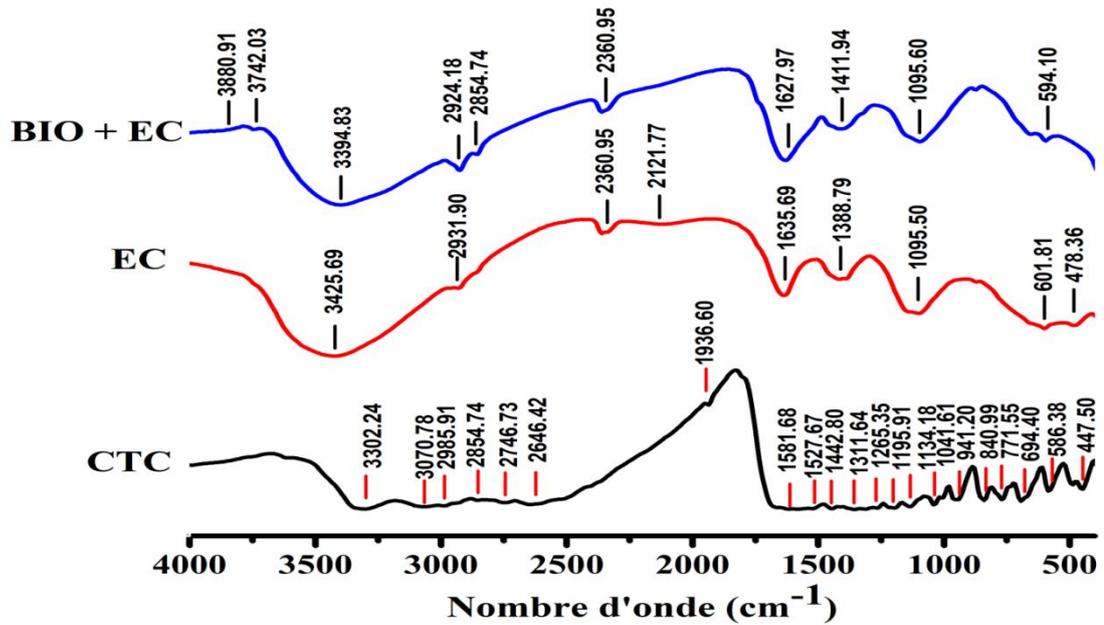


Figure 4.39 : Spectres IRTF des boues formées dans EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1 \text{ cm}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

4.4.3.2. Caractérisation MEB-EDX

La microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse aux rayons X à dispersion d'énergie (EDX) ont été utilisées afin d'étudier la morphologie et d'identifier les éléments constitutifs des particules présentes dans les boues formées lors des procédés EC et BIO + EC. Les pourcentages massiques et atomiques des éléments présents sur la surface de boues sont regroupés dans le tableau 4.11.

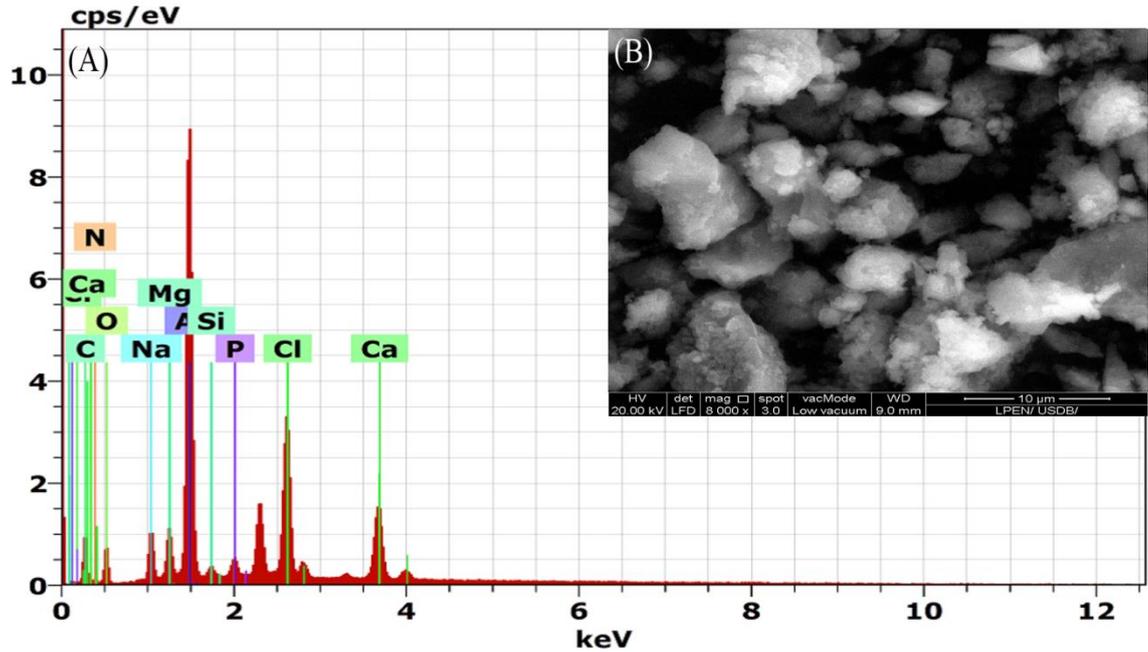


Figure 4.40 : (A) Spectre EDX et (B) image du MEB de la boue formée dans le procédé d'EC pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40$ mg/L, $I = 400$ mA, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1$ cm, $v_{\text{Ag}} = 90$ trs/min, Al-inox.

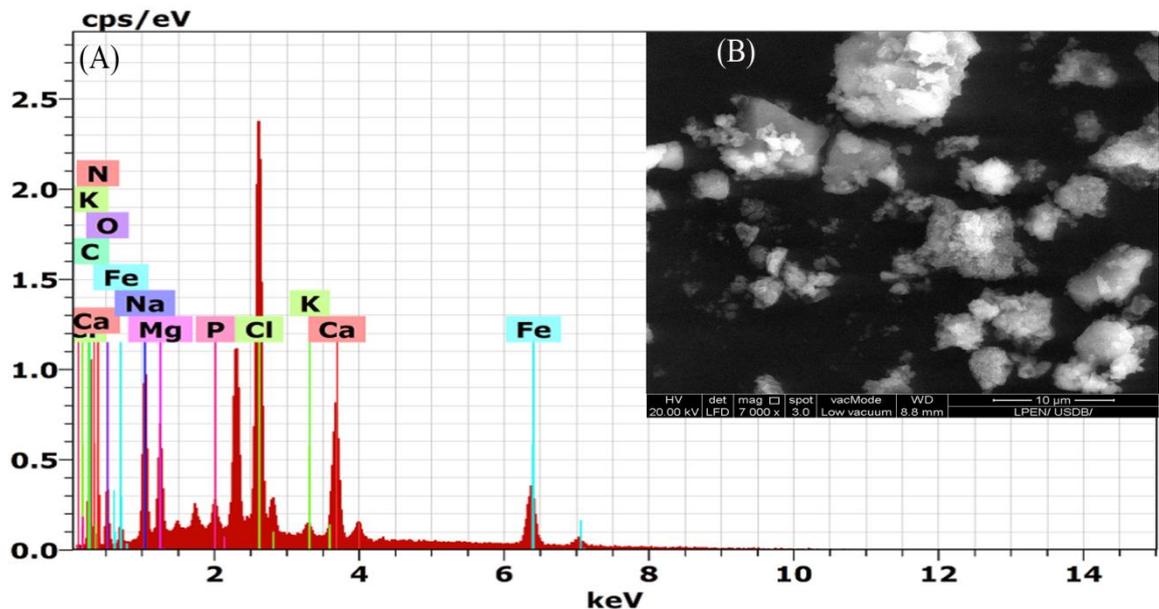


Figure 4.41 : (A) Spectre EDX et (B) image du MEB de la boue formée dans le procédé combiné pour l'élimination de CTC.

$C_0 = 40$ mg/L, $I = 400$ mA, $\text{pH} = 7,44$, $d = 1$ cm, $v_{\text{Ag}} = 90$ trs/min, Fe-inox.

Les figures 4.40 et 4.41 présentent les images MEB ainsi que les spectres EDX des particules d'oxy/hydroxydes contaminées formant les boues produites par les traitements

EC et BIO + EC respectivement. Les résultats MEB indiquent que la surface de ces oxy/hydroxydes est recouverte d'une couche de polluants, très probablement des espèces C, O et Cl.

Tableau 4.11 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus dans les deux boues par EDX.

Eléments	Boue formée après EC		Boue formée après BIO + EC	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
Na	2,86	2,25	7,37	7,20
C	32,43	48,74	22,18	41,44
O	14,27	16,11	8,80	12,34
Cl	11,52	5,86	20,16	12,76
Ca	8,56	3,86	12,32	6,90
Al	22,35	14,96	-	-
Fe	-	-	19,26	7,74
Mg	2,19	1,62	3,71	3,43
P	0,97	0,56	0,82	0,60
N	4,52	5,83	4,39	7,03
K	-	-	0,99	0,57
Si	0,33	0,21	-	-
Totaux	100		100	

L'analyse élémentaire par EDX confirme la présence de polluants issus de la solution traitée. Il s'agit des espèces de C, N, O et Cl qui sont attribuées au polluant CTC. D'autres éléments détectés sur les floes (P, K, Na, Ca) proviennent de l'adsorption des réactifs utilisés dans les essais tels que de nitrate d'ammonium, dihydrogénophosphate de potassium, l'eau de robinet et des impuretés des alliages dissous (Si) provenant de l'électrode Al.

4.4.4. Etude des paramètres économiques du procédé d'électrocoagulation et du procédé BIO+EC

4.4.4.1. Consommation d'énergie et consommation d'électrodes

a. Consommation d'énergie

Afin d'évaluer énergétiquement notre unité d'électrocoagulation, nous avons procédé au début à la détermination de la quantité d'énergie consommée car le cout d'exploitation majeur de l'EC est associé à l'énergie électrique consommée. La consommation énergétique par m³ d'eau est déterminée via l'équation 2.46.

Nous avons calculé la valeur de l'énergie consommée lors de l'EC et le procédé combiné BIO + EC. Les résultats obtenus sont énumérés dans le tableau 4.12.

Tableau 4.12 : Consommation énergétique lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 6,2 volt	U = 5,1 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 30 min	t = 10 min
C _{énergie} = 2,48 kWh/m ³	C _{énergie} = 0,68 kWh/m ³
La charge traitée était de 40 mg/L Afin d'obtenir un taux d'élimination $R \geq 98 \%$	

La valeur de consommation énergétique obtenue lors du procédé combiné est presque quatre fois moins importante que celle de l'électrocoagulation. Donc avec le procédé couplé BIO + EC, nous avons un double gain, un gain énergétique et une meilleure efficacité d'élimination d'autant plus que le biosorbant (la biomasse) est très abondantes.

b. Consommation d'électrodes

Nous avons procédé à la détermination de la dissolution des électrodes par le biais de la notion du rendement faradique. Le rendement faradique (φ) représente le rapport de ce que produit le courant consommé (m_{exp}) et de ce qui devrait être produit ($m_{théo}$). Dans le cas présent, on le calcul en faisant le rapport de la quantité du métal dissous sur la quantité du métal devront être dissous selon l'équation 2.44 [305].

La quantité d'aluminium ou du fer produite lors de l'essai d'électrocoagulation et l'essai de couplage est estimée théoriquement selon l'équation 2.43.

Il est possible d'estimer la quantité d'Al ou de Fe produite expérimentalement en se basant sur la différence de la masse avant et après l'expérience (équation 2.45).

La quantité d'énergie spécifique calculée en fonction de la masse des électrodes consommée est calculée par l'équation 4.5 [196].

$$\text{EESC (kWh/kg Fe ou Al)} = \frac{nFU}{3600 \times M\phi} \quad \text{Eq 4.5}$$

Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 4.13.

Tableau 4.13: Consommation des électrodes lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 6,2 volt	U = 5,1 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 30 min	t = 10 min
m _{théo} = 0,0671 g	m _{théo} = 0,0694 g
m _{exp} = 0,1 g	m _{exp} = 0,08 g
φ = 149,031 %	φ = 115,273 %
EESC = 0,123 kWh/kg	EESC = 0,042 kWh/kg
La charge traitée était de 40 mg/L	
Afin d'obtenir un taux d'élimination R ≥ 98 %	

Nous avons un rendement faradique supérieur à 100 % pour les deux procédés et que le fer a un rendement légèrement faible par rapport à l'aluminium. Picard [306] affirme qu'un rendement d'environ 120 % attribue à la production d'ions Al³⁺ et cela est dû à la surdissolution anodique suite à la corrosion par piqûration dû à la présence des chlorures dans le milieu ce qui est confirmé par Mammeri et al. [307].

D'après ce tableau, il apparaît que le traitement par électrocoagulation seule en utilisant les électrodes en aluminium est plus consommateur d'énergie que le procédé combiné BIO + EC avec les électrodes en fer pour des taux d'élimination voisins. Ces résultats sont confirmés par Bayramoglu et al. [171], qui ont démontré que le fer induit une

plus faible consommation d'énergie alors que l'aluminium conduit à une plus faible consommation des électrodes mais plus cher en cout d'utilisation. Ce qui est confirmé par les résultats du tableau 4.13.

Nos résultats sont aussi en accord avec les travaux de Deghles [308] qui a étudié l'efficacité de l'électrocoagulation pour l'élimination de la couleur et la DCO des eaux usées de la tannerie à l'aide d'électrodes en aluminium et en fer. Il a souligné que l'électrode en aluminium consomme plus d'énergie que l'électrode en fer.

Donc c'est avec le procédé combiné qu'on consomme moins d'énergie spécifique.

4.4.4.2. Calcul des coûts d'exploitation

Compte tenu des résultats intéressants de la réduction de la pollution initiale des eaux chargées en antibiotique CTC, il est jugé judicieux de les compléter par une analyse économique. Le coût de fonctionnement ou opérationnel est un paramètre élémentaire de toute méthode de traitement car il détermine l'applicabilité de cette méthode [309].

La consommation d'énergie et d'électrodes est un outil économique très important dans le calcul des coûts d'exploitation pour le processus d'électrocoagulation. Les autres coûts tels que le travail, l'entretien, la déshydratation des boues et d'autres dispositions sont supposées fixe et ne sont pas inclus dans les calculs [310,311]. Le coût de fonctionnement peut être calculé par la relation suivante (Eq. 4.6):

$$\text{Coût opérationnel} = a C_{\text{énergie}} + b C_{\text{électrode}} \quad \text{Eq 4.6}$$

Où $C_{\text{énergie}}$ et $C_{\text{électrode}}$ sont la consommation par quantité de soluté (CTC) éliminée ou par m^3 de solution traitée, lesquelles sont obtenues expérimentalement.

$$C_{\text{électrode}} = \frac{I.t.M}{n.F.V} \quad \text{Eq 4.7}$$

Avec :

M : masse moléculaire d'Al ou de Fe (Kg/mol). F : constante de Faraday (96487 C/mol).

n : nombre d'électrons. I : intensité de courant (A).

V : volume traité (m^3). t : temps d'électrolyse (seconde).

Les variables a et b sont obtenus respectivement du prix du marché Algérien et le prix international de septembre 2022 et mars 2023 respectivement et il est comme suit :

a* : Prix de l'énergie électrique 4.680 DA/ kWh

b** : Prix du matériel de l'électrode 1,91 €/kg = 2,1/kg US\$ = 285,23 DA/kg pour l'aluminium et 0,78 €/kg (0,7 US\$ = 104,53 DA/kg) pour le fer.

D'après les résultats du tableau 4.14 on remarque que le cout opérationnel du procédé d'électrocoagulation est presque trois fois plus élevé par rapport au procédé combiné. Donc le procédé combiné est une technologie prometteuse et rentable.

Tableau 4.14: Cout opérationnel des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de CTC.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 6,2 volt	U = 5,1 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 30 min	t = 10 min
a = 4.680 DA/ kWh	a = 4.680 DA/ kWh
b = 285,23 DA/kg	b = 104,53 DA/kg
$C_{\text{électrode}} = 0,134 \text{ kg/m}^3$	$C_{\text{électrode}} = 0,138 \text{ kg/m}^3$
Coût opérationnel = $49,827 \text{ DA/m}^3 = 0,333 \text{ US\$/m}^3$	Coût opérationnel = $17,607 \text{ DA/m}^3 = 0,117 \text{ US\$/m}^3$

* <https://fr.globalpetrolprices.com/Algeria/>

** <https://www.journaldunet.fr/patrimoine/guide-des-finances-personnelles/1146972-prix-des-metaux-tous-les-tarifs-en-mars-2023/>

Dans le tableau 4.15, nous avons présentés les principaux résultats obtenus par notre étude et ceux de la littérature.

Tableau 4.15 : L'énergie consommée et le cout opérationnel du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination de différents antibiotiques tel que reporté dans la littérature.

Antibiotique	Conditions opératoires	Taux d'élimination (%)	Energie consommée kWh/m ³	Cout opérationnel US\$/m ³	Référence
Chlortétracycline (EC)	t = 30 min, d = 1 cm, pH=7,44, DC= 14,28 mA/cm ²	99,33	2,48	0,333	Notre étude
Chlortétracycline (BIO+EC)	t _{EC} = 10 min, d = 1 cm, pH=7,44, DC= 14,28 mA/cm ²	98,09	0,68	0,117	Notre étude
Ciprofloxacine Levofloxacine	t = 15 min, d = 1.5 cm, pH=4, DC= 20 mA/cm ²	93.47 88.00	3.21	0.613	[312]
Metronidazole	t = 14,6 min, d = 3 cm, pH=8,2, DC= 6 mA/cm ²	100	0.516		[196]
Eaux usées hospitalières	pH = 7, DCO = 528 mg/L, turbidité = 269 NTU, céfazoline = 42,3 ppb, t = 30 min	94 % de céfazoline, 94 % de turbidité et 85 % de DCO	75		[313]
Dexaméthasone	t = 45 min, U= 20V, DC = 160 A/m ² Electrode en Al	38 %	15	0,46	[314]
Triméthoprim et amoxicilline	Electrode en Al, DC = 120 A/m ²		1,65	0,6	[315]

CHAPITRE 5
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS
DE L'ÉLIMINATION DU
COLORANT ROUGE
BEMACID

CHAPITRE 5

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS DE L'ÉLIMINATION DU COLORANT ROUGE BEMACID

De nos jours, la contamination de l'environnement et de la santé humaine est une grave crise à laquelle notre univers est confronté en raison de la pollution des écosystèmes aquatiques par les effluents industriels contenant des niveaux élevés de colorants synthétiques. Ce type d'effluent conférerait une couleur significative à l'eau même à très faible dose, causerait non seulement des dommages esthétiques, mais empêcherait également la transmission de la lumière du soleil à travers l'eau, ce qui conduit à une réduction des activités photosynthétiques des plantes aquatiques et à l'augmentation de la demande biologique en oxygène. Les colorants textiles ont des effets dangereux, notamment mutagènes et cancérigènes. Ces polluants pourraient endommager l'ADN une fois qu'ils ont été ingérés par le corps humain et métabolisés par des micro-organismes intestinaux. Par conséquent, un traitement approprié des eaux usées textiles est crucial pour éliminer les colorants résiduels avant que les effluents ne soient rejetés dans l'environnement.

Il existe plusieurs méthodes physiques, chimiques et biologiques pour traiter et décolorer des effluents pollués, par exemple, la coagulation et la floculation [316], la filtration membranaire [317], l'oxydation chimique [318], l'ozonation [319], l'échange d'ions [320], les méthodes électrochimiques [303,321-323] et l'adsorption [324,325].

L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer le potentiel de traitement d'un procédé couplant la biosorption et l'électrocoagulation pour l'élimination d'un colorant anionique qui est le Rouge Bemacid RB E-TL.

5.1. Etude de l'élimination du colorant Rouge Bemacid RB E-TL par biosorption en régime dynamique

L'exploitation des procédés biologiques dans les phénomènes de la dépollution naturelle des effluents industriels en particulier les eaux usées textiles par la biosorption et/ou de biotransformation des colorants, a suscité l'intérêt des chercheurs ces dernières années. Parmi ces matériaux biologiques nous citons la biosorption par les micro-organismes vivants.

Plusieurs micro-organismes ont été testés, notamment des levures, des algues, des champignons, des bactéries et des actinomycètes pour une élimination efficace des colorants [326-329]. Dans des conditions optimales, l'adaptabilité et l'activité des micro-organismes utilisés est la caractéristique clé de l'efficacité de la décoloration microbienne. Cependant, les cellules libres exploitées à l'échelle industrielle présentent certains inconvénients opérationnels tels que la toxicité cellulaire, la force de cisaillement, la stabilité des cellules et la séparation biomasse-effluent. Une cellule bactérienne immobilisée a récemment attiré l'attention des chercheurs en raison de sa stabilité exceptionnelle, de sa régénération, de sa réutilisation et de sa séparation solide-liquide plus facile [330]. Les colonnes à lit fixe avec procédé à flux continu sont plus efficaces dans la gestion des eaux usées industrielles à grande échelle, à cause des avantages qu'elles présentent ; parmi lesquels la facilité de mise en œuvre, rendement élevé, facilité de mesurer les différents paramètres ainsi que la régénération du lit fixe [331,332]. De plus, un grand volume d'effluents peut être traité en continu en utilisant une quantité prédéterminée de sorbant [238].

Afin de procéder à l'application effective de la biomasse microbienne pour l'élimination du colorant Rouge Bemacid RB E-TL en solutions aqueuse, nous avons entrepris l'analyse dynamique du processus de biosorption en examinant l'effet de paramètres tels que la concentration initiale en colorant, le débit d'alimentation et la hauteur du lit sur la courbe de percée. La performance des colonnes de biosorption en lit fixe est généralement décrite à travers des courbes de percée qui indiquent l'évolution du rapport de la concentration du soluté à la sortie de la colonne sur la concentration initiale (C_t/C_0) en fonction du temps pour chaque paramètre opératoire étudié.

Pour une description quantitative et plus d'informations sur le comportement du système étudié, nous nous sommes proposé d'évaluer les paramètres qui caractérisent la colonne, en appliquant les différentes relations citées dans le chapitre 2 (tableau 2.9). Ces paramètres contrôlent le design et la performance du lit pour une application in situ. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 5.1.

5.1.1. Influence des paramètres physico-chimiques sur la biosorption

5.1.1.1. Effet de la concentration initiale du colorant

La concentration initiale en colorant est l'un des paramètres qui affectent les caractéristiques de fonctionnement de la colonne, car elle influe directement sur l'activité de la biomasse immobilisée.

L'effet de la concentration initiale du colorant RB E-TL (40, 60, 80 et 100 mg/L) sur les courbes de percée a été examiné tout en gardant la hauteur et le débit d'alimentation constants.

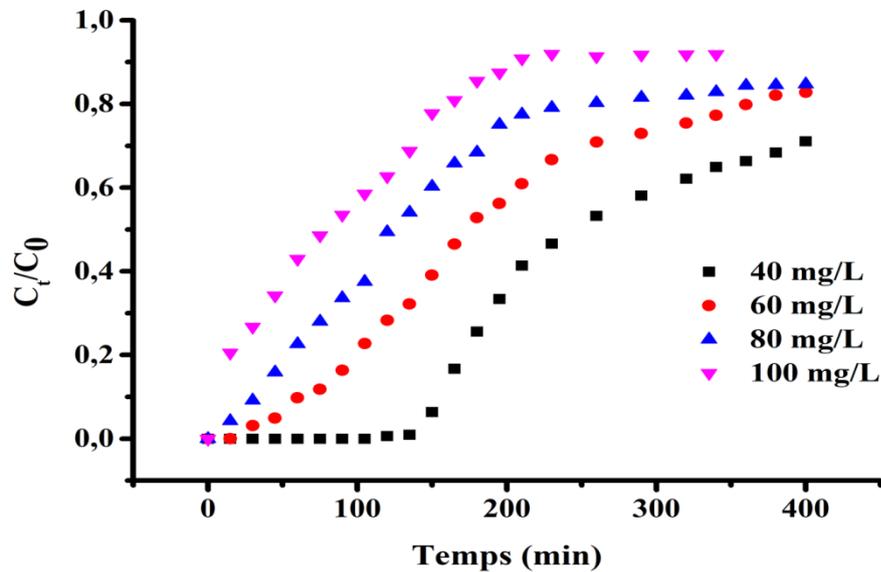


Figure 5.1 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différentes concentrations. $Q = 1$ mL/min ; $H = 20$ cm.

La figure 5.1 montre que le lit bactérien est épuisé plus rapidement à la concentration plus élevée de colorant RB E-TL.

Il est à noter qu'au fur et à mesure que la concentration en colorant augmente, le temps de percé et le temps d'épuisement deviennent plus court [333]. Ceci indique que le lit atteint la saturation plus rapidement lorsque des quantités plus importantes en colorants sont introduites dans la colonne. Il est clair que le temps de percée a diminué de 150 à 10 minutes avec l'augmentation de la concentration du colorant de 40 à 100 mg/L en raison de la saturation rapide des sites de liaison sur la paroi cellulaire dans la colonne à haute concentration en colorant. Par conséquent à des concentrations importantes (plus grande) les sites actifs sur la surface du biofilm deviennent moins nombreux comparés au nombre de mole du colorants présent dans la solution d'où la chute du taux d'élimination. Ces observations ont été aussi soulevées par Quintelas et al. [334] qui ont noté que le taux d'élimination diminue quand la concentration initiale du polluant augmente.

Nous avons également constaté que la quantité totale adsorbée (q_{total}) de RB E-TL a diminué de 12,277 à 9,412 mg lorsque la concentration est passée de 80 à 100 mg/L, ce qui a entraîné une diminution de l'efficacité d'élimination du colorant de 38,36 à 27,68 %. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par Bensadek et al. [335].

5.1.1.2. Effet du débit d'alimentation de la pompe

Le débit joue un rôle important dans les performances du lit bactérien fixe, pour cela différents débits ont été testé (1, 2 et 4 mL/min) pour une concentration initiale en colorant de 60 mg/L et une hauteur du lit de 20 cm. Les résultats obtenus sont résumé sur la figure 5.2.

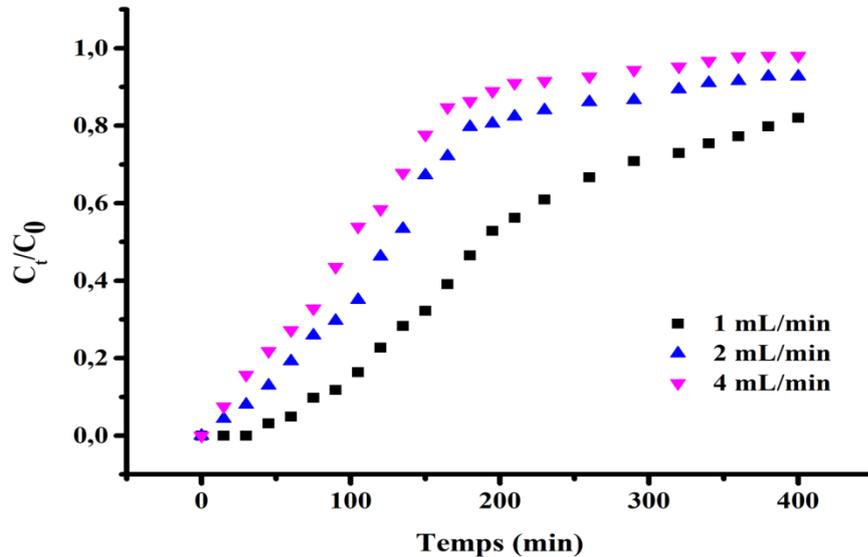


Figure 5.2 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différents débits. $C_0= 60$ mg/L ; $H = 20$ cm.

Les données issues de cette figure indiquent que la percée s'est produite de manière nettement plus rapide avec l'augmentation du débit. Le temps de percée a diminué de 65 à 12 minutes lorsque le débit accroît de 1 à 4 mL/min, cela s'est accompagné d'une diminution de l'efficacité d'élimination, passant de 49,69 % à 26,30 % (tableau 5.1).

En revanche, les forts débits se traduisent par un recul du front des courbes, ce qui conduit à la réduction de la zone de transfert de masse. Ce type de comportement est le résultat de l'insuffisance du temps de contact entre l'adsorbat et le biosorbant. Jung et al. [336] ont attribué ce comportement, à la limite de diffusion dans les pores de grains où le taux élevé des molécules affluents dans la colonne.

Pour les débits faibles, ils se caractérisent par des temps de séjour importants, ce qui augmente le temps de contact entre le colorant et la biomasse, ainsi qu'une augmentation du volume de la solution épurée. Cela retarde la percée de la colonne et, par conséquent, diminue la vitesse de déplacement du front d'adsorption. Cette observation est confirmée par une capacité d'adsorption plus élevée (49,69 %) [337].

5.1.1.3. Effet de la hauteur du lit

La quantité du biosorbant à l'intérieur de la colonne à lit fixe est un élément clé pour une biosorption efficace des colorants. L'étude a été menée pour trois hauteurs de lit différentes 20, 40 et 60 cm en utilisant respectivement 60, 120 et 180 g de pouzzolane comme support pour la biomasse en laissant passer la solution colorée de concentration initiale constante (60 mg/L) s'écouler avec un débit faible constant de 1 mL/min. La courbe de percée est obtenue en traçant $(C_t/C_0) = f(t)$. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.3 pour les hauteurs de lit choisies.

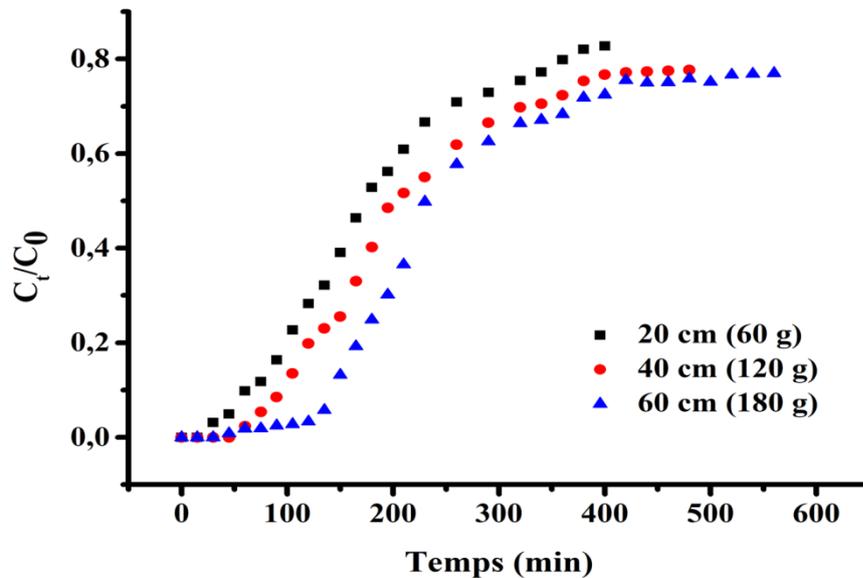


Figure 5.3 : Courbes de percée pour l'élimination du colorant RB E-TL par des cellules immobilisées en colonne à différentes hauteurs. $C_0 = 60$ mg/L ; $Q = 1$ mL/min.

En analysant les tracés de la figure 5.3, nous apercevons qu'aux grandes hauteurs, la percée est plus tardive, dû principalement au chemin parcouru par le soluté. Une augmentation de la quantité et de la masse totale adsorbée avec la hausse de la hauteur du lit a été aussi observée. Ceci peut s'expliquer par le surcroît de la surface d'échange et la présence d'un nombre de sites actifs importants dû à la masse importante du support dans la colonne.

Les hauteurs de lit plus élevées fournissent des temps de percée plus longs car les molécules de colorant ont besoin d'un temps de résidence suffisant pour diffuser profondément dans la surface interne de la biomasse fixée.

Tableau 5.1: Les paramètres de la colonne à lit fixe pour l'élimination du colorant RB E-TL dans différentes conditions, les concentrations C_0 (mg/L), les débits Q (mL/min) et les hauteurs de lit H (cm).

C_0 (mg/L)	Q (mL/min)	H (cm)	t_{total} (min)	V_{eff} (mL)	m_{total} (mg)	q_{total} (mg)	R (%)
40	1	20	400	400	16	10,631	66,44
60	1	20	400	400	24	11,926	49,69
80	1	20	400	400	32	12,277	38,36
100	1	20	340	340	34	9,412	27,68
60	1	20	400	400	24	11,926	49,69
60	2	20	400	800	48	16,238	33,82
60	4	20	400	1600	96	25,253	26,30
60	1	20	400	400	24	11,926	49,69
60	1	40	480	480	28,8	14,440	50,13
60	1	60	560	560	33,6	17,701	52,68

5.1.2. Modélisation des courbes de percée

Cette partie présente les modèles numériques permettant d'accéder au profil de concentration de polluant à la sortie de la colonne d'adsorption. Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de Bohart–Adams, Thomas et Yoon-Nelson ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Nous avons utilisé dans cette étude, quatre modèles mathématiques développés récemment à partir des équations élaborées par les modèles de Bohart et Adams (1920), de Thomas (1944), de Yoon-Nelson et de Yan pour décrire, prédire et estimer les données expérimentales obtenues à partir des études dynamiques réalisées sur lit fixe pour prévoir les courbes de percée.

Les valeurs des paramètres de Thomas (K_{TH}, q_0), Adams et Bohart (K_{AB}, N_0), Yoon et Nelson (K_{YN}, τ) et Yan (a, q_0), les coefficients de corrélation de la régression (R^2) sont présentés dans les tableaux 5.2 et 5.3 respectivement.

Les courbes de percée à différentes concentrations initiales du Rouge Bemacid, débits d'alimentation et hauteurs du lit de colonne sont présentées dans les figures 5.4, 5.5, 5.6 et 5.7.

5.1.2.1. Modèle de Bohart-Adams

Les valeurs de R^2 du modèle de Bohart-Adams sont comprises entre 0,86 et 0,984. La valeur moyenne du coefficient de régression est de 0,932. Selon cette valeur, le modèle de Bohart-Adams ne convient pas bien aux données expérimentales (figure 5.4).

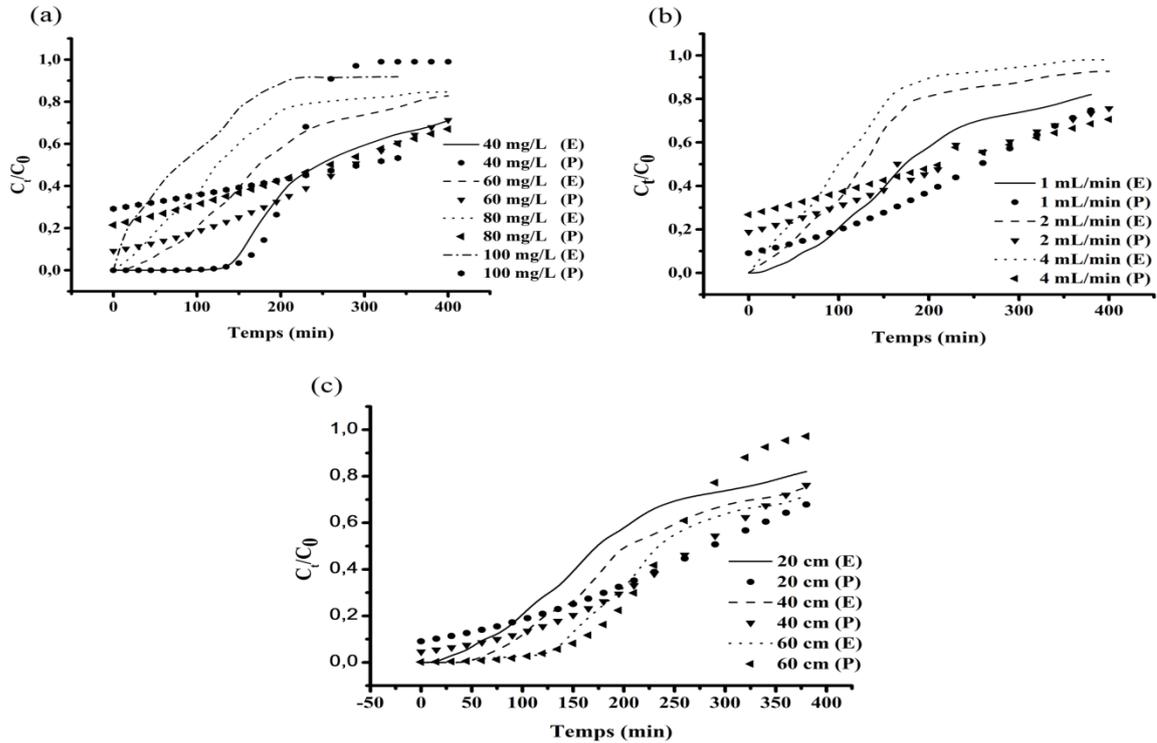


Figure 5.4 : Ajustement du modèle de Bohart-Adams aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.

Le tableau 5.2 montre également une augmentation de la capacité d'adsorption avec l'augmentation du débit et de la concentration initiale. Des résultats similaires ont été obtenus par Abdoulbari et Bassim [338] dans le cas de l'adsorption du colorant Noir réactif (RB₅) sur du charbon actif et Abbas et al. [339] dans le cas de l'adsorption du colorant méthyl violet (2B) à partir d'une solution aqueuse par les déchets de pelures de banane. De plus, un effet inverse est observé avec la hauteur du lit. Nos résultats sont en accord avec plusieurs travaux antérieurs [331, 340, 341].

5.1.2.2. Modèle de Yan

D'après les résultats du tableau 5.3, Il y a une diminution de la capacité de biosorption et une diminution du paramètre empirique "a" de Yan avec l'augmentation de la concentration du colorant. Ces résultats sont en accord avec ceux trouvés par Bensadek et al. [335]. Comme le montre la figure 5.5, les données expérimentales ne correspondent pas très bien au modèle de Yan pour toutes les conditions expérimentales étudiées. Les valeurs de R^2 sont comprises entre 0,5 et 0,97.

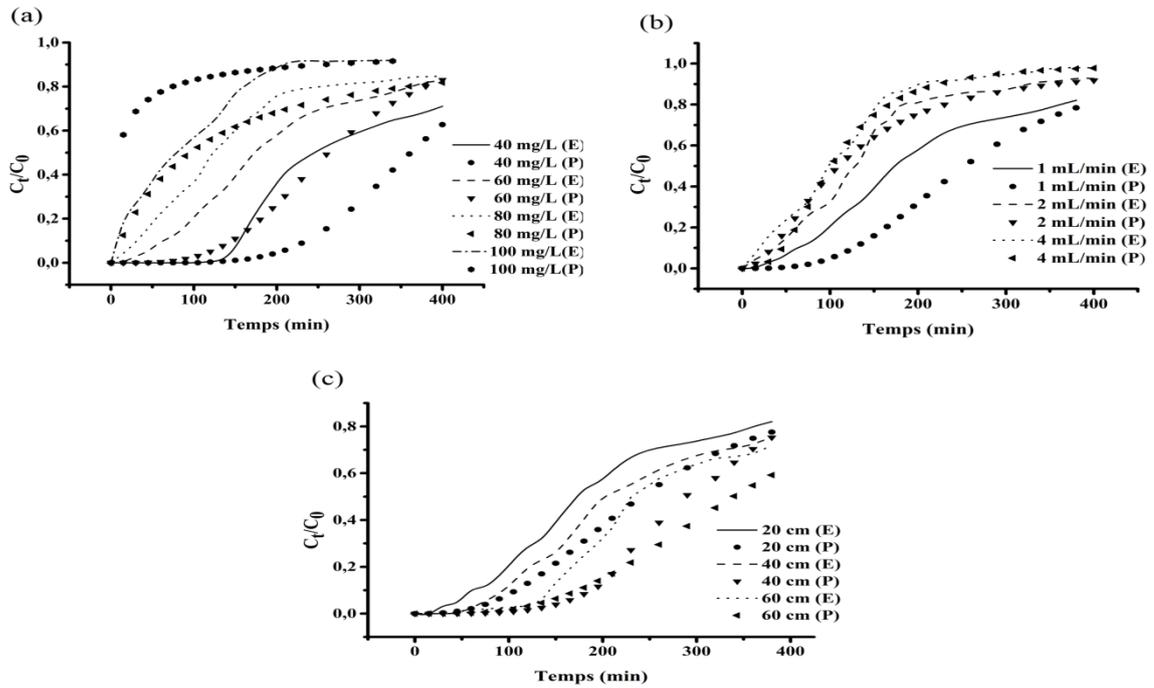


Figure 5.5 : Ajustement du modèle de Yan aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.

Tableau 5.2 : Paramètres de corrélation des modèles de Thomas et Bohart-Adams- pour la biosorption de RB E-TL.

C_0 (mg/L)	H (cm)	Q (mL/min)	Modèle de Thomas			Modèle de Bohart-Adams		
			$K_{TH} \cdot 10^{-4}$ (mL/min.g)	q_0 (mg/g)	R^2	$K_{AB} \cdot 10^{-4}$ (L/mg.min)	N_0 (mg/L)	R^2
40	20	1	14,25	138,362	0,928	12,75	156,591	0,899
60	20	1	2,5	182,133	0,99	1,48	280,978	0,97
80	20	1	1,75	166,285	0,992	0,625	375,648	0,978
100	20	1	1,9	155,614	0,989	0,3	536,9	0,888
60	20	1	2,5	182,133	0,99	1,48	280,978	0,97
60	20	2	3,3	243,131	0,941	1,08	491,914	0,88
60	20	4	3,65	392,675	0,97	0,78	930,889	0,86
60	20	1	2,5	182,133	0,99	1,48	280,978	0,97
60	40	1	2,83	105,094	0,982	1,91	143,038	0,984
60	60	1	5,16	74,084	0,949	4,33	88,308	0,925

5.1.2.3. Modèle de Yoon-Nelson

Les résultats du tableau 5.3 ont indiqué que la valeur de τ diminue considérablement à mesure que la concentration du colorant augmente en raison de la

saturation rapide de la colonne [342]. D'autre part, avec l'augmentation du débit, on observe une diminution de la constante de proportionnalité K_{YN} et une diminution du temps τ . Quant à l'accroissement de la hauteur du lit, nous notons une augmentation de K_{YN} et de τ . L'augmentation de τ indique que la saturation se produit plus lentement avec l'augmentation de la hauteur du lit. Alors que la force qui contrôle le phénomène de transfert de masse en phase liquide pourrait expliquer l'augmentation de k_{YN} [343]. Ces résultats sont similaires à ceux trouvés par des travaux antérieurs [340, 344-346]. Les valeurs élevées du coefficient de régression indiquent que le modèle de Yoon-Nelson décrit adéquatement les résultats expérimentaux pour les trois paramètres examinés (figure 5.6).

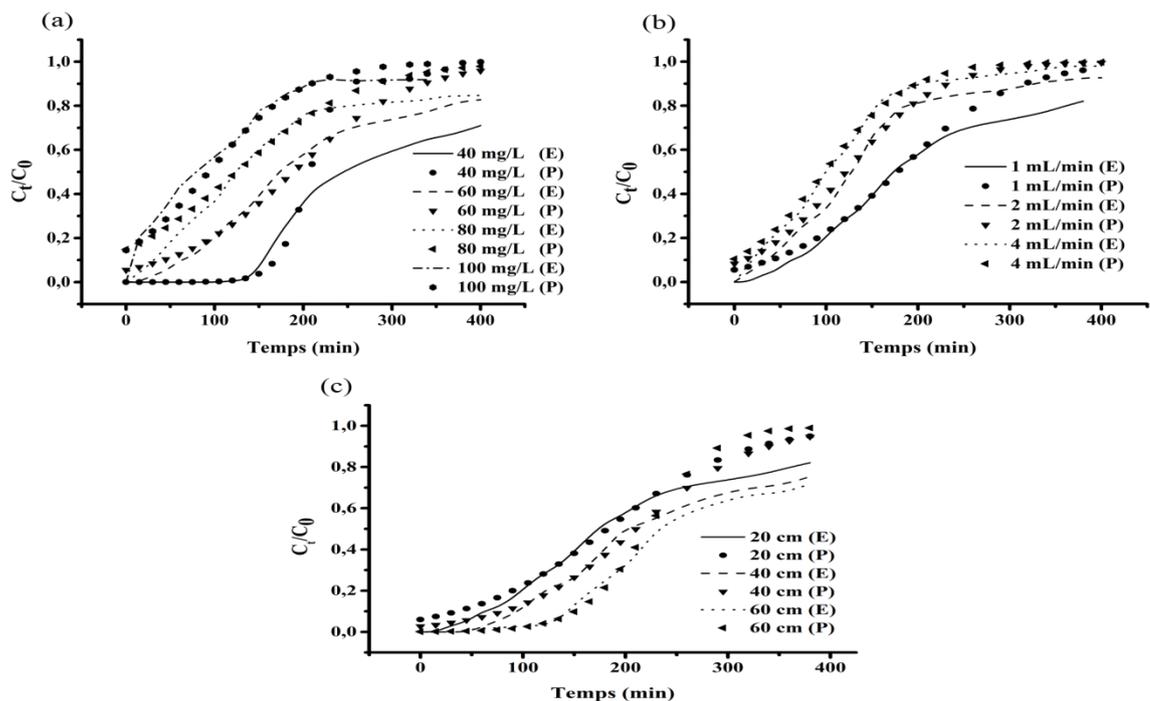


Figure 5.6 : Ajustement du modèle de Yoon-Nelson aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.

5.1.2.4. Modèle de Thomas

À partir des résultats présentés dans le tableau 5.2, les valeurs de K_{Th} et q_0 du modèle de Thomas diminuent avec l'augmentation de la concentration initiale du Rouge Bemacid. Ces résultats sont similaires à ceux rapportés par Bensadek et al.[335].

À mesure que le débit augmente, les valeurs de K_{Th} et q_0 s'accroissent également. Cependant, lorsque la hauteur du lit passe de 20 à 60 cm, les constantes K_{Th} augmentent, en revanche les quantités maximales adsorbées diminuent. Ce résultat concorde avec celui

obtenu par Chen et al. [347] qui ont indiqué que la cinétique globale du système est dominée par le transfert de masse externe dans la partie initiale de l'adsorption dans la colonne.

Les valeurs des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ montrent que le modèle de Thomas décrit bien toutes les courbes de percée de Rouge Bemacid (figure 5.7).

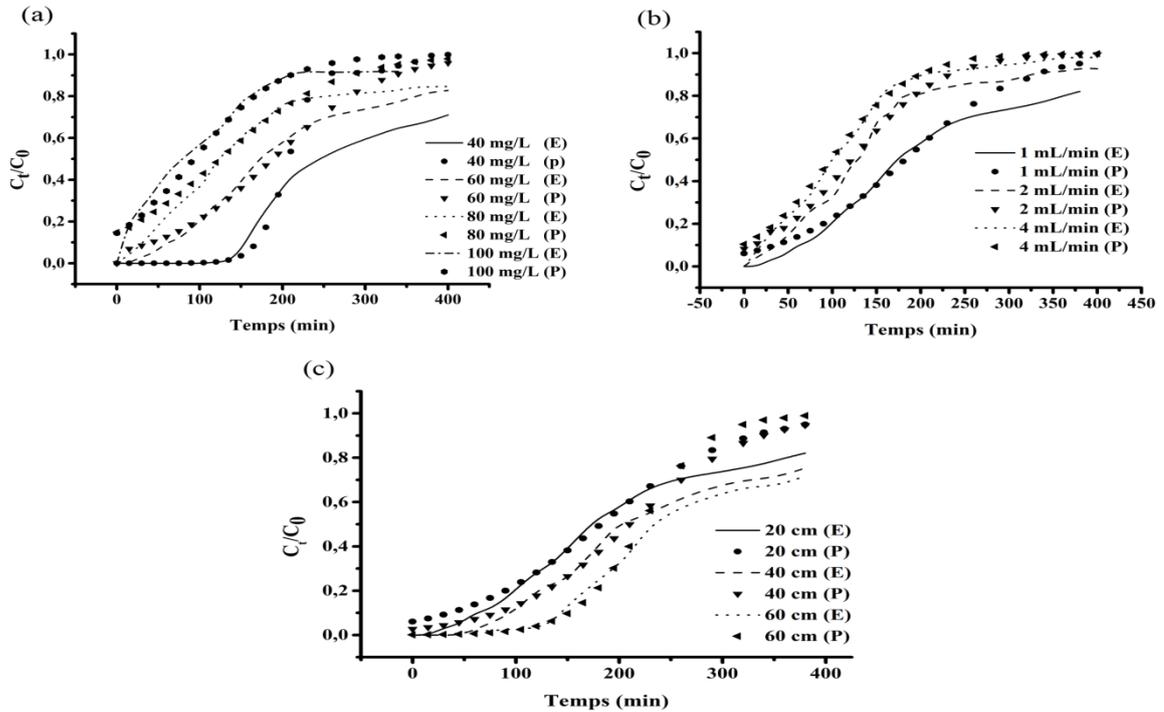


Figure 5.7 : Ajustement du modèle de Thomas aux données expérimentales pour différentes (a) concentrations initiales, (b) débits d'alimentation et (c) hauteurs de lit de colonne.

Il est clair d'après les coefficients de régression que les modèles de Thomas et Youn Nelson sont les plus représentatifs par rapport aux autres modèles, et les plus adoptés à décrire le phénomène de rétention de RB E-TL sur les grains de la pouzzolane.

Tableau 5.3 : Paramètres de corrélation des modèles de Yoon-Nelson et de Yan pour la biosorption de RB E-TL

C ₀ (mg/L)	H (cm)	Q (mL/min)	Modèle de Yoon Nelson			Modèle de Yan		
			K _{YN} (L/min)	τ (min)	R ²	a	q ₀ (mg/g)	R ²
40	20	1	0,056	207,857	0,918	5,145	0,242	0,946
60	20	1	0,015	177,636	0,99	3,18	0,252	0,93
80	20	1	0,014	124,785	0,992	1,05	0,126	0,97
100	20	1	0,019	93,263	0,989	0,66	0,015	0,5
60	20	1	0,015	177,636	0,99	3,18	0,252	0,93
60	20	2	0,012	121,560	0,94	1,87	0,219	0,98
60	20	4	0,013	98,173	0,97	2,79	0,405	0,94
60	20	1	0,015	177,636	0,99	3,18	0,252	0,93
60	40	1	0,017	204,188	0,983	4,87	0,159	0,90
60	60	1	0,031	219,530	0,95	3,28	0,113	0,94

Comme le montre le tableau 5.4, la capacité de biosorption des cellules immobilisées sur la pouzzolane est plus élevée que celle des autres biosorbants utilisés dans le processus dynamique.

Tableau 5.4: Comparaison de la capacité maximale de sorption des cellules immobilisées sur la pouzzolane granulaire dans une colonne à lit fixe avec d'autres biosorbants.

Colorant	Bisorbant	q ₀ (mg/g) d'après Thomas	Référence
Rouge Bemacid RB E-TL	micro-organismes immobilisés sur la pouzzolane	74.21	Cette étude
Rouge brillant HE-3B	<i>Bacillus sp.</i> Consortia Biomasse immobilisée dans l'alginate de sodium	38.05	[348]
Vert malachite	<i>Bacillus cereus</i> M ¹ ₁₆ immobilisée dans l'alginate de calcium	37.21	[349]
Rouge réactif 198 (RR198)	Cellules microbiennes immobilisées sur la biomatrice des feuilles de Platane d'orient (platanus orientalis NSPOL)	50.92	[350]
Jaune réactif 2 (RY2)	Cellules microbiennes immobilisées sur la biomatrice des feuilles de Platane d'orient (platanus orientalis NSPOL)	46.45	[350]

5.1.3. Mécanisme de dégradation du colorant rouge bemacid RB E-TL

Dans la littérature, la dégradation complète ou "minéralisation" des colorants azoïques par les microorganismes (bactéries) est décrite par la succession de deux étapes essentielles : l'azoréduction anaérobie suivie de l'oxydation aérobie des amines aromatiques formées lors de l'étape précédente. L'azoréduction est décrite comme l'étape clé dans la minéralisation des colorants, en particulier cette étape est suffisante pour la décoloration des molécules [351].

Dans des conditions anaérobies, la réduction du colorant est réalisée par une enzyme spécifique, l'azoréductase. En revanche, en condition aérobie, il n'y a pas d'enzyme spécifique pour rompre la liaison azo ($-N=N-$). La réduction anaérobie du colorant peut être effectuée de trois manières différentes, comme le montre la figure 5.8. La réaction d'azoréduction peut se produire à la fois de manière intracellulaire et extracellulaire, les donneurs d'électrons (DE) peuvent être le NADH, NADPH ou FADH, et comme ces cofacteurs sont situés dans le cytoplasme, la réaction nécessite un médiateur redox (MR) pour transporter les électrons des enzymes oxydoréductases situées dans la membrane cytoplasmique vers le colorant dans l'environnement extracellulaire. Le médiateur redox doit avoir un potentiel redox compris entre -430 et -180 mV. La réduction directe du colorant est possible par un système de transport spécifique qui permet l'absorption du colorant RB-ETL dans les cellules ou par lyse des cellules qui libèrent les cofacteurs dans l'environnement extracellulaire [351-353].

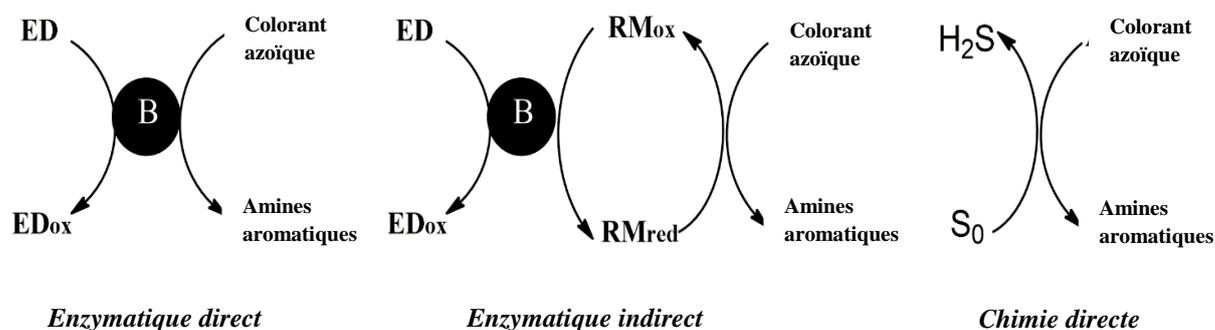


Figure 5.8 : Illustration schématique des différents mécanismes de réduction anaérobie des colorants azoïques.

B = bactérie; ED = donneur d'électrons; RM = médiateur redox [354].

Le phénomène de l'azoréduction nécessite un transfert de quatre électrons en deux étapes (équations 5.1 et 5.2). À chaque étape, deux électrons sont donnés au colorant azoïque qui est en fait un accepteur final d'électrons [353,355].

Etape 1: intermédiaire Hydrazone



Etape 2: Clivage réductif de la liaison azo



Le mécanisme proposé de réduction directe de RB E-TL par le NADH est montré sur la figure 5.9. Dans le cas d'un colorant azoïque sulfoné comme RB E-TL, une autre étape intermédiaire est proposée avant le clivage de la liaison azo. Sur la base de calculs de chimie computationnelle, Mendoza-Huizar [356] suggère la protonation du groupe sulfonate avant le clivage de la liaison azo.

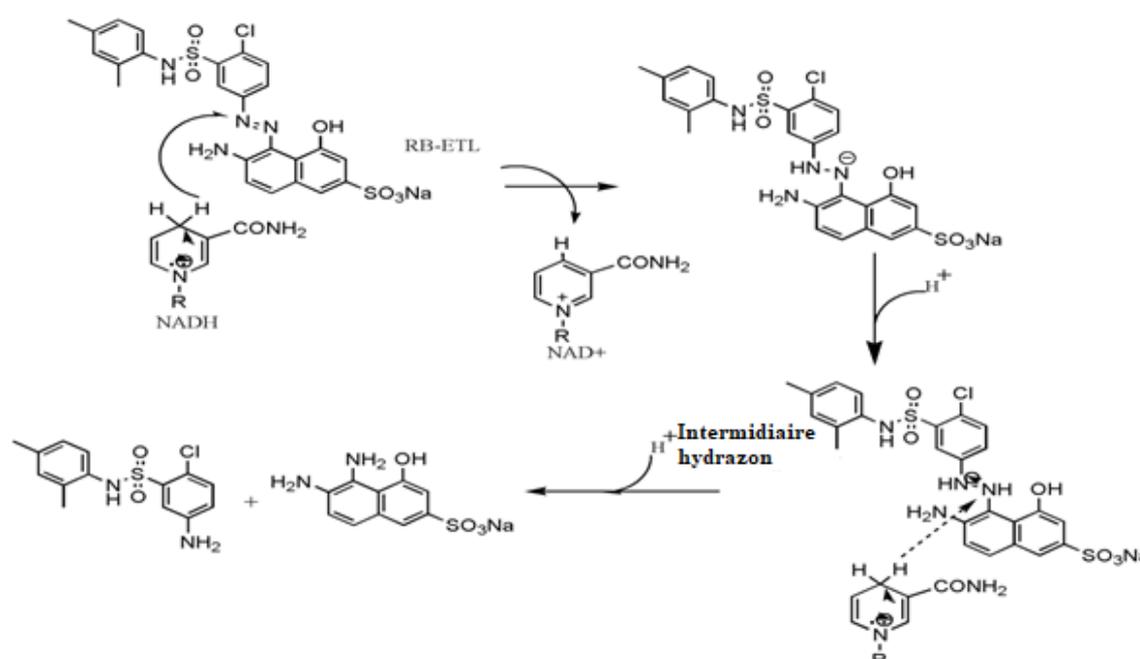


Figure 5.9 : Réduction azoïque directe de RB E-TL par NADH.

5.2. Etude de l'élimination du colorant Rouge Bemacid par électrocoagulation et par le procédé combiné (biosorption + électrocoagulation)

Dans cette partie, nous nous intéressons, à travers des essais en batch d'exposer les résultats de traitement du colorant Rouge Bemacid RB E-TL par EC et par le procédé couplé BIO + EC. L'étude a été réalisée sur des solutions synthétiques afin d'étudier l'effet des paramètres les plus influents intervenant dans ces procédés à savoir : La nature des électrodes, le pH initial de la solution, l'intensité du courant, la distance inter-électrodes, la vitesse d'agitation et la concentration initiale du polluant.

Les objectifs fondamentaux sont:

- ✓ D'évaluer les performances du procédé couplé.
- ✓ La modélisation de la cinétique de l'élimination de RB E-TL et le calcul de l'énergie électrique consommé dans ces procédés.
- ✓ De calculer les coûts d'exploitation pour les deux procédés EC et BIO + EC et les comparer.

5.2.1. Influence des paramètres opératoires sur l'élimination de RB E-TL

Cette partie est consacrée à la présentation des résultats liés à l'étude de l'influence des paramètres opératoires sur la cinétique d'élimination de RB par le procédé d'électrocoagulation (EC) et par le procédé combiné (BIO+EC). Les résultats obtenus sont illustrés dans les figures ci-après, exprimés en rendement d'élimination.

Les expériences d'élimination du colorant par électrocoagulation et par le procédé combiné sont réalisées avec le même mode opératoire.

5.2.1.1. Effet de la nature du matériau d'électrodes

Des plaques de fer, aluminium et acier inoxydable dans six combinaisons différentes ont été étudiées, deux configurations d'électrodes pures : Al-Al, Fe-Fe et deux configurations d'électrodes hybrides, Al-Fe, Fe-Al et deux configurations Al-inox et Fe-inox. Pour déterminer la paire d'électrodes optimale, les figures 5.10, 5.11 et 5.12 illustrent l'effet de différentes paires d'électrodes sur l'efficacité d'élimination de RB par électrocoagulation (EC) et par le procédé couplé (BIO + EC) et sur l'énergie électrique.

Les taux d'élimination de RB obtenus après 60 min d'électrolyse sont de 98,24, 96,19, 95,4, 93,44, 92,41 et 91,48 % et pour l'énergie électrique spécifique consommée (EESC) 84,14, 76,23, 86,65, 85,61, 92,34 et 123,88 kW.h/kg_{RB} pour les paires d'électrodes Fe/Al, Fe/inox, Al/Fe, Al/inox, Fe/Fe et Al/Al respectivement.

Les ions d'aluminium et de fer forment des coagulants très efficaces pour la floculation des particules. En utilisant l'anode en aluminium le taux d'élimination de RB est inférieur par rapport au fer, cela pourrait s'expliquer par la capacité insuffisante de l'hydroxyde d'aluminium $\text{Al}(\text{OH})_3$ à adsorber les molécules du colorant par rapport à l'hydroxyde de fer. Certains chercheurs ont également signalé que la capacité d'adsorption de l'hydroxyde d'aluminium pour les molécules de colorant est bien inférieure à celle de l'hydroxyde de fer $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ou $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [357]. D'après la figure 5.10, le couple Fe-inox consomme moins d'énergie que les autres couples. Nous en déduisons que la paire d'électrodes Fer-inox est la plus performante et donc plus adaptée dans ce cas. De ce fait,

elle sera utilisée dans la suite de l'étude expérimentale pour le procédé d'électrocoagulation seule.

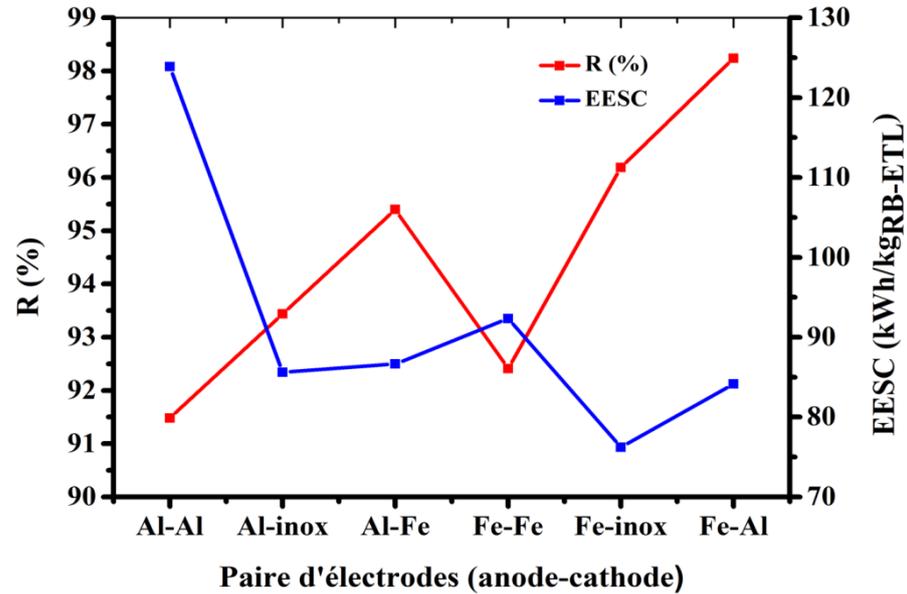


Figure 5.10: Effet des différentes paires d'électrodes et l'énergie consommée sur l'élimination de RB après 60 minutes d'électrolyse pour le procédé d'EC.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$.

Pour le procédé combiné, les résultats obtenus sont illustrés dans la figure suivante :

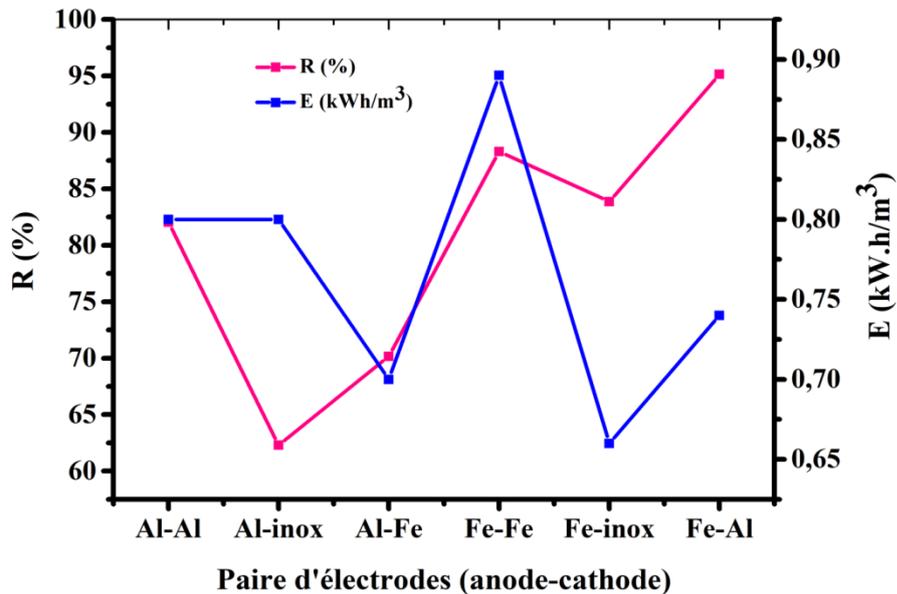


Figure 5.11 : Effet de la nature du matériau d'électrode et l'énergie consommée sur le taux d'élimination de RB après 10 min d'électrolyse pour le procédé combiné.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$.

Après 10 minutes d'électrolyse, les rendements d'éliminations de RB pour les couples utilisés Fe/Al, Fe/Fe, Fe/inox, Al/Al, Al/Fe et Al/inox sont respectivement : 95,15, 88,3, 83,87, 82,05, 70,16 et 62,29 %.

D'après les résultats obtenus, on constate que même pour le procédé combiné l'utilisation du fer autant que anode donne des meilleurs résultats par rapport à l'aluminium pour l'élimination du colorant anionique (RB), cela est probablement dû d'un coté à la taille du cation Fe^{3+} qui est plus grande par rapport à celle de l'aluminium Al^{3+} , ce qui est confirmé par Baklan et Kolesnikova [358] qui ont examiné la relation entre « taille » du cation introduit et efficacité d'élimination de la matière organique. Le rayon du cation produit (10-30 μm pour Fe^{3+} comparé avec 0,05-1 μm pour Al^{3+}) était suggéré contribuer à la plus élevée efficacité d'électrodes de fer. D'un autre coté le fer possède deux états d'oxydation Fe^{2+} et Fe^{3+} selon les équations suivantes :



Fe^{2+} peut être oxydé en Fe^{3+} en présence d'oxygène suivant la réaction suivante :



Ces deux ions ont la capacité de former des hydroxydes amorphes de plus grandes surfaces spécifiques selon les équations suivantes :

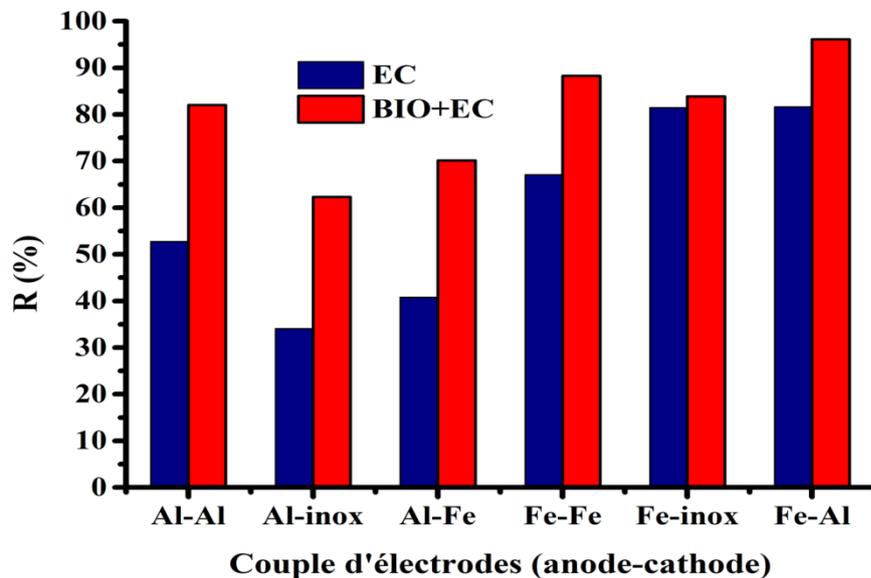
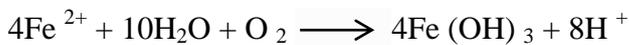


Figure 5.12 : Effet de la nature des électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1\text{cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$.

Selon la figure 5.12, on remarque que l'utilisation du couple fer-inox n'a pas amélioré le taux d'élimination du RB puisque on a trouvé après 10 minutes d'électrolyse 81,47 % par EC seule contre 83,87 % par le procédé combiné. Donc le couple fer-aluminium est retenu pour la suite du travail expérimental concernant le procédé combiné.

Etude du spectre UV-Visible du colorant RB E-TL après traitement BIO+ EC

Les spectres d'absorption Visible du colorant ont été étudiés après un traitement par biosorption et à différents temps du traitement BIO + EC. Les spectres Visible du processus d'élimination du RB E-TL sont présentés sur la figure 5.13.

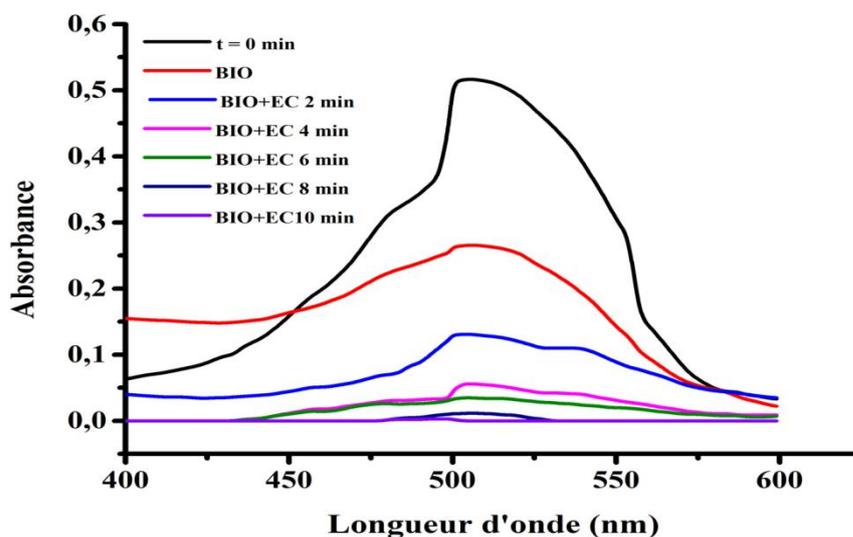


Figure 5.13 : Spectre Visible du RB E-TL à différents temps de traitement combiné.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

Les spectres d'absorption de la solution du colorant RB E-TL présentent une importance bande dans le visible, située à 504 nm relative à la liaison azoïque. Cette bande qui caractérise le groupement chromophore tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Cette dernière disparaît après 10 minutes de traitement par électrocoagulation ce qui prouve que le colorant est presque éliminé. Cette élimination est illustrée par la figure 5.14.



Figure 5.14 : Photo représentative (A) avant traitement, (B) après traitement par BIO + EC

5.2.1.2. Effet du pH

Afin d'étudier l'effet du pH sur les deux procédés EC et BIO+EC, le pH initial de l'effluent a été varié sur une gamme allant de 2 à 9. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures 5.15, 5.16 et 5.17 ci-dessous.

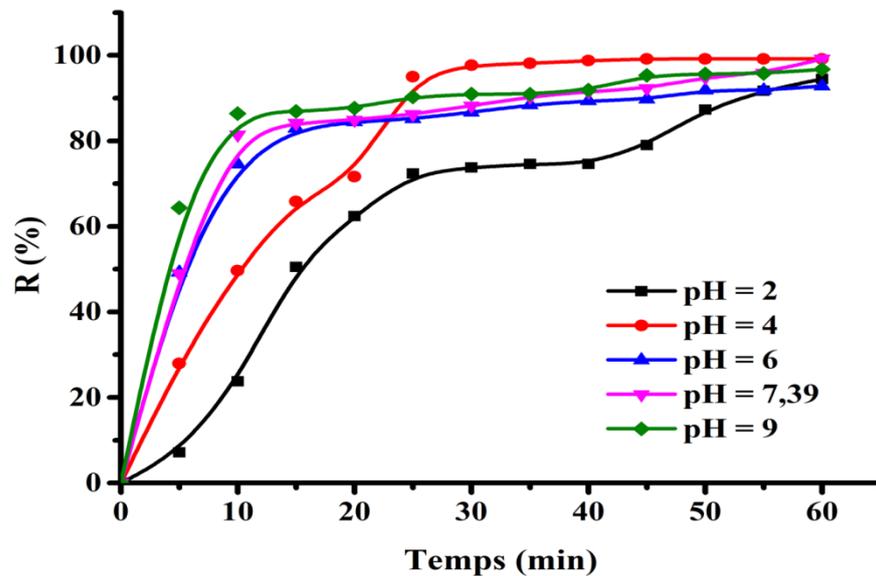
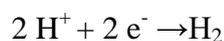


Figure 5.15 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différents pH pour le procédé d'EC.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

A la lecture de la figure 5.15, nous constatons que les meilleurs résultats d'élimination du RB ont été observés à un pH de 4 à 9.

Une réduction du taux d'élimination du RB a été observée à $\text{pH} = 2$, et cela est dû au fait, d'un côté qu'à ce pH, les protons présents dans la solution sont réduits en H_2 à la cathode, ce qui empêche la formation d'une proportion équivalente d'ions hydroxydes [359].



D'un autre côté, l'efficacité d'élimination du colorant diminue également, car les ions OH^- générés à la cathode ont été neutralisés par les ions H^+ , limitant ainsi la formation d'hydroxyde de fer [197].

Selon les diagrammes de Répartition molaire de fer (II) et fer (III) en fonction du pH mentionnés dans la partie théorique et le diagramme de solubilité représenté par la figure 5.16, nous pouvons conclure que pour les pH allant de 4 à 9, La majorité des complexes de fer (coagulants) se forment pour se transformer finalement en des composés amorphes insolubles dans l'eau, tels que $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et $\text{Fe}(\text{OH})_3$, qui se trouvent en suspension gélatineuse dans la solution aqueuse. Ces composés peuvent éliminer les polluants de l'eau soit par complexation, soit par attraction électrostatique, suivie d'une coagulation [360]. Plusieurs auteurs ont enregistré des pourcentages aussi élevés avec les électrodes en fer dans des gammes de pH semblables entre 5-8 ou entre 6-9 selon le colorant utilisé [361,362]. Ce sont les pH optima pour l'électrocoagulation dans ce cas. Une efficacité d'élimination satisfaisante a été obtenue dans des milieux neutres, comme l'ont rapporté les travaux de Song et al. [363], donc il n'est plus nécessaire de réguler le pH de la solution.

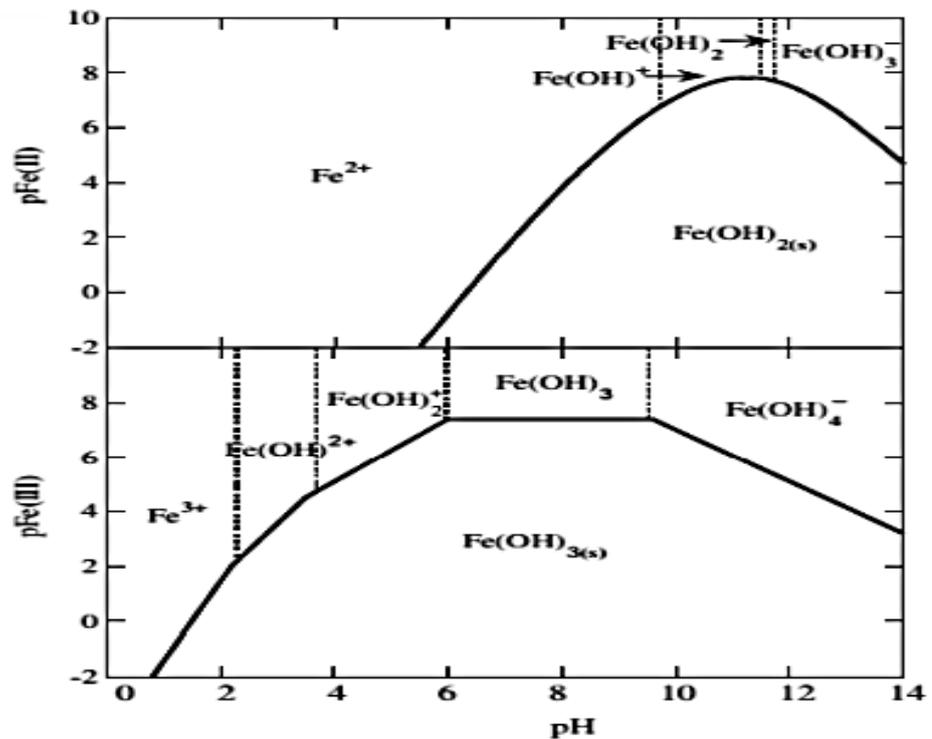


Figure 5.16 : Diagrammes de zone de prédominance pour les espèces chimiques Fe(II) et Fe(III) en solution aqueuse [197].

Pour le procédé combiné, les résultats sont présentés sur les figures 5.17 et 5.18.

On remarque qu'après 10 minutes d'électrolyse, des taux d'élimination supérieurs à 84 % ont été obtenus pour tous les pH. Un rendement de 95,15 % a été obtenu à pH = 7,39. En utilisant l'électrode de fer, la formation de complexes d'hydroxyle de fer après oxydation à l'anode dépend fortement du pH. D'après Hossain et al. [364], la valeur la plus élevée de l'efficacité d'élimination de la DCO et de la turbidité des eaux usées textiles a été observée spécialement à la valeur neutre du pH. La formation d'espèces monomériques de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ à ce pH est responsable de l'élimination de la majeure partie des impuretés dans les eaux usées.

On remarque une légère variation du rendement d'élimination du colorant, donc l'effet du pH est insignifiant dans le cas du procédé combiné. Cela est dû au fait qu'après le prétraitement par biosorption, on constate une augmentation du pH vers des pH légèrement alcalins et à ces pH, il existera plus d'ions hydroxydes qui vont lier avec les ions du fer pour former des composés gélatineux d'hydroxydes de fer, ce qui entraînera une augmentation de l'efficacité d'élimination [365].

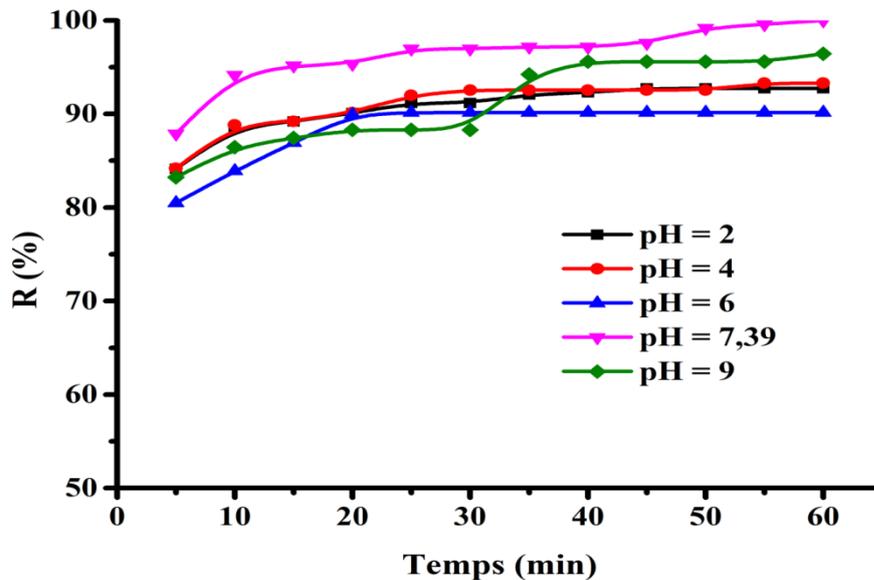


Figure 5.17 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différents pH pour le procédé combiné BIO+EC.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-Al.

Une comparaison a été faite entre le procédé d'EC et le procédé couplé BIO+EC après 10 minutes d'électrolyse, les résultats sont présentés sur la figure 5.18.

On remarque une nette amélioration du taux d'élimination de RB pour le procédé combiné pour tous les pH sauf à pH 9, par exemple pour un pH = 2, le couplage augmente

le taux d'élimination de 64,79 % par rapport à l'électrocoagulation seule. Les résultats ont montré que le processus BIO continu+ EC est plus efficace que l'EC seul. Ce qui est cohérent avec les travaux de Castañeda-Díaz et al. [366].

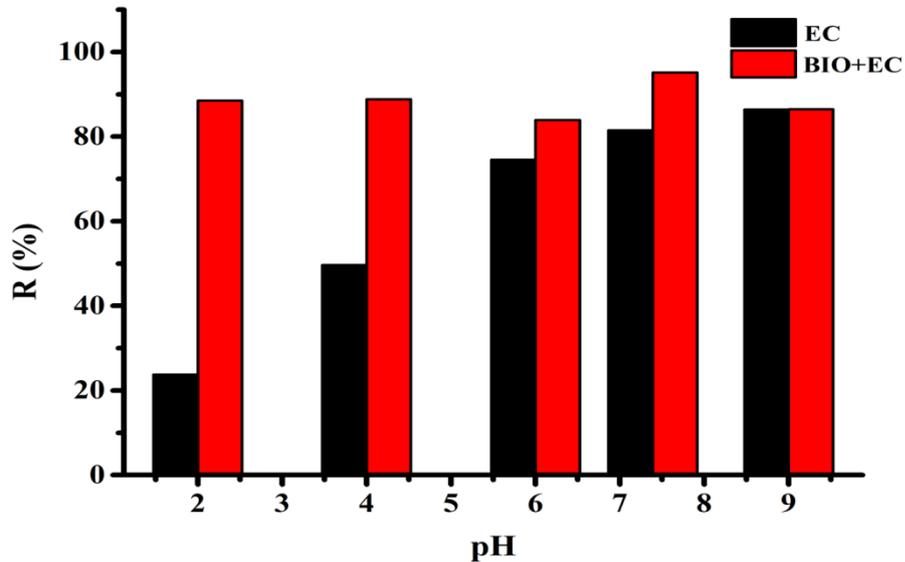


Figure 5.18 : Effet du pH sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

5.2.1.3. Effet de l'intensité du courant

Pour étudier l'effet de l'intensité du courant sur l'élimination de RB, une série d'expériences a été effectuée. L'intensité du courant a été variée de 200 mA à 600 mA, Les figures 5.19 et 5.20 montrent l'effet de l'intensité du courant sur la l'élimination du Rouge Bemacid pour le procédé d'EC et sur le procédé combiné respectivement.

Les résultats obtenus et illustrés dans la figure ci-dessous montrent que l'efficacité de traitement augmente avec l'accroissement de l'intensité du courant. Lorsque l'intensité du courant passe de 200 mA à 600 mA, le taux d'élimination de RB augmente de 87,89 % à 97,09 % après 60 minutes de traitement. Ceci est dû à la dissolution plus élevée du matériau d'électrode de fer, car la loi de Faraday stipule que la masse du fer dissous (Eq. 2.43) est directement proportionnelle à l'intensité du courant (I). En conséquence, un taux de formation plus élevé d'hydroxydes qui sont responsables à la floculation, ce qui est également énoncée par plusieurs auteurs [214, 367,368].

En outre, l'augmentation de l'intensité du courant conduit à l'augmentation de la densité de microbulles et leurs tailles diminuent, ayant pour résultat un flux ascendant plus

important et une meilleure élimination du polluant et de la boue par flottation [193] ce qui est remarqué dans nos expériences.

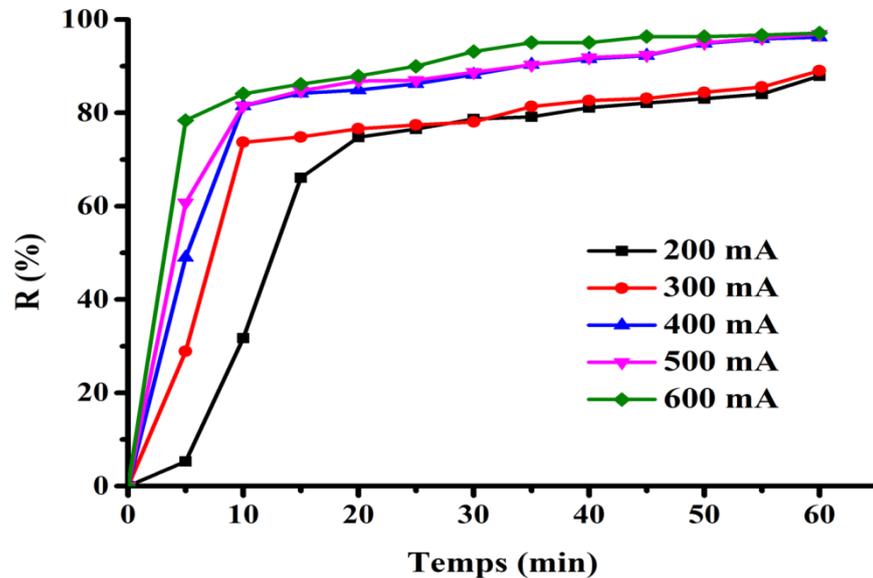


Figure 5.19 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps d'électrocoagulation pour différentes intensités du courant pour le procédé d'EC.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

Pour le procédé combiné :

La figure 5.20 indique que le taux d'élimination de RB augmente jusqu'à 95,15 % en augmentant l'intensité du courant à 400 mA et il a commencé à diminuer avec les intensités du courant supérieures pour atteindre 89,62 % avec une intensité du courant de 600 mA. Cela peut résulter de la destruction des floes par la formation excessive de gaz H_2 à la cathode [369].

Nous remarquons que le procédé combiné améliore les rendements d'élimination. Une intensité de 200 mA seulement conduit à 31,71 % d'élimination pour EC contre 72,58 % pour le procédé combiné. Par contre pour les fortes intensités du courant par exemple 600 mA, le procédé couplé améliore le taux d'élimination de RB de 5 %. Donc pour les faibles intensités du courant l'électrocoagulation seule a démontré ses limites et dans ce cas le procédé combiné prouve son efficacité. Nos résultats sont en bon accord avec ceux trouvés par Wang et al. [223].

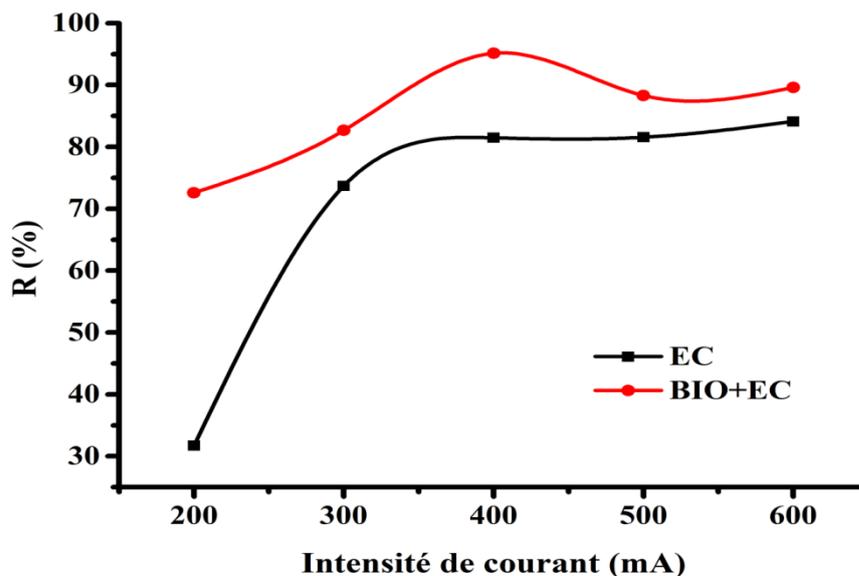


Figure 5.20 : Effet de l'intensité du courant sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1\text{cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

5.2.1.4. Effet de la concentration initiale de RB E-TL

Dans le but d'évaluer le rôle joué par la concentration initiale du colorant lors du traitement par EC et par le procédé combiné, nous avons réalisé des expériences en gardant tous les autres paramètres constants, à savoir : l'intensité du courant, le pH initial de la solution et en faisant varier les concentrations initiales en colorant de 20 à 120 mg/L. Les résultats trouvés pour l'EC et pour le procédé combiné sont représentés respectivement par les figures 5.21 et 5.22.

L'efficacité d'élimination du colorant a diminué de 95,48 % à 92,55% en passant de 20 à 120 mg L⁻¹ après 60 min d'électrolyse, comme le montre la figure 5.21. On remarque une très légère variation du rendement d'élimination du colorant, cela est justifié par le nombre de coagulants générés était presque le même et ne peut pas être affecté par les valeurs de concentration initiales. Les mêmes résultats ont été trouvés par Jean Claude, et al. [297].

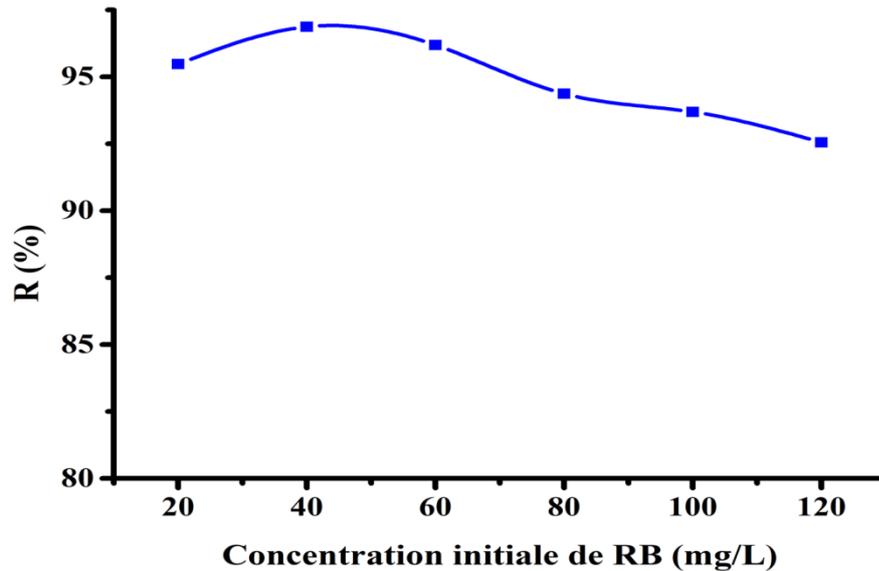


Figure 5.21 : Effet de la concentration initiale de RB sur le taux d'élimination après une heure de contact pour le procédé d'électrocoagulation.

$I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

Pour le procédé combiné:

D'après la figure 5.22, on remarque que la concentration initiale de RB a un double effet:

- ✓ L'augmentation de la concentration initiale, supérieur à 60 mg/L conduit à une diminution de l'efficacité d'élimination comme il a été montré par Adapureddy et Goel [370].
- ✓ L'augmentation de la concentration initiale de 20 à 60 mg/L conduit à une augmentation de l'efficacité d'élimination comme il a été montré par Şengil [207].

L'efficacité d'élimination du colorant chute avec une augmentation de la concentration du colorant. Ceci est probablement dû à la formation d'un nombre insuffisant de complexes d'hydroxyde de fer produits par l'électrode pour coaguler le plus grand nombre de molécules du colorant à des concentrations plus élevées.

Le traitement par le procédé combiné a donné de bons résultats puisque le rendement d'élimination atteint 90,25 % pour une concentration de 40 mg/L contre 70,31 % après 10 minutes d'électrolyse, une différence presque de 20 %. Ceci indique l'existence d'un effet de synergie entre les deux procédés.

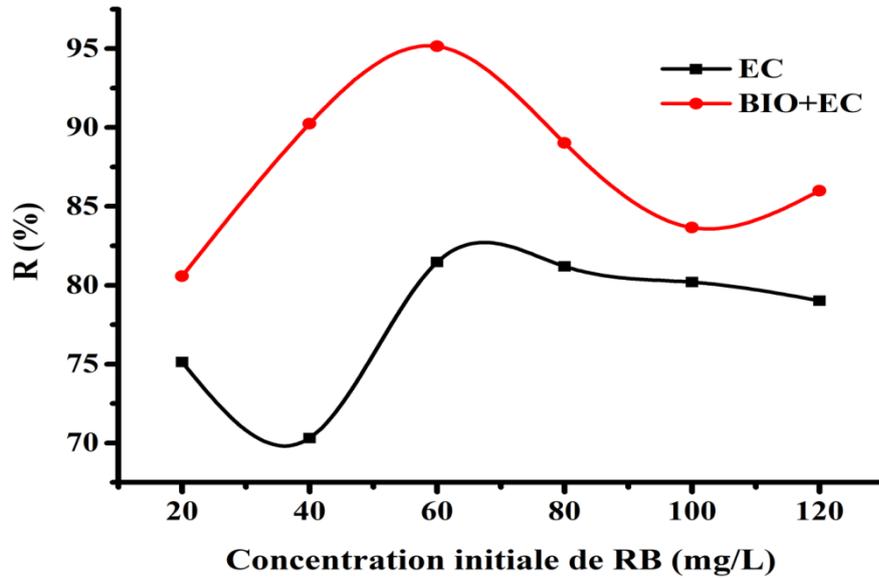


Figure 5.22 : Effet de la concentration initiale de RB sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC).

$I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{Ag} = 90 \text{ trs/min}$.

5.2.1.5. Effet de la distance inter-électrodes

Pour étudier l'effet de la distance inter-électrodes, nous avons testé trois distances entre les électrodes, en l'occurrence 1, 2 et 3 cm pour les deux procédés EC et BIO+EC. Les résultats obtenus sont illustrés respectivement sur les figures 5.23 et 5.24.

Pour le procédé d'électrocoagulation, on remarque une inverse proportionnalité entre la distance et le rendement, car ce dernier augmente lorsque la distance diminue. Lorsqu'on augmente la distance de 1 cm à 3 cm le taux d'élimination diminue de 81,47 à 73,56 % après 10 minutes et de 96,19 % à 91,49 % après 60 min d'électrolyse. Ces résultats sont en accord avec plusieurs travaux [285,287].

Ce résultat peut être expliqué par le fait que la résistance Ohmique est proportionnelle à la distance inter-électrodes, comme il est montré dans l'équation suivante

$$R = \frac{d}{kS} \times I \quad \text{Eq 5.4}$$

- R: résistance Ohmique.
- d : distance inter-électrodes en cm.
- S : surface active des électrodes en cm^2 .
- k : conductivité de la solution en S/cm.
- I : intensité du courant en A.

Etant donné que les paramètres I, S, et k sont constants, la résistance est en fonction de la distance inter-électrodes. Si la distance accroit, la résistance augmente, cela empêche

le passage du courant, ce qui diminue le taux d'oxydation anodique, en conséquence, la production du coagulant est minimale, donc une faible efficacité de l'élimination du polluant.

Par ailleurs, quand la distance entre les électrodes est faible, les polluants et les coagulants ont plus de chance d'entrer en collision, donc une meilleure efficacité d'élimination. Ces résultats sont confirmés par plusieurs travaux [286, 371,372]. Il se trouve ainsi que la distance idéale dans notre cas soit 1cm entre l'anode et la cathode, Ces résultats sont en accord avec les résultats trouvés par Bharath et al. [285]

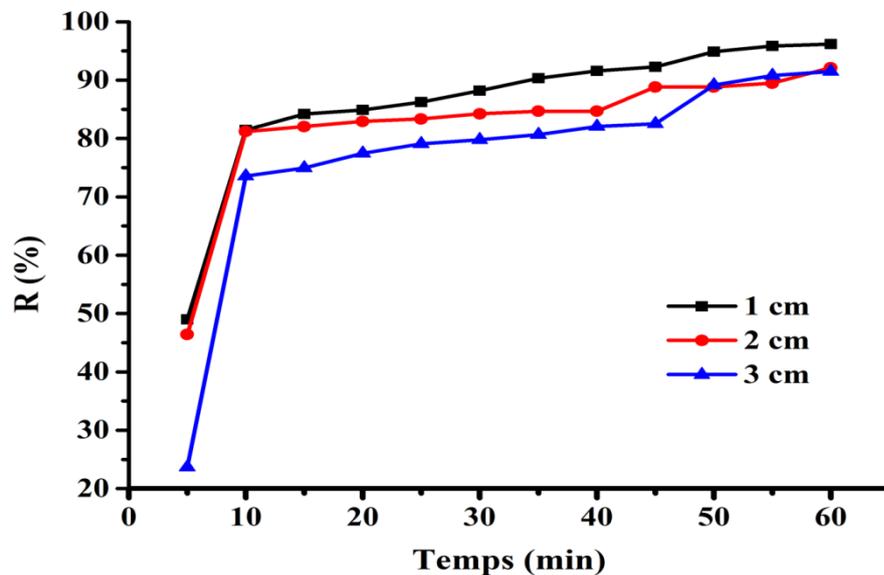


Figure 5.23 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différentes distances inter-électrodes pour le procédé d'électrocoagulation.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

Des résultats différents sont obtenus avec le procédé combiné, où le taux d'élimination ne varie pas avec la distance inter-électrodes, pour la gamme des valeurs testées (figure 5.24). Nos résultats sont en accord avec ceux trouvés par Ait Ouassa dans l'élimination du chrome par le procédé hybride adsorption-électrocoagulation [226].

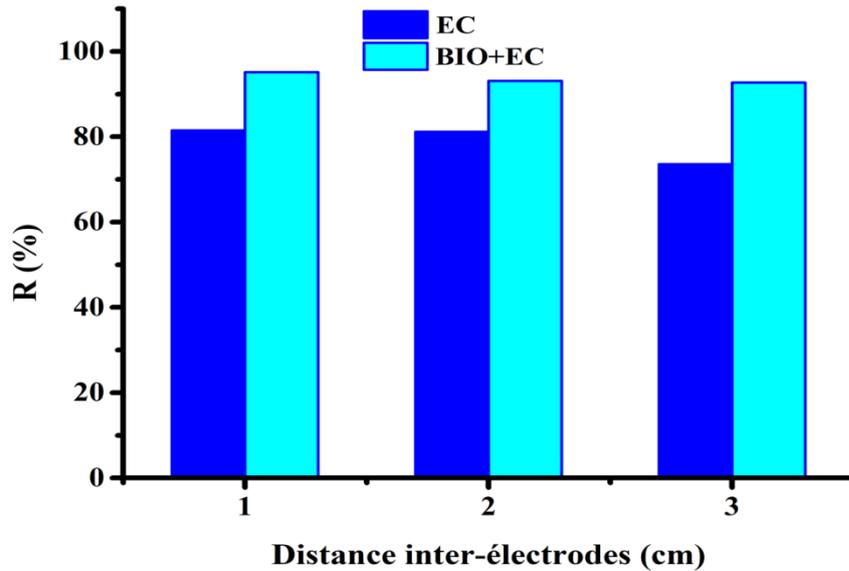


Figure 5.24 : Effet de la distance inter-électrodes sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$.

5.2.1.6. Effet de la vitesse d'agitation

L'agitation confère une uniformité dans la solution conduisant à l'interaction entre les ions générés dans la solution. Cette interaction se traduit par la formation de floccs nécessaires à l'agglomération du polluant [194]. L'influence de la vitesse d'agitation sur l'élimination du colorant est montrée sur les figures 5.25 et 5.26 pour l'EC et 5.27 pour le procédé BIO+EC.

Les résultats de la figure 5.25 montrent que sans agitation nous aboutissons à un rendement de 100 %, alors qu'il atteint 96,19, 91,19 et 91,44 % pour des vitesses d'agitation de 90, 300 et 500 trs/min respectivement et cela après 60 minutes d'électrolyse. Lorsque le temps d'électrolyse est inférieur à 20 minutes le taux d'élimination de RB est meilleur pour une vitesse de 90 trs/min, mais au-delà de 20 minutes on constate que le rendement d'élimination atteint son optimum en absence d'agitation (0 trs/min).

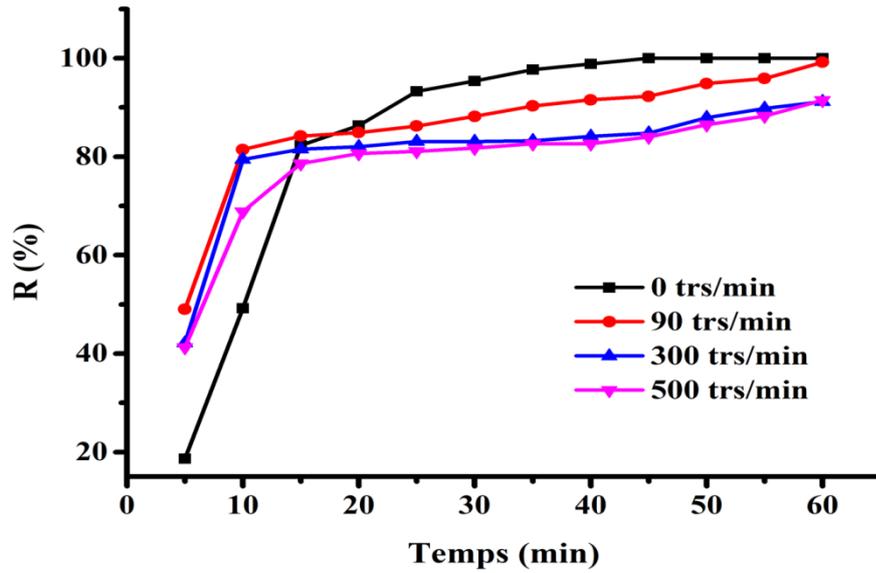


Figure 5.25 : Évolution du taux d'élimination de RB en fonction du temps pour différentes vitesses d'agitation pour le procédé d'électrocoagulation.

$C_0 = 60$ mg/L, $I = 400$ mA, $pH = 7,39$, $d = 1$ cm, $T = 25$ °C, Fe-inox.

L'élimination de RB par électrocoagulation à 0 trs/min nécessite d'appliquer une forte tension entre les électrodes qui est de 8 volt (figure 5.26).

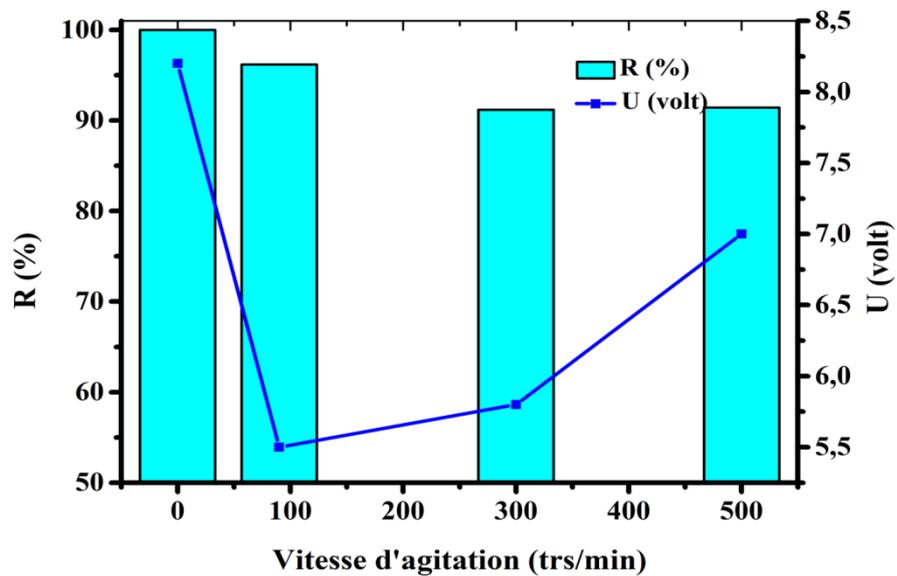


Figure 5.26 : Evolution du taux d'élimination de RB avec la tension d'électrolyse à différentes vitesses d'agitation pour le procédé d'EC.

$C_0 = 60$ mg/L, $I = 400$ mA, $pH = 7,39$, $d = 1$ cm, $T = 25$ °C, Fe-inox.

La consommation énergétique, qui est proportionnelle à la tension appliquée entre les électrodes ($E=UIt/V$) devrait donc augmenter. Donc pour éviter la surconsommation d'énergie, on devra travailler à une vitesse de 90 tr/min qui donne un meilleur rendement et consomme moins d'énergie, cela signifie que cette vitesse a été suffisante pour effectuer l'agglomération des floccs et l'amélioration du contact de ces derniers avec les molécules du RB. Cependant, les vitesses élevées peuvent détruire les floccs formés dans le réacteur et former de petits floccs difficiles à éliminer de l'eau.

Pour le procédé combiné, les résultats expérimentaux sont illustrés dans la figure ci-dessous. En absence de l'agitation dans le réacteur électrochimique, on remarque une diminution du taux d'élimination de RB à 85,22 %, après une augmentation du rendement à 95,15 % à une vitesse de 90 trs/min. Au-delà de cette vitesse le rendement d'élimination n'évolue presque pas avec la vitesse d'agitation.

Comparons les deux procédés EC et BIO+EC (figure 5.27), on remarque une nette amélioration de l'élimination de RB par le procédé couplé pour toutes les vitesses testées.

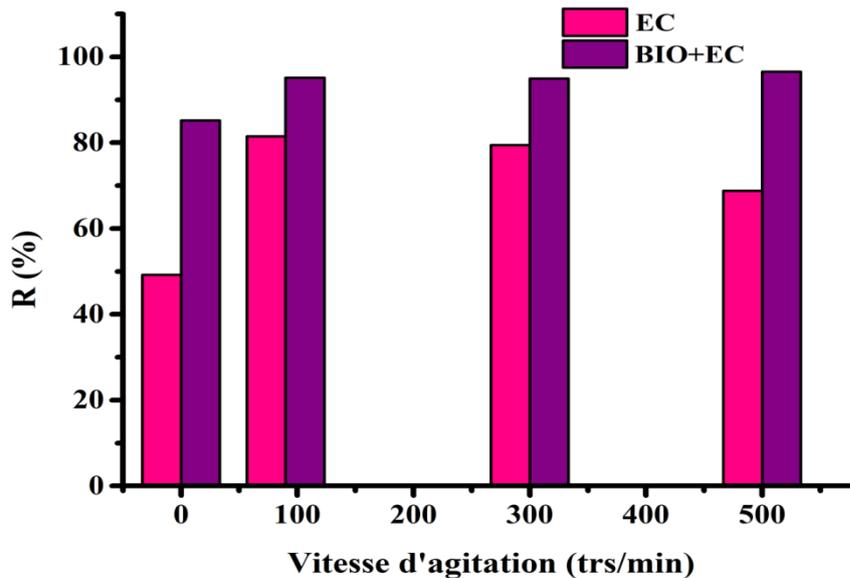


Figure 5.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'électrocoagulation et sur le procédé combiné (BIO + EC) pour l'élimination de RB.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $t = 10 \text{ min}$.

5.2.2. Modélisation de la cinétique de l'électrocoagulation

Afin de déterminer le modèle cinétique de la rétention du colorant sur les floccs d'hydroxydes de fer, trois modèles cinétiques ont été choisis. D'une part, pour leur simplicité et d'autre part, pour leurs applications dans le domaine de l'adsorption des composés organiques sur différents solides naturels et synthétiques: pseudo premier ordre,

pseudo second ordre et Elovich. Les résultats de la modélisation sont présentés sur la figure 5.28. Les résultats de corrélation des points expérimentaux avec les modèles de cinétique obtenus sont présentés dans le tableau 5.5.

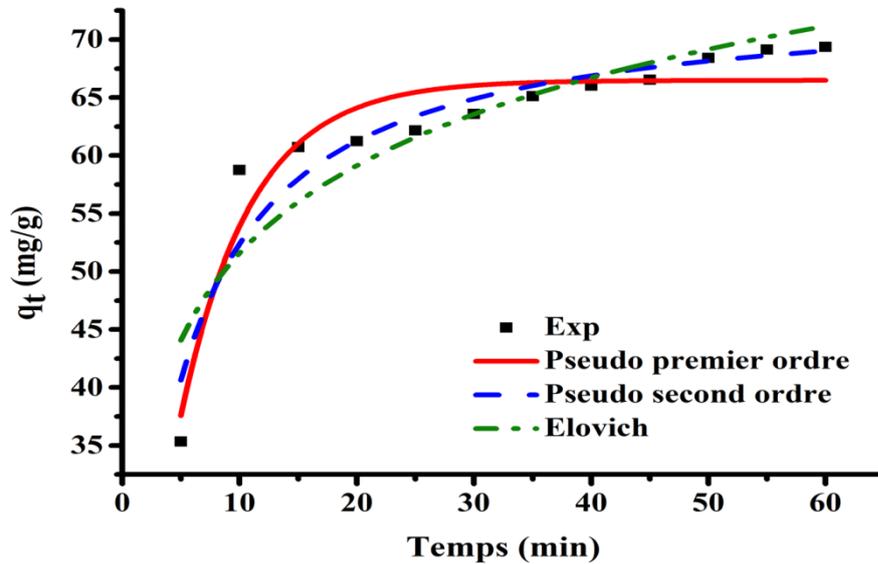


Figure 5.28 : Données expérimentales et ajustement non linéaire à trois modèles cinétiques pour l'adsorption de RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer pour le procédé d'électrocoagulation.

$C_0 = 60$ mg/L, $I = 400$ mA, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1$ cm, $T = 25$ °C, $v_{Ag} = 90$ trs/min, Fe-inox.

Tableau 5.5 : Modélisation cinétique pour l'adsorption de RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer.

Modèle	Paramètres	Adsorbant
Pseudo premier ordre	K_1 (min^{-1})	0,166
	$q_{e,\text{exp}}$ (mg/g)	66,48
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	69,36
	R^2	0,911
Pseudo second ordre	K_2 (g/mg.min)	0,00334
	$q_{e,\text{cal}}$ (mg/g)	73,69
	R^2	0,901
Elovich	A (mg/g. min)	119,455
	B (g/mg)	0,0911
	R^2	0,805

D'après les données de régression non linéaire des différents modèles et en se basant sur les valeurs obtenues pour les coefficients de détermination (R^2), il peut être conclu que les cinétiques d'adsorption du colorant sont mieux décrites par le modèle de pseudo premier ordre que celui du pseudo second ordre et d'Elovich. De plus, les quantités maximales de colorant adsorbé (q_e) calculées par le modèle de pseudo premier ordre sont très proches de celles qui ont été déterminées expérimentalement (q_e, exp). Nos résultats sont en accords avec les résultats trouvés par Moneer et al. [16] concernant l'élimination des colorants réactifs Red 35 et jaune dispersé 56 par électrocoagulation, par adsorption sur les floes d'hydroxyde d'aluminium insolubles.

5.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les résultats expérimentaux ont été modélisés afin de mieux interpréter le processus d'adsorption du colorant RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer. Les modèles utilisés sont le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich. Les équations correspondantes sont décrites au chapitre 2. L'ajustement des données expérimentales du colorant à ces modèles sous leurs formes non linéaires (figure 5.29) nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle (tableau 5.6).

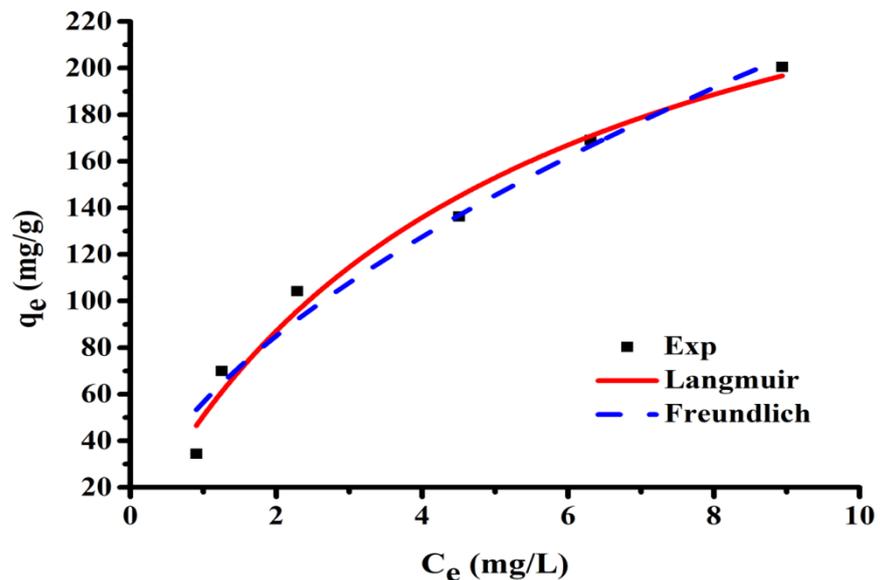


Figure 5.29 : Ajustement expérimental et non linéaire aux isothermes de Langmuir et Freundlich pour l'adsorption de RB E-TL sur les floes d'hydroxydes de fer.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

La valeur du coefficient de détermination permet d'estimer l'accord selon chaque modèle entre les données expérimentales et les données modélisées.

Comme on peut le voir, le modèle d'isotherme de Langmuir présente un coefficient de régression élevé ($R^2 = 0,974$) par rapport au modèle de Freundlich ($R^2 = 0,963$), ce qui indique que le modèle de Langmuir offre une meilleure description du processus. Les résultats obtenus révèlent une adsorption monocouche de RB E-TL à la surface de l'adsorbant.

On remarque d'après les résultats de l'isotherme de Langmuir que les faibles valeurs de constante K_L signifient que le RB a une bonne affinité envers les floccs d'hydroxydes de fer [237].

Tableau 5.6 : Constantes des différents modèles d'isothermes calculées pour l'adsorption de RB E-TL

Modèle	Paramètres	Adsorbant
Langmuir	q_m (mg/ g)	205,52
	K_L (L/ mg)	0,19645
	R^2	0,974
Freundlich	K_f (mg/g)	37,699
	1/n	0,586
	R^2	0,963

5.2.4. Caractérisation de boues formées

A la fin des expériences d'électrocoagulation et du procédé combiné, les floccs, ainsi récupérés, ont fait l'objet d'une analyse par spectroscopie infrarouge (figure 5.30), une visualisation par microscopie électronique à balayage (MEB) et une analyse des rayons-X à dispersion d'énergie (EDX) (figure 5.31 et 5.32) pour doser les minéraux présents sur la surface des floccs.

5.2.4.1. Analyse par spectroscopie infrarouge

La technique IRTF est un outil important pour identifier les groupes fonctionnels importants présents à la surface des floccs qui sont capables d'adsorber les polluants organiques ou inorganiques. Une comparaison des trois spectres IR de RB E-TL et la boue produite par le procédé d'électrocoagulation EC et le procédé combiné BIO + EC a été effectuée et présentée sur la figure ci-dessous.

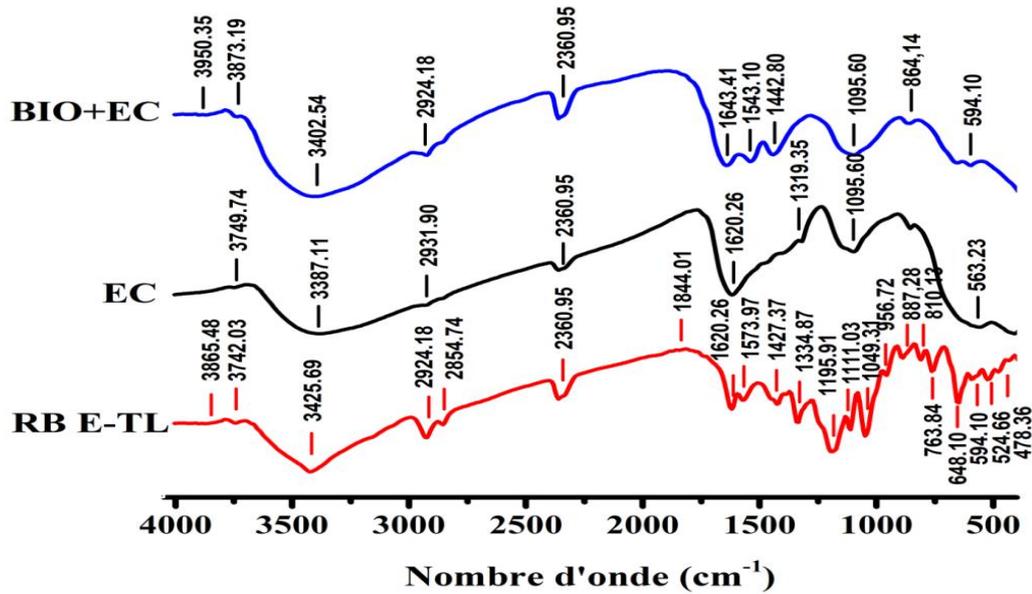


Figure 5.30 : Spectres IRTF des boues formées dans les procédés d'EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.

$C_0 = 60$ mg/L, $I = 400$ mA, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1$ cm, $T = 25$ °C, $v_{\text{Ag}} = 90$ trs/min.

Ces trois spectres sont approximativement superposables, mais les intensités de quelques pics d'absorbance de la boue formée sont faibles du fait du traitement d'élimination du colorant par EC et par le procédé combiné.

Les pics sont concentrés dans la région des nombres d'onde entre 1620 et 478 cm^{-1} , tandis que dans la région des nombres d'onde élevés 3900 - 3425 cm^{-1} , des bandes larges seraient attribuées aux vibrations hydroxyle. Najafi et al. [373] ont spécifié cette bande hydroxyle à 3438 cm^{-1} .

Après électrocoagulation, la structure supplémentaire notée telle que celle à 3950 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration d'élongation (O–H) dans la structure de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et l'élargissement des pics à 3387 et 3402 cm^{-1} est attribué à la conjugaison de la molécule de colorant avec l'ion $\text{Fe}(\text{III})$ [292].

Pour les vibrations du groupe chromophore azoïque ($-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-$), il contient deux liaisons, à savoir $\text{C}-\text{N}$ et $\text{N}=\text{N}$. Pour le mode d'élongation $\text{N}=\text{N}$, correspondant à un colorant azoïque, la bande apparaît entre 1450 et 1380 cm^{-1} [374], tandis que les vibrations d'élongation $\text{C}-\text{N}$ des composés azoïques devraient se produire dans la région de 1200 à 1130 cm^{-1} [375]. Ces bandes se trouvent dans les deux spectres du colorant et la boue du procédé combiné.

Les vibrations d'élongation asymétriques du groupe SO_3 des sels d'acide sulfonique se produisent généralement entre 1250 et 1140 cm^{-1} [376]. Dans les spectres présentés, ces

vibrations n'apparaissent que pour le colorant RB (avant traitement par EC). D'autre part, la bande due à la vibration d'élongation symétrique est plus nette et se produit à 1130-1080 cm^{-1} pour la boue après traitement par EC et par le procédé combiné.

Les spectres IR ont également donné des bandes fortes correspondant à la vibration d'élongation du cycle naphthalène à 1620 cm^{-1} pour RB E-TL et à 1643 cm^{-1} pour la boue formée après traitement combiné [294].

Dans la région des faibles nombres d'onde entre 908 et 737 cm^{-1} , ces vibrations sont également apparues dans les trois spectres.

5.2.4.2. Caractérisation MEB-EDX

La morphologie (MEB) et la composition élémentaire (EDX) des boues formées lors des deux procédés EC et EC + BIO sont présentés respectivement dans les figures 5.31 et 5.32. Les pourcentages massiques et atomiques des éléments présents sur la surface de boues sont regroupés dans le tableau 5.7.

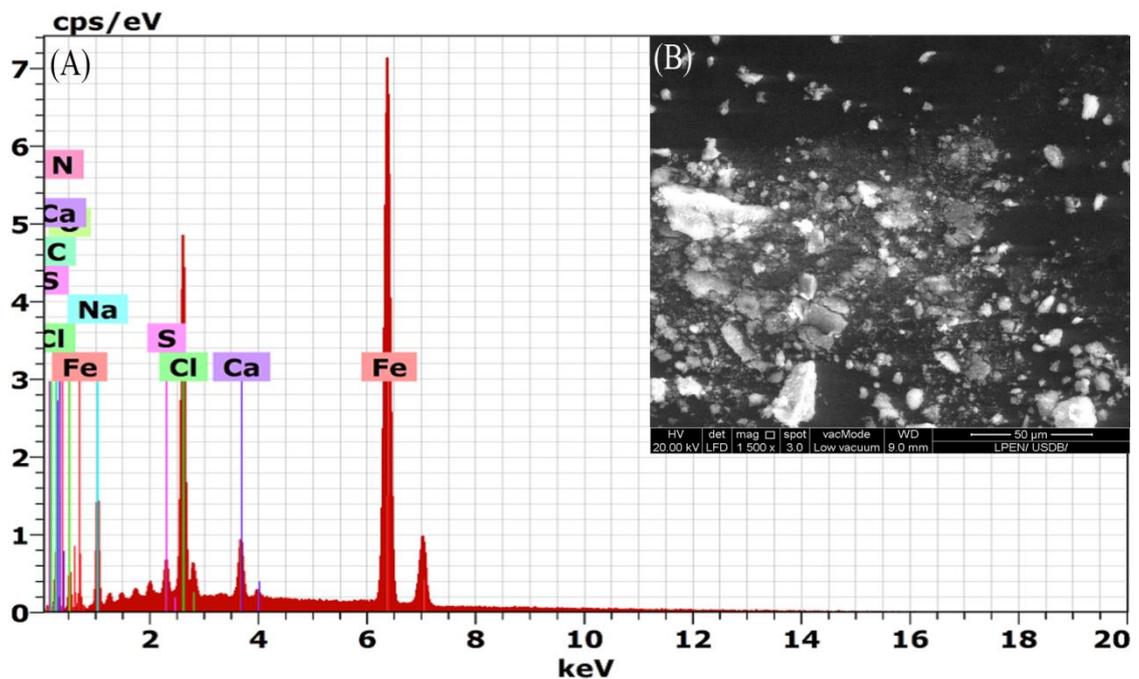


Figure 5.31 : (A) Spectre EDX et (B) images du MEB de la boue formée dans le procédé d'EC pour l'élimination de RB E-TL.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-inox.

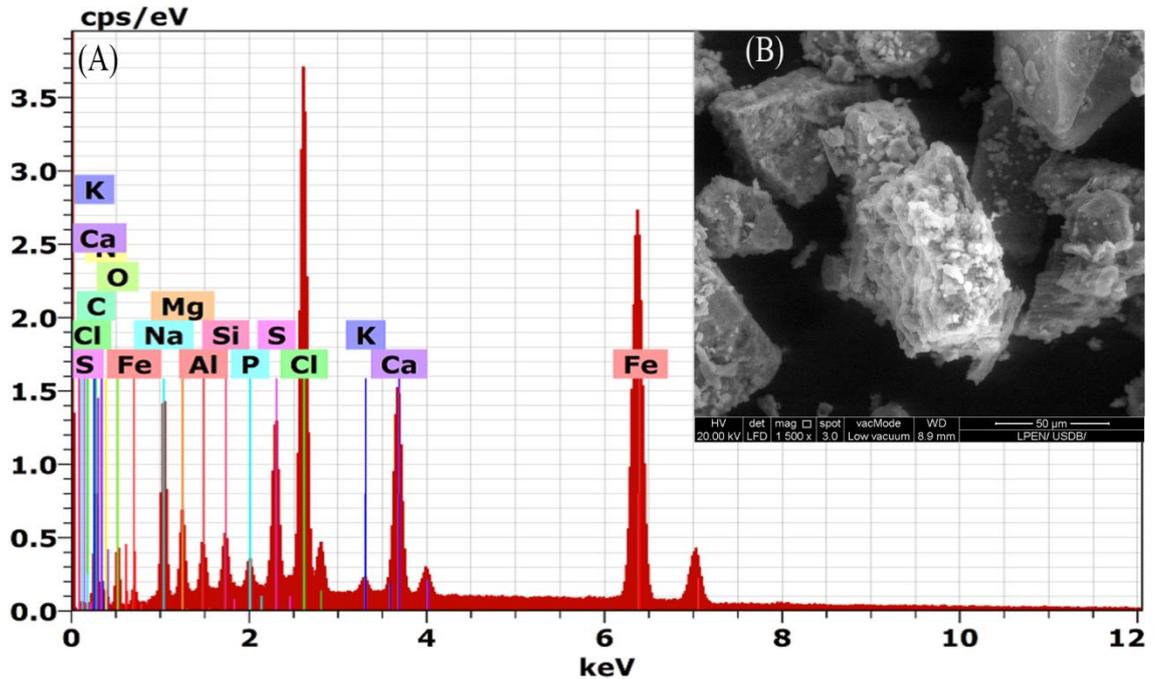


Figure 5.32 : (A) Spectre EDX et (B) images du MEB de la boue formée dans le procédé combiné (EC + BIO) pour l'élimination de RB E-TL.

$C_0 = 60 \text{ mg/L}$, $I = 400 \text{ mA}$, $\text{pH} = 7,39$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ag}} = 90 \text{ trs/min}$, Fe-Al.

Les images MEB montrent une agglomération grossière de particules qui ne sont pas uniformément réparties sur la surface. Cela peut être dû à la coagulation et à l'adsorption des espèces du colorant ainsi que d'autres particules présentes dans le milieu aqueux.

L'analyse EDX a confirmé la présence de polluants organiques et inorganiques dans les deux types de boues. Des éléments tels que le fer (Fe), le chlore (Cl), le sodium (Na), le soufre (S), le carbone (C), l'oxygène (O), l'azote (N) et le calcium (Ca) ont été adsorbés à la surface du $\text{Fe}(\text{OH})_2$ et du $\text{Fe}(\text{OH})_3$ dans le cas de la boue produite par électrocoagulation. En plus de ces éléments, d'autres éléments tels que le magnésium (Mg), le silicium (Si), le potassium (K) et le phosphore (P) ont été détectés dans la boue issue du traitement combiné. Cela indique que le colorant Rouge Bemacid est éliminé pendant le processus d'électrocoagulation EC et le procédé couplé BIO + EC.

Dans le procédé combiné, les pourcentages massiques de carbone, d'oxygène et d'azote, qui sont les principaux constituants du colorant, sont supérieurs à ceux trouvés dans l'électrocoagulation (tableau 5.7). Cela confirme l'efficacité du procédé combiné BIO + EC.

Tableau 5.7 : Pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus dans les deux boues par EDX.

Eléments	Boue formée après EC		Boue formée après Bio + EC	
	% massique	% atomique	% massique	% atomique
Fe	60,27	33,71	34,20	15,08
Cl	11,65	10,26	12,62	8,77
Na	7,03	9,55	7,91	8,47
S	0,79	0,77	3,34	2,57
Mg	-	-	2,19	2,22
C	14,28	37,15	19,61	40,22
O	2,77	5,41	5,81	8,94
Al	-	-	0,93	0,84
N	0,45	0,99	3,81	6,70
Si	-	-	0,81	0,71
Ca	2,77	2,16	7,95	4,89
K	-	-	0,47	0,30
P	-	-	0,36	0,29
Totaux	100		100	

5.2.5. Evaluation technico-économique du procédé d'électrocoagulation et du procédé BIO+EC

5.2.5.1. Consommation d'énergie et consommation d'électrodes

a. Consommation d'énergie

Le cout d'exploitation majeur de l'EC est associé à l'énergie électrique consommée. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 5.8.

Tableau 5.8 : Consommation énergétique lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 5,5 volt	U = 5,9 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 60 min	t = 10 min
$C_{\text{énergie}} = 4,4 \text{ kWh/m}^3$	$C_{\text{énergie}} = 0,78 \text{ kWh/m}^3$
La charge traitée était de 60 mg/L Afin d'obtenir un taux d'élimination $R \geq 95 \%$	

La valeur de consommation énergétique obtenue lors du procédé d'EC est presque six fois plus importante que celle du procédé BIO+EC. Par rapport à l'utilisation de

l'électrocoagulation seule pour le traitement du colorant étudié, l'emploi du procédé combiné s'avère plus bénéfique à la fois en termes de taux d'élimination et de consommation énergétique.

b. Consommation d'électrodes

Pour la consommation d'électrodes, la même démarche a été adoptée comme le chapitre 4. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 5.9.

Tableau 5.9: Consommation des électrodes lors des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 5,5 volt	U = 5,9 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 60 min	t = 10 min
$m_{\text{théo}} = 0,416 \text{ g}$	$m_{\text{théo}} = 0,0694 \text{ g}$
$m_{\text{exp}} = 0,43 \text{ g}$	$m_{\text{exp}} = 0,1 \text{ g}$
$\varphi = 103,365 \%$	$\varphi = 144,092 \%$
EESC = 0,051 kWh/kg	EESC = 0,039 kWh/kg
La charge traitée était de 60 mg/L Afin d'obtenir un taux d'élimination $R \geq 95 \%$	

D'après ce tableau on constate que φ dépasse 100% pour les deux procédés. Ceci montre qu'au niveau de l'anode, nous sommes en présence de deux types d'oxydation, l'une électrochimique et l'autre d'origine chimique. Elles se produisent simultanément sur l'anode [377].

5.2.5.2. Calcul des coûts d'exploitation

Actuellement, le choix d'une station d'épuration est motivé par la nécessité de disposer de technologies performantes à un coût abordable, en particulier lorsqu'il s'agit d'une mise en œuvre industrielle. Le nombre croissant de technologies et de procédés combinés pour le traitement de l'eau et des eaux usées pose un énorme défi pour une évaluation économique critique de ces procédés concernant leurs coûts opérationnels (CO)

tels que l'énergie utilisée pour le pompage, l'agitation et l'aération, l'utilisation chimique, l'élimination des boues et l'investissement dans les matériaux de construction.

Les principaux éléments affectant le cout de fonctionnement sont la consommation d'énergie et le cout du matériau d'électrode dans le processus électrochimique. Le calcul du cout opérationnel a nécessité la connaissance de l'énergie spécifique ainsi que la consommation du fer aux électrodes. Les équations du calcul sont présentées dans les chapitres 2 et 4. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau 5.10.

Tableau 5.10: Cout opérationnel des procédés EC et BIO + EC pour l'élimination de RB E-TL.

EC	BIO + EC
I = 0,4 A	I = 0,4 A
U = 5,5 volt	U = 5,9 volt
V = 500 mL	V = 500 mL
t = 60 min	t = 10 min
$C_{\text{électrode}} = 0,832 \text{ kg/m}^3$	$C_{\text{électrode}} = 0,138 \text{ kg/m}^3$
Coût opérationnel = $107,56 \text{ DA/m}^3 = 0,720 \text{ US\$/m}^3$	Coût opérationnel = $18,075 \text{ DA/m}^3 = 0,121 \text{ US\$/m}^3$

D'après les résultats du tableau ci-dessus, on remarque que le cout opérationnel du procédé combiné est six fois moins que le procédé d'électrocoagulation seule. Donc le procédé combiné est une voie de traitement prometteuse et économique.

La consommation d'énergie est nécessaire à chaque étape du traitement pour le bon fonctionnement de la station d'épuration. Les indicateurs de performance énergétique ont été définis, se référant au volume d'eaux usées traitées (m^3), au kg de DCO éliminé ou au colorant éliminé. Dans le tableau 5.11, nous avons présentés les principaux résultats obtenus par notre étude et ceux de la littérature.

Tableau 5.11 : L'énergie consommée et le cout opérationnel du procédé d'électrocoagulation pour l'élimination différents colorants tels que reporté dans la littérature.

Colorant	Conditions opératoires	Taux d'élimination (%)	Energie consommée kWh/m ³	Cout opérationnel \$/m ³	Référence
Colorant rouge bemacid (RB E-TL) EC seule	Fe-inox; pH = 7,39; t _{EC} = 60 min DC = 14,28 mA/cm ²	96,19	4,4	0,720	Notre étude
Colorant rouge bemacid (RB E-TL) BIO+EC	Fe-Al; pH = 7,39; t _{EC} = 10 min DC = 14,28 mA/cm ²	95,16	0,78	0,121	Notre étude
Crystal violet	Al-Al; DC = 1112.5 A/m ² ; t = 60 min ; pH = 8,5.	99.75	10.0125	0.2141	[288]
Orange réactive 84 (RO 84)	Electrode en inox DC = 110 A/m ² ; pH = 7 ; Electrode en Fe DC = 130 A/m ² .	99.8	2.02	0.58	[378]
		89	2.8	0.77	
Orange reactive 16 (RO 16)	Fe-Al-Fe-Al DC = 75 mA/cm ² ; pH = 6; t = 15 min	99.87	0.772	0.897	[379]
Rouge reactive 239 (RR 239)	Fe-Al-Fe-Al pH = 6; t = 20 min; DC = 75 mA/cm ²	100	0.955	1.096	[379]
Eau usée textile	Al; Fe; t = 120 min; DC = 104 A/m ²	90.9 (Al) 80.0 (Fe)		7,082 (Fe) 5,212 (Al)	[380]

On comparant nos résultats avec ceux trouvés par la littérature, il est clair que notre procédé combiné BIO+EC est très économique et consomme moins d'énergie électrique.

**CONCLUSION GÉNÉRALE ET
PERSPECTIVES**

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Les travaux de recherche réalisés, dans le cadre de cette thèse de doctorat, s'inscrivent dans le domaine de la dépollution des eaux chargées en colorant ou en antibiotique par la mise en œuvre d'un procédé combiné, couplant l'électrocoagulation à la biosorption. En premier temps, nous avons étudié la biosorption du colorant Rouge Bemacid (RB E-TL) ainsi que la chlortétracycline chlorhydrate (CTC) en régime dynamique et statique, par l'utilisation d'un procédé à lit bactérien fixe, où les cellules microbiennes provenant des eaux usées domestiques de la ville d'Ain Defla sont immobilisées sur un support constitué d'un matériau local, à savoir la pouzzolane. Ensuite, nous nous sommes intéressées à l'abattement de ces deux polluants model par l'électrocoagulation. A la fin, un traitement combiné couplant l'électrocoagulation à la biosorption.

Au cours de cette étude, le support utilisé est caractérisé par différentes techniques d'analyses telles qu'IRTF, BET et MEB/EDX. L'analyse des propriétés physico-chimiques et structurale de la pouzzolane a montré que ce matériau possède une faible surface spécifique ($4 \text{ m}^2/\text{g}$) et un diamètre important des pores ($109,58 \text{ \AA}$) ce qui suggère le caractère poreux de ce matériau. Ces caractéristiques lui confèrent un bon support pour l'immobilisation.

L'examen des résultats obtenu lors de la biosorption de CTC en mode statique ont montré que la biomasse fixés sur la pouzzolane présente un potentiel d'élimination supérieur par rapport à la biomasse libre, en enregistrant une efficacité de 93,76 % pour une granulométrie comprise entre 4 et 5 mm avec une vitesse d'agitation de 160 tr/min, une masse de support de 45 g, un pH initial de 7,44, une concentration initiale de CTC de 40 mg/L et un temps d'équilibre de 5 heures, à une température de 25 °C.

L'étude cinétique a montré que la biosorption de CTC par la biomasse microbienne est mieux représentée par une cinétique de pseudo-second ordre, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 = 0,992$).

La modélisation des isothermes de biosorption par l'application des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont révélé que le modèle de Freundlich décrit convenablement le processus de biosorption du CTC par la biomasse étudiée. L'analyse

des résultats des paramètres thermodynamiques indiquent que la biosorption de CTC sur les cellules immobilisées est un processus spontané, endothermique et favorable.

Quant à l'étude d'élimination du colorant RB-ETL par biosorption en régime dynamique a été menée dans une colonne à lit fixe, tout en variant: le débit d'alimentation, la concentration initiale en colorant et la hauteur du garnissage. L'applicabilité de ces paramètres a montré une influence significative sur le temps de percée, le temps de saturation et l'efficacité de la colonne. Le processus de biosorption s'est révélé efficace à faible concentration du colorant et à faible débit d'effluent. L'accroissement de la hauteur du garnissage a eu un effet positif sur les performances de la colonne en diminuant le temps d'épuisement et l'augmentation de l'efficacité de la colonne enregistrant un taux d'élimination de 52,68%.

La modélisation des courbes de percée obtenue lors de la biosorption du colorant RB-ETL en fonction de divers paramètres étudiés nous a permis de constater que les modèles de Thomas et Youn Nelson sont les plus adéquats pour prédire la biosorption du colorant par la biomasse immobilisée sur la pouzzolane.

L'étude réalisée dans la deuxième partie de cette thèse, est portée sur l'application du procédé d'électrocoagulation comme méthode de dépollution. Lors de cette étude, le procédé d'EC a permis l'obtention des performances satisfaisante en termes d'élimination de la CTC avec une élimination totale 100% après 40 minutes et 96,19 % après 60 minutes pour le RB E-TL.

Dans la dernière partie de cette thèse, une proposition d'un montage combinant l'électrocoagulation à la biosorption est examinée. L'ensemble des résultats relevés durant ces expériences montre que le procédé issu du couplage biosorption / électrocoagulation est prometteur pour la dépollution des eaux contaminées par les colorants industriels et/ou les produits pharmaceutiques. Les taux d'élimination obtenus sont respectivement 98,09% et 95,15% pour la CTC et le RB E-TL après 10 minutes d'électrolyse, contre 79,85% et 81,47% pour l'électrocoagulation seule. Cela montre la synergie entre les deux procédés.

Les précipités et le surnageant obtenus après l'électrocoagulation (EC) et le procédé combiné ont été soumis à une analyse EDX, à une visualisation au microscope électronique à balayage et à une analyse IRTF. L'analyse spectrale a révélé que le floc formé ne peut être que de l'hydroxyde d'aluminium dans le cas de l'électrocoagulation seule, tandis que dans le procédé hybride BIO+EC, il s'agit d'hydroxyde de fer. Il convient également de noter que la consommation d'énergie électrique du procédé combiné est considérablement inférieure à celle de l'électrocoagulation seule.

Perspectives et recommandations

Les résultats obtenus lors de cette thèse, dans son contexte global, ouvre l'horizon à de nombreuses perspectives qui peuvent être résumé comme suit :

- ✓ Une étude comparative peut être réalisée avec d'autres biosorbants tels que la biomasse inerte, en utilisant d'autres supports présentant une meilleure résistance pour l'incorporation de la biomasse.
- ✓ Une étude plus exhaustive sur la production et la gestion des boues est aussi à conseiller.
- ✓ De tester l'effluent réel, issu des industries textiles et pharmaceutiques, et confronter ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail de recherche.
- ✓ Il serait aussi intéressant d'utiliser d'autres moyens d'analyse tels que la chromatographie en phase liquide à haute pression (HPLC), les méthodes couplées telles que chromatographie en phase gazeuse / spectrométrie de masse (GC-MS) ou chromatographie en phase liquide / spectrométrie de masse (HPLC-MS) afin d'avoir plus d'informations sur la qualité des effluents après chaque stade de traitement.
- ✓ De poursuivre cette étude avec d'autres polluants émergents classés comme substances prioritaires.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] N. Li, L. Zhou, X. Jin, G. Owens, and Z. Chen, "Simultaneous removal of tetracycline and oxytetracycline antibiotics from wastewater using a ZIF-8 metal organic-framework," *Journal of hazardous materials*, vol. 366, pp. 563-572, 2019.
- [2] M. Bilal, S. Mehmood, T. Rasheed, and H. M. Iqbal, "Antibiotics traces in the aquatic environment: persistence and adverse environmental impact," *Current opinion in environmental science & health*, vol. 13, pp. 68-74, 2020.
- [3] A. Tkaczyk, K. Mitrowska, and A. Posyniak, "Synthetic organic dyes as contaminants of the aquatic environment and their implications for ecosystems: A review," *Science of the total environment*, vol. 717, p. 137222, 2020.
- [4] M. S. de Ilurdoz, J. J. Sadhwani, and J. V. Rebozo, "Antibiotic removal processes from water & wastewater for the protection of the aquatic environment-a review," *Journal of water process engineering*, vol. 45, p. 102474, 2022.
- [5] S. Singh, V. Kumar, A. G. Anil, D. Kapoor, S. Khasnabis, S. Shekar, *et al.*, "Adsorption and detoxification of pharmaceutical compounds from wastewater using nanomaterials: A review on mechanism, kinetics, valorization and circular economy," *Journal of Environmental Management*, vol. 300, p. 113569, 2021.
- [6] D. S. Pattanayak, D. Pal, J. Mishra, C. Thakur, and K. L. Wasewar, "Doped graphitic carbon nitride (g-C₃N₄) catalysts for efficient photodegradation of tetracycline antibiotics in aquatic environments," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 30, pp. 24919-24926, 2023.
- [7] K.-R. Kim, G. Owens, S.-I. Kwon, K.-H. So, D.-B. Lee, and Y. S. Ok, "Occurrence and environmental fate of veterinary antibiotics in the terrestrial environment," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 214, pp. 163-174, 2011.
- [8] T. Shindhal, P. Rakholiya, S. Varjani, A. Pandey, H. H. Ngo, W. Guo, *et al.*, "A critical review on advances in the practices and perspectives for the treatment of dye industry wastewater," *Bioengineered*, vol. 12, pp. 70-87, 2021.
- [9] S. S. Salem, A. Mohamed, M. El-Gamal, M. Talat, and A. Fouda, "Biological decolorization and degradation of azo dyes from textile wastewater effluent by *Aspergillus niger*," *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 62, pp. 1799-1813, 2019.
- [10] Y. Leng, J. Bao, G. Chang, H. Zheng, X. Li, J. Du, *et al.*, "Biotransformation of tetracycline by a novel bacterial strain *Stenotrophomonas maltophilia* DT1," *Journal of hazardous materials*, vol. 318, pp. 125-133, 2016.
- [11] J. Lyu, L. Yang, L. Zhang, B. Ye, and L. Wang, "Antibiotics in soil and water in China—a systematic review and source analysis," *Environmental Pollution*, vol. 266, p. 115147, 2020.
- [12] M. Verma and A. Haritash, "Photocatalytic degradation of Amoxicillin in pharmaceutical wastewater: A potential tool to manage residual antibiotics," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101072, 2020.
- [13] M. Loutfi, R. Mariouch, I. Mariouch, M. Belfaquir, and M. ElYoubi, "Adsorption of methylene blue dye from aqueous solutions onto natural clay: Equilibrium and kinetic studies," *Materials Today: Proceedings*, vol. 72, pp. 3638-3643, 2023.
- [14] A. Kausar, S. T. Zohra, S. Ijaz, M. Iqbal, J. Iqbal, I. Bibi, *et al.*, "Cellulose-based materials and their adsorptive removal efficiency for dyes: A review," *International Journal of Biological Macromolecules*, vol. 224, pp. 1337-1355, 2023.

- [15] A. Negash, D. Tibebe, M. Mulugeta, and Y. Kassa, "A study of basic and reactive dyes removal from synthetic and industrial wastewater by electrocoagulation process," *South African Journal of Chemical Engineering*, vol. 46, pp. 122-131, 2023.
- [16] A. A. Moneer, N. M. El-Mallah, M. M. El-Sadaawy, M. Khedawy, and M. S. Ramadan, "Kinetics, thermodynamics, isotherm modeling for removal of reactive Red 35 and disperse yellow 56 dyes using batch bi-polar aluminum electrocoagulation," *Alexandria Engineering Journal*, vol. 60, pp. 4139-4154, 2021.
- [17] S. Dutta, B. Gupta, S. K. Srivastava, and A. K. Gupta, "Recent advances on the removal of dyes from wastewater using various adsorbents: A critical review," *Materials Advances*, vol. 2, pp. 4497-4531, 2021.
- [18] D. Mangla, A. Sharma, and S. Ikram, "Critical review on adsorptive removal of antibiotics: Present situation, challenges and future perspective," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 425, p. 127946, 2022.
- [19] O. M. Darwesh, A. H. Abd El-Latief, M. E. Abuarab, and M. A. Kasem, "Enhancing the efficiency of some agricultural wastes as low-cost adsorbents to remove textile dyes from their contaminated solutions," *Biomass Conversion and Biorefinery*, vol. 13, pp. 1241-1250, 2023.
- [20] J. Derco and B. Vrana, *Biosorption: BoD—Books on Demand*, 2018.
- [21] L. Rusu, E.-M. Suceveanu, A.-C. Blaga, F. M. Nedeff, and D. Şuteu, "Insights into Recent Advances of Biomaterials Based on Microbial Biomass and Natural Polymers for Sustainable Removal of Pharmaceuticals Residues," *Polymers*, vol. 15, p. 2923, 2023.
- [22] M. S. Çelik, Ş. A. Çetinus, A. F. Yenidünya, S. Cetinkaya, and B. Tüzün, "Biosorption of Rhodamine B dye from aqueous solution by *Rhus coriaria* L. plant: Equilibrium, kinetic, thermodynamic and DFT calculations," *Journal of Molecular Structure*, vol. 1272, p. 134158, 2023.
- [23] Shehnaz, I. Prasher, N. Ahmad, M. Ahmed, S. Raghuwanshi, V. Kumar, *et al.*, "Live Biomass of *Rigidoporus vinctus*: A Sustainable Method for Decoloration and Detoxification of Dyes in Water," *Microorganisms*, vol. 11, p. 1435, 2023.
- [24] S. A. Afolalu, O. M. Ikumapayi, T. S. Ogedengbe, R. A. Kazeem, and A. T. Ogundipe, "Waste pollution, wastewater and effluent treatment methods—An overview," *Materials Today: Proceedings*, vol. 62, pp. 3282-3288, 2022.
- [25] H. EL ALAMI, "Les effluents liquides en milieu hospitalier: Cas de la station de décontamination du Centre de Virologie, des Maladies Infectieuses et Tropicales de l'Hôpital Militaire d'Instruction Mohammed V de Rabat," 2017.
- [26] T. Yao, L. Qiao, and K. Du, "High tough and highly porous graphene/carbon nanotubes hybrid beads enhanced by carbonized polyacrylonitrile for efficient dyes adsorption," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 292, p. 109716, 2020.
- [27] A. Elgarahy, K. Elwakeel, S. Mohammad, and G. Elshoubaky, "A critical review of biosorption of dyes, heavy metals and metalloids from wastewater as an efficient and green process," *Cleaner Engineering and Technology*, vol. 4, p. 100209, 2021.
- [28] D. Tonato, F. C. Drumm, P. Grassi, J. Georgin, A. E. Gerhardt, G. L. Dotto, *et al.*, "Residual biomass of *Nigrospora* sp. from process of the microbial oil extraction for the biosorption of procion red H-E7B dye," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 31, p. 100818, 2019.
- [29] N. A. Mohammed, R. A. Abu-Zurayk, I. Hamadneh, and A. H. Al-Dujaili, "Phenol adsorption on biochar prepared from the pine fruit shells: Equilibrium, kinetic and

- thermodynamics studies," *Journal of environmental management*, vol. 226, pp. 377-385, 2018.
- [30] M. Behloul, H. Lounici, N. Abdi, N. Drouiche, and N. Mameri, "Adsorption study of metribuzin pesticide on fungus *Pleurotus mutilus*," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 119, pp. 687-695, 2017.
- [31] C. de Lima, D. Gomes, J. de Moraes Filho, M. Pereira, and J. Fonseca, "Anionic and cationic drug sorption on interpolyelectrolyte complexes," *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 170, pp. 210-218, 2018.
- [32] I. B. Fontana, M. Peterson, and M. A. P. Cechinel, "Application of brewing waste as biosorbent for the removal of metallic ions present in groundwater and surface waters from coal regions," *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 6, pp. 660-670, 2018.
- [33] E. F. Aboelfetoh, A. A. Elhelaly, and A. H. Gemeay, "Synergistic effect of Cu (II) in the one-pot synthesis of reduced graphene oxide (rGO/CuxO) nanohybrids as adsorbents for cationic and anionic dyes," *Journal of environmental chemical engineering*, vol. 6, pp. 623-634, 2018.
- [34] M. K. Fidele, "Conception d'une station expérimentale de traitement des eaux usées par filtres plantés des macrophytes:«Cas de l'Université Kimpa Vita d'Uíge/Angla»,» Université Côte d'Azur, 2020.
- [35] M. S. Metahri, "Elimination siultanée de la pollution azotée et phosphatée des eaux usées traitées par des procédés mixtes: cas de la STEP est de la ville de tizi ouzou," Université Mouloud Mammeri, 2012.
- [36] R. Salghi, "Différents filières de traitement des eaux, cours préparés," *Ecole Nationale des Sciences Appliquées d'Agadir*.
- [37] J.-P. Bechac, P. Boutin, B. Mercier, and P. Nuer, *Traitements des eaux usées: Eyrolles*, 1987.
- [38] M. Ndiayé, "Impacts des eaux usées sur l'évolution chimique et microbiologique des sols: étude de cas à Pikine (Dakar–Sénégal)", 2005.
- [39] M. Allaoui, E. M. M. Saadallah, and A. El Harfi, "Purifying Performance of the STEP of Mrirt (Natural lagoon)," *Moroccan Journal of Chemistry*, vol. 7, pp. 7-1 (2019) 049-060, 2019.
- [40] A. K. Alsukaibi, "Various approaches for the detoxification of toxic dyes in wastewater," *Processes*, vol. 10, p. 1968, 2022.
- [41] M. S. Bichave, A. Y. Kature, S. V. Koranne, R. S. Shinde, A. S. Gogle, V. P. Choudhari, *et al.*, "Nano-metal oxides-activated carbons for dyes removal: A review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 77, pp. 19-30, 2023.
- [42] V. Gupta, "Application of low-cost adsorbents for dye removal—a review," *Journal of environmental management*, vol. 90, pp. 2313-2342, 2009.
- [43] H. B. Mansour, D. Boughzala, D. Barilier, D. Dridi, L. Cheekir-Ghedira, and R. Mosrati, "Textiles dyes as a source of wastewater contamination: screening of the toxicity and treatment methods," *J. Water Sci*, vol. 24, pp. 209-238, 2011.
- [44] M. Berradi, R. Hsissou, M. Khudhair, M. Assouag, O. Cherkaoui, A. El Bachiri, *et al.*, "Textile finishing dyes and their impact on aquatic environs," *Heliyon*, vol. 5, 2019.
- [45] A. Maghni, "Traitement d'une bentonite calcique par activation acide. Caractérisation et étude structurale. Application dans l'élimination de colorants industriels," 2020.
- [46] M. Rajasimman, S. V. Babu, and N. Rajamohan, "Biodegradation of textile dyeing industry wastewater using modified anaerobic sequential batch reactor—Start-up,

- parameter optimization and performance analysis," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 72, pp. 171-181, 2017.
- [47] S. H. Hashemi and M. Kaykhaii, "Azo dyes: sources, occurrence, toxicity, sampling, analysis, and their removal methods," in *Emerging freshwater pollutants*, ed: Elsevier, pp. 267-287, 2022.
- [48] T. Laid, "Synthèse, caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluants", Université de M'sila, 2022.
- [49] P. S. Preethi, S. Vickram, R. Das, N. Hariharan, M. Rameshpathy, R. Subbaiya, *et al.*, "Bioprospecting of novel peroxidase from *Streptomyces coelicolor* strain SPR7 for carcinogenic azo dyes decolorization," *Chemosphere*, vol. 310, p. 136836, 2023.
- [50] S. Benkhaya, S. M'rabet, and A. El Harfi, "A review on classifications, recent synthesis and applications of textile dyes," *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 115, p. 107891, 2020.
- [51] E. Routoula and S. V. Patwardhan, "Degradation of anthraquinone dyes from effluents: a review focusing on enzymatic dye degradation with industrial potential," *Environmental science & technology*, vol. 54, pp. 647-664, 2020.
- [52] R. H. Waghchaure, V. A. Adole, and B. S. Jagdale, "Photocatalytic degradation of methylene blue, rhodamine B, methyl orange and Eriochrome black T dyes by modified ZnO nanocatalysts: A concise review," *Inorganic Chemistry Communications*, p. 109764, 2022.
- [53] K.-T. Chung, "The significance of azo-reduction in the mutagenesis and carcinogenesis of azo dyes," *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, vol. 114, pp. 269-281, 1983.
- [54] K. Singha, P. Pandit, S. Maity, and S. R. Sharma, "Harmful environmental effects for textile chemical dyeing practice," in *Green Chemistry for Sustainable Textiles*, ed: Elsevier, pp. 153-164, 2021.
- [55] R. Al-Tohamy, S. S. Ali, F. Li, K. M. Okasha, Y. A.-G. Mahmoud, T. Elsamahy, *et al.*, "A critical review on the treatment of dye-containing wastewater: Ecotoxicological and health concerns of textile dyes and possible remediation approaches for environmental safety," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 231, p. 113160, 2022.
- [56] S. Dutta and J. Bhattacharjee, "A comparative study between physicochemical and biological methods for effective removal of textile dye from wastewater," in *Development in wastewater treatment research and processes*, ed: Elsevier, , pp. 1-21, 2022.
- [57] A. Mudhoo, D. L. Ramasamy, A. Bhatnagar, M. Usman, and M. Sillanpää, "An analysis of the versatility and effectiveness of composts for sequestering heavy metal ions, dyes and xenobiotics from soils and aqueous milieus," *Ecotoxicology and Environmental Safety*, vol. 197, p. 110587, 2020.
- [58] R. Patil, M. Zahid, S. Govindwar, R. Khandare, G. Vyavahare, R. Gurav, *et al.*, "Constructed wetland: A promising technology for the treatment of hazardous textile dyes and effluent," in *Development in Wastewater Treatment Research and Processes*, ed: Elsevier, pp. 173-198, 2022.
- [59] Y. Belaissa, "Optimisation des paramètres physico-chimiques de dégradation d'un polluant pharmaceutique sous une illumination sur un oxyde semi-conducteur," 2018.
- [60] S. I. Polianciuc, A. E. Gurzău, B. Kiss, M. G. Ştefan, and F. Loghin, "Antibiotics in the environment: causes and consequences," *Medicine and pharmacy reports*, vol. 93, p. 231, 2020.

- [61] P. Kovalakova, L. Cizmas, T. J. McDonald, B. Marsalek, M. Feng, and V. K. Sharma, "Occurrence and toxicity of antibiotics in the aquatic environment: A review," *Chemosphere*, vol. 251, p. 126351, 2020.
- [62] L. Xiong, D. Liao, X. Lu, H. Yan, L. Shi, and Z. Mo, "Proteomic analysis reveals that a global response is induced by subinhibitory concentrations of ampicillin," *Bioengineered*, vol. 8, pp. 732-741, 2017.
- [63] T. Aboul-Fadl and F. A. Bin-Jubair, "Anti-tubercular activity of isatin derivatives," 2010.
- [64] C. Walsh, *Antibiotics: actions, origins, resistance: American Society for Microbiology (ASM)*, 2003.
- [65] Q. Yang, Y. Gao, J. Ke, P. L. Show, Y. Ge, Y. Liu, *et al.*, "Antibiotics: An overview on the environmental occurrence, toxicity, degradation, and removal methods," *Bioengineered*, vol. 12, pp. 7376-7416, 2021.
- [66] D. Lapworth, N. Baran, M. Stuart, and R. Ward, "Emerging organic contaminants in groundwater: a review of sources, fate and occurrence," *Environmental pollution*, vol. 163, pp. 287-303, 2012.
- [67] W.-L. Jia, C. Song, L.-Y. He, B. Wang, F.-Z. Gao, M. Zhang, *et al.*, "Antibiotics in soil and water: Occurrence, fate, and risk," *Current Opinion in Environmental Science & Health*, vol. 32, p. 100437, 2023.
- [68] R. dos S. Grignet, M. G. Barros, A. A. Panatta, S. P. Bernal, J. R. Ottoni, M. R. Passarini, *et al.*, "Medicines as an emergent contaminant: the review of microbial biodegradation potential," *Folia Microbiologica*, vol. 67, pp. 157-174, 2022.
- [69] N. A. Khan, S. Ahmed, I. H. Farooqi, I. Ali, V. Vambol, F. Changani, *et al.*, "Occurrence, sources and conventional treatment techniques for various antibiotics present in hospital wastewaters: a critical review," *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 129, p. 115921, 2020.
- [70] H. Q. Anh, T. P. Q. Le, N. Da Le, X. X. Lu, T. T. Duong, J. Garnier, *et al.*, "Antibiotics in surface water of East and Southeast Asian countries: A focused review on contamination status, pollution sources, potential risks, and future perspectives," *Science of The Total Environment*, vol. 764, p. 142865, 2021.
- [71] X. Liu, S. Lu, W. Guo, B. Xi, and W. Wang, "Antibiotics in the aquatic environments: a review of lakes, China," *Science of the Total Environment*, vol. 627, pp. 1195-1208, 2018.
- [72] P. Kairigo, E. Ngumba, L.-R. Sundberg, A. Gachanja, and T. Tuhkanen, "Occurrence of antibiotics and risk of antibiotic resistance evolution in selected Kenyan wastewaters, surface waters and sediments," *Science of the Total Environment*, vol. 720, p. 137580, 2020.
- [73] S. Matongo, G. Birungi, B. Moodley, and P. Ndungu, "Pharmaceutical residues in water and sediment of Msunduzi River, kwazulu-natal, South Africa," *Chemosphere*, vol. 134, pp. 133-140, 2015.
- [74] M. J. Fernandes, P. Paíga, A. Silva, C. P. Llaguno, M. Carvalho, F. M. Vázquez, *et al.*, "Antibiotics and antidepressants occurrence in surface waters and sediments collected in the north of Portugal," *Chemosphere*, vol. 239, p. 124729, 2020.
- [75] Q. T. Dinh, E. Moreau-Guigon, P. Labadie, F. Alliot, M.-J. Teil, M. Blanchard, *et al.*, "Occurrence of antibiotics in rural catchments," *Chemosphere*, vol. 168, pp. 483-490, 2017.
- [76] V. Burke, D. Richter, J. Greskowiak, A. Mehrtens, L. Schulz, and G. Massmann, "Occurrence of antibiotics in surface and groundwater of a drinking water catchment area in Germany," *Water Environment Research*, vol. 88, pp. 652-659, 2016.

- [77] L. Riaz, T. Mahmood, A. Khalid, A. Rashid, M. B. A. Siddique, A. Kamal, *et al.*, "Fluoroquinolones (FQs) in the environment: a review on their abundance, sorption and toxicity in soil," *Chemosphere*, vol. 191, pp. 704-720, 2018.
- [78] J. C. Jaimes-Correa, D. D. Snow, and S. L. Bartelt-Hunt, "Seasonal occurrence of antibiotics and a beta agonist in an agriculturally-intensive watershed," *Environmental Pollution*, vol. 205, pp. 87-96, 2015.
- [79] A. B. Boxall, P. Johnson, E. J. Smith, C. J. Sinclair, E. Stutt, and L. S. Levy, "Uptake of veterinary medicines from soils into plants," *Journal of agricultural and food chemistry*, vol. 54, pp. 2288-2297, 2006.
- [80] H. Han, H. Xiao, and Z. Lu, "Short-term toxicity assessments of an antibiotic metabolite in Wistar rats and its metabonomics analysis by ultra-high performance liquid chromatography coupled to quadrupole time-of-flight mass spectrometry," *Toxicology and Applied Pharmacology*, vol. 293, pp. 1-9, 2016.
- [81] A. Hiba, A. Carine, A. R. Haifa, L. Ryszard, and J. Farouk, "Monitoring of twenty-two sulfonamides in edible tissues: Investigation of new metabolites and their potential toxicity," *Food Chemistry*, vol. 192, pp. 212-227, 2016.
- [82] M. Baumann, K. Weiss, D. Maletzki, W. Schüssler, D. Schudoma, W. Kopf, *et al.*, "Aquatic toxicity of the macrolide antibiotic clarithromycin and its metabolites," *Chemosphere*, vol. 120, pp. 192-198, 2015.
- [83] D. Azanu, C. Morley, G. Darko, J. J. Weisser, B. Styrishave, and R. C. Abaidoo, "Uptake of antibiotics from irrigation water by plants," *Chemosphere*, vol. 157, pp. 107-114, 2016.
- [84] A. Merhi, S. El Khatib, J. Haddad, and H. F. Hassan, "A Review of the Antibiotic Residues in Food in the Arab Countries," *Applied Food Research*, p. 100332, 2023.
- [85] S. Li, C. Zhang, F. Li, T. Hua, Q. Zhou, and S.-H. Ho, "Technologies towards antibiotic resistance genes (ARGs) removal from aquatic environment: a critical review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 411, p. 125148, 2021.
- [86] H. Sanderson, C. Fricker, R. S. Brown, A. Majury, and S. N. Liss, "Antibiotic resistance genes as an emerging environmental contaminant," *Environmental reviews*, vol. 24, pp. 205-218, 2016.
- [87] J. Jeong, W. Song, W. J. Cooper, J. Jung, and J. Greaves, "Degradation of tetracycline antibiotics: mechanisms and kinetic studies for advanced oxidation/reduction processes," *Chemosphere*, vol. 78, pp. 533-540, 2010.
- [88] T. Heberer, "Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data," *Toxicology letters*, vol. 131, pp. 5-17, 2002.
- [89] Y. Liu, Y. Gao, B. Yao, and D. Zou, "Removal of chlortetracycline by nano-micro-electrolysis materials: Application and mechanism," *Chemosphere*, vol. 238, p. 124543, 2020.
- [90] J. Tjørnelund and S. H. Hansen, "Determination of impurities in tetracycline hydrochloride by non-aqueous capillary electrophoresis," *Journal of Chromatography A*, vol. 737, pp. 291-300, 1996.
- [91] S. S. Priya and K. Radha, "A review on the adsorption studies of tetracycline onto various types of adsorbents," *Chemical Engineering Communications*, vol. 204, pp. 821-839, 2017.
- [92] A. N. Sapidin and R. Fleischmajer, "Tetracyclines: nonantibiotic properties and their clinical implications," *Journal of the American Academy of Dermatology*, vol. 54, pp. 258-265, 2006.

- [93] Y. Amangelsin, Y. Semenova, M. Dadar, M. Aljofan, and G. Bjørklund, "The impact of tetracycline pollution on the aquatic environment and removal strategies," *Antibiotics*, vol. 12, p. 440, 2023.
- [94] L. Xu, H. Zhang, P. Xiong, Q. Zhu, C. Liao, and G. Jiang, "Occurrence, fate, and risk assessment of typical tetracycline antibiotics in the aquatic environment: A review," *Science of the total Environment*, vol. 753, p. 141975, 2021.
- [95] S. Zhang and J. Wang, "Removal of chlortetracycline from water by *Bacillus cereus* immobilized on Chinese medicine residues biochar," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 24, p. 101930, 2021.
- [96] S. KHALIDA, "Évolution des paramètres physico-chimique des eaux usées dans la wilaya de Mila pendant la pandémie COVID-19," centre universitaire abdalhafid boussouf-MILA, 2021.
- [97] X. Luo, Z. Zheng, J. Greaves, W. J. Cooper, and W. Song, "Trimethoprim: Kinetic and mechanistic considerations in photochemical environmental fate and AOP treatment," *Water Research*, vol. 46, pp. 1327-1336, 2012.
- [98] Z.-Y. Lu, Y.-L. Ma, J.-T. Zhang, N.-S. Fan, B.-C. Huang, and R.-C. Jin, "A critical review of antibiotic removal strategies: Performance and mechanisms," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 38, p. 101681, 2020.
- [99] B. MAIMOUN, "Procédés de séparation couplant adsorption et ultrafiltration membranaire à la décontamination des effluents de rejets industriels. Valorisation des ressources minérales locales comme adsorbants", 2020.
- [100] A. Gudiri, "Optimisation de la synthèse de nouveaux matériaux: application à l'élimination des polluants organiques," 2022.
- [101] F. B. T. Ribas and W. L. d. Silva, "Biosorption: a review of promising alternative methods in wastewater treatment," *Matéria (Rio de Janeiro)*, vol. 27, 2023.
- [102] L. Rusu, C.-G. Grigoraş, A.-I. Simion, E.-M. Suceveanu, A.-C. Blaga, and M. Harja, "Encapsulation of *Saccharomyces pastorianus* Residual Biomass in Calcium Alginate Matrix with Insights in Ethacridine Lactate Biosorption," *Polymers*, vol. 14, p. 170, 2022.
- [103] L. Rusu, C.-G. Grigoraş, E. M. Suceveanu, A.-I. Simion, A. V. Dediu Botezatu, B. Istrate, *et al.*, "Eco-friendly biosorbents based on microbial biomass and natural polymers: Synthesis, characterization and application for the removal of drugs and dyes from aqueous solutions," *Materials*, vol. 14, p. 4810, 2021.
- [104] A. DJAFER, "Traitement biologique des eaux usées étude statique et dynamique," Université de Mostaganem-Abdelhamid Ibn Badis, 2014.
- [105] L. Rusu, C.-G. Grigoraş, A.-I. Simion, E.-M. Suceveanu, C. Schnakovszky, and L. Favier, "Investigation into Biosorption of Pharmaceuticals from Aqueous Solutions by Biocomposite Material Based on Microbial Biomass and Natural Polymer: Process Variables Optimization and Kinetic Studies," *Polymers*, vol. 14, p. 3388, 2022.
- [106] E. Torres, "Biosorption: A review of the latest advances," *Processes*, vol. 8, p. 1584, 2020.
- [107] N. Kuyucak, "Feasibility of biosorbents application," *Biosorption of heavy metals*, vol. 4, pp. 372-377, 1990.
- [108] M. Gahlout, H. Prajapati, N. Tandel, and Y. Patel, "Biosorption: An eco-friendly technology for pollutant removal," *Microbial Rejuvenation of Polluted Environment: Volume 2*, pp. 207-227, 2021.
- [109] J. N. Putro, Y.-H. Ju, F. E. Soetaredjo, S. P. Santoso, and S. Ismadji, "Biosorption of dyes," in *Green Chemistry and Water Remediation: Research and Applications*, ed: Elsevier, pp. 99-133, 2021.

- [110] E. Contreras, L. Sepulveda, and C. Palma, "Valorization of agroindustrial wastes as biosorbent for the removal of textile dyes from aqueous solutions," *International Journal of Chemical Engineering*, vol. 2012, 2012.
- [111] M. Merah, C. Boudoukha, A. Avalos Ramirez, M. F. Haroun, and S. Maane, "High biosorption of cationic dye onto a novel material based on paper mill sludge," *Scientific Reports*, vol. 13, p. 15926, 2023.
- [112] D. Suteu, A. C. Blaga, C. Zaharia, R. Cimpoesu, A. C. Puițel, R.-E. Tataru-Farmus, *et al.*, "Polysaccharides used in biosorbents preparation for organic dyes retaining from aqueous media," *Polymers*, vol. 14, p. 588, 2022.
- [113] M. Kadhom, N. Albayati, H. Alalwan, and M. Al-Furaiji, "Removal of dyes by agricultural waste," *Sustainable Chemistry and Pharmacy*, vol. 16, p. 100259, 2020.
- [114] A. Khan, S. Malik, N. Ali, M. Bilal, M. El-Shazly, and H. M. Iqbal, "Biopolymer-based sorbents for emerging pollutants," in *Sorbents materials for controlling environmental pollution*, ed: Elsevier, pp. 463-491, 2021.
- [115] J. He and J. P. Chen, "A comprehensive review on biosorption of heavy metals by algal biomass: materials, performances, chemistry, and modeling simulation tools," *Bioresource technology*, vol. 160, pp. 67-78, 2014.
- [116] M. Bilal, T. Rasheed, J. E. Sosa-Hernández, A. Raza, F. Nabeel, and H. M. Iqbal, "Biosorption: an interplay between marine algae and potentially toxic elements—a review," *Marine drugs*, vol. 16, p. 65, 2018.
- [117] L. Tofan, "Polymeric biomass derived adsorbents for Co (II) remediation, recycling and analysis," *Polymers*, vol. 14, p. 1647, 2022.
- [118] V. Padmanaban, S. R. Geed, A. Achary, and R. Singh, "Kinetic studies on degradation of Reactive Red 120 dye in immobilized packed bed reactor by *Bacillus cohnii* RAPT1," *Bioresource technology*, vol. 213, pp. 39-43, 2016.
- [119] H. Pathak, D. Soni, and K. Chauhan, "Evaluation of in vitro efficacy for decolorization and degradation of commercial azo dye RB-B by *Morganella* sp. HK-1 isolated from dye contaminated industrial landfill," *Chemosphere*, vol. 105, pp. 126-132, 2014.
- [120] A. Al-Gheethi, A. Efaq, R. Mohamed, I. Norli, and M. Kadir, "Potential of bacterial consortium for removal of cephalixin from aqueous solution," *Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Sciences*, vol. 24, pp. 141-148, 2017.
- [121] X. Liao, R. Zou, B. Li, T. Tong, S. Xie, and B. Yuan, "Biodegradation of chlortetracycline by acclimated microbiota," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 109, pp. 11-17, 2017.
- [122] O. Abdi and M. Kazemi, "A review study of biosorption of heavy metals and comparison between different biosorbents," *J. Mater. Environ. Sci*, vol. 6, pp. 1386-1399, 2015.
- [123] G. Bayramoglu and M. Yilmaz, "Azo dye removal using free and immobilized fungal biomasses: isotherms, kinetics and thermodynamic studies," *Fibers and Polymers*, vol. 19, pp. 877-886, 2018.
- [124] T. Hadibarata, L. A. Adnan, A. R. M. Yusoff, A. Yuniarto, Rubiyatno, M. M. F. A. Zubir, *et al.*, "Microbial decolorization of an azo dye reactive black 5 using white-rot fungus *Pleurotus eryngii* F032," *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 224, pp. 1-9, 2013.
- [125] M.-X. Wang, Q.-L. Zhang, and S.-J. Yao, "A novel biosorbent formed of marine-derived *Penicillium janthinellum* mycelial pellets for removing dyes from dye-

- containing wastewater," *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 837-844, 2015.
- [126] L. S. Copete-Pertuz, J. Plácido, E. A. Serna-Galvis, R. A. Torres-Palma, and A. Mora, "Elimination of Isoxazolyl-Penicillins antibiotics in waters by the ligninolytic native Colombian strain *Leptosphaerulina* sp. considerations on biodegradation process and antimicrobial activity removal," *Science of the Total Environment*, vol. 630, pp. 1195-1204, 2018.
- [127] C. Cruz-Morató, L. Ferrando-Climent, S. Rodriguez-Mozaz, D. Barceló, E. Marco-Urrea, T. Vicent, *et al.*, "Degradation of pharmaceuticals in non-sterile urban wastewater by *Trametes versicolor* in a fluidized bed bioreactor," *Water research*, vol. 47, pp. 5200-5210, 2013.
- [128] R. Azam, R. Kothari, H. M. Singh, S. Ahmad, V. Ashokkumar, and V. Tyagi, "Production of algal biomass for its biochemical profile using slaughterhouse wastewater for treatment under axenic conditions," *Bioresource technology*, vol. 306, p. 123116, 2020.
- [129] S. Shamim, "Biosorption of heavy metals," *Biosorption*, vol. 2, pp. 21-49, 2018.
- [130] Ü. Gül, B. Taştan, and G. Bayazit, "Assessment of algal biomasses having different cell structures for biosorption properties of acid red P-2BX dye," *South African Journal of Botany*, vol. 127, pp. 147-152, 2019.
- [131] B. Priya, L. Uma, A. K. Ahamed, G. Subramanian, and D. Prabakaran, "Ability to use the diazo dye, CI Acid Black 1 as a nitrogen source by the marine cyanobacterium *Oscillatoria curviceps* BDU92191," *Bioresource technology*, vol. 102, pp. 7218-7223, 2011.
- [132] J. Y. Chin, L. M. Chng, S. S. Leong, S. P. Yeap, N. H. M. Yasin, and P. Y. Toh, "Removal of synthetic Dye by *Chlorella vulgaris* microalgae as natural adsorbent," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 45, pp. 7385-7395, 2020.
- [133] J.-Q. Xiong, M. B. Kurade, D. V. Patil, M. Jang, K.-J. Paeng, and B.-H. Jeon, "Biodegradation and metabolic fate of levofloxacin via a freshwater green alga, *Scenedesmus obliquus* in synthetic saline wastewater," *Algal research*, vol. 25, pp. 54-61, 2017.
- [134] X. Shi, T. S. Yeap, S. Huang, J. Chen, and H. Y. Ng, "Pretreatment of saline antibiotic wastewater using marine microalga," *Bioresource technology*, vol. 258, pp. 240-246, 2018.
- [135] D. Das, D. Charumathi, and N. Das, "Bioaccumulation of the synthetic dye Basic Violet 3 and heavy metals in single and binary systems by *Candida tropicalis* grown in a sugarcane bagasse extract medium: Modelling optimal conditions using response surface methodology (RSM) and inhibition kinetics," *Journal of hazardous materials*, vol. 186, pp. 1541-1552, 2011.
- [136] V. Karthik, K. Saravanan, N. Sivarajasekar, and N. Suriyanarayanan, "Bioremediation of dye bearing effluents using microbial biomass," *Ecol Environ Conserv*, vol. 22, pp. S423-S434, 2016.
- [137] A. Selvi and D. NILANJANA, "Role of yeast isolates for degradation of third generation cephalosporin antibiotics: cefotaxime and cefoperazone," *International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences*, pp. 477-481, 2014.
- [138] U. Kumar and M. Bandyopadhyay, "Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk," *Bioresource technology*, vol. 97, pp. 104-109, 2006.
- [139] K. Bouhadjra, W. Lemlikchi, A. Ferhati, and S. Mignard, "Enhancing removal efficiency of anionic dye (Cibacron blue) using waste potato peels powder," *Scientific reports*, vol. 11, p. 2090, 2021.

- [140] C. Tejada-Tovar, Á. Villabona-Ortíz, and R. Ortega-Toro, "Removal of metals and dyes in water using low-cost agro-industrial waste materials," *Applied Sciences*, vol. 13, p. 8481, 2023.
- [141] N. Sunsandee, P. Ramakul, S. Phatanasri, and U. Pancharoen, "Biosorption of dicloxacillin from pharmaceutical waste water using tannin from Indian almond leaf: Kinetic and equilibrium studies," *Biotechnology Reports*, vol. 27, p. e00488, 2020.
- [142] E.-S. I. El-Shafey, H. Al-Lawati, and A. S. Al-Sumri, "Ciprofloxacin adsorption from aqueous solution onto chemically prepared carbon from date palm leaflets," *Journal of Environmental Sciences*, vol. 24, pp. 1579-1586, 2012.
- [143] J. Shi, H. Zhang, Y. Yu, X. Zou, W. Zhou, J. Guo, *et al.*, "Adsorption properties of calcium alginate-silica dioxide hybrid adsorbent to methylene blue," *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, vol. 30, pp. 2114-2125, 2020.
- [144] R. Aravindhan, N. N. Fathima, J. R. Rao, and B. U. Nair, "Equilibrium and thermodynamic studies on the removal of basic black dye using calcium alginate beads," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 299, pp. 232-238, 2007.
- [145] H. Zhu, T. Chen, J. Liu, and D. Li, "Adsorption of tetracycline antibiotics from an aqueous solution onto graphene oxide/calcium alginate composite fibers," *RSC advances*, vol. 8, pp. 2616-2621, 2018.
- [146] G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris, and A. C. Mitropoulos, "Chitosan adsorbents for dye removal: a review," *Polymer international*, vol. 66, pp. 1800-1811, 2017.
- [147] H. Karimi-Maleh, A. Ayati, R. Davoodi, B. Tanhaei, F. Karimi, S. Malekmohammadi, *et al.*, "Recent advances in using of chitosan-based adsorbents for removal of pharmaceutical contaminants: A review," *Journal of Cleaner Production*, vol. 291, p. 125880, 2021.
- [148] M.-S. Chiou, P.-Y. Ho, and H.-Y. Li, "Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads," *Dyes and pigments*, vol. 60, pp. 69-84, 2004.
- [149] A. C. Blaga, I. L. Horciu, C. Zaharia, L. Rusu, C. Grigoras, and D. Suteu, "Biosorbents based on microorganisms," *Bull. Polytech. Inst. Iasi Sect. Chem. Chem. Eng.*, vol. 66, pp. 39-53, 2020.
- [150] D. Liu, X. Yang, L. Zhang, Y. Tang, H. He, M. Liang, *et al.*, "Immobilization of Biomass Materials for Removal of Refractory Organic Pollutants from Wastewater," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 19, p. 13830, 2022.
- [151] M. F. Siddiqui, L. Singh, F. Maqbool, Z. Rahman, A. Rehman, F. Adnan, *et al.*, "Microbial biofilm cell systems for remediation of wastewaters," *Bioremediation and Biotechnology: Sustainable Approaches to Pollution Degradation*, pp. 293-303, 2020.
- [152] E. C. Giese, D. D. Silva, A. F. Costa, S. G. Almeida, and K. J. Dussán, "Immobilized microbial nanoparticles for biosorption," *Critical reviews in biotechnology*, vol. 40, pp. 653-666, 2020.
- [153] Y. Zhu, Y. Zhang, H.-q. Ren, J.-j. Geng, K. Xu, H. Huang, *et al.*, "Physicochemical characteristics and microbial community evolution of biofilms during the start-up period in a moving bed biofilm reactor," *Bioresour. Technol.*, vol. 180, pp. 345-351, 2015.

- [154] I. Chattopadhyay, T. M. Usman, and S. Varjani, "Exploring the role of microbial biofilm for industrial effluents treatment," *Bioengineered*, vol. 13, pp. 6420-6440, 2022.
- [155] A. Roux and J.-M. Ghigo, "Les biofilms bactériens," *Bulletin de l'Académie vétérinaire de France*, vol. 159, pp. 261-268, 2006.
- [156] P. Saravanan, J. Josephraj, and B. P. Thillainayagam, "A comprehensive analysis of biosorptive removal of basic dyes by different biosorbents," *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*, vol. 16, p. 100560, 2021.
- [157] R. Slimani, I. El Ouahabi, F. Abidi, M. El Haddad, A. Regti, M. R. Laamari, *et al.*, "Calcined eggshells as a new biosorbent to remove basic dye from aqueous solutions: thermodynamics, kinetics, isotherms and error analysis," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 45, pp. 1578-1587, 2014.
- [158] R. Nazir, M. Khan, S. Shujah, M. Khan, M. Ullah, A. Zada, *et al.*, "Adsorption of selected azo dyes from an aqueous solution by activated carbon derived from *Monotheca buxifolia* waste seeds," 2020.
- [159] A. Kumar, R. Singh, S. K. Upadhyay, S. Kumar, and M. Charaya, "Biosorption: The removal of toxic dyes from industrial effluent using phytobiomass-A review," *Plant Arch*, vol. 21, pp. 1320-1325, 2021.
- [160] A. C. Bлага, C. Zaharia, and D. Suteu, "Polysaccharides as support for microbial biomass-based adsorbents with applications in removal of heavy metals and dyes," *Polymers*, vol. 13, p. 2893, 2021.
- [161] Y.-S. Ho and G. McKay, "Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 76, pp. 183-191, 1998.
- [162] Y.-S. Ho and G. McKay, "Pseudo-second order model for sorption processes," *Process biochemistry*, vol. 34, pp. 451-465, 1999.
- [163] J. López-Luna, L. E. Ramírez-Montes, S. Martínez-Vargas, A. I. Martínez, O. F. Mijangos-Ricardez, M. d. C. A. González-Chávez, *et al.*, "Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles," *SN Applied Sciences*, vol. 1, pp. 1-19, 2019.
- [164] K. S. Sing, F. Rouquerol, and J. Rouquerol, *Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications*: Academic Press, 1999.
- [165] M. Khalfaoui, S. Knani, M. Hachicha, and A. B. Lamine, "New theoretical expressions for the five adsorption type isotherms classified by BET based on statistical physics treatment," *Journal of colloid and interface science*, vol. 263, pp. 350-356, 2003.
- [166] C. H. Giles, D. Smith, and A. Huitson, "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical," *Journal of colloid and interface science*, vol. 47, pp. 755-765, 1974.
- [167] M. Ncibi, B. Mahjoub, and M. Seffen, "Étude de la biosorption du chrome (VI) par une biomasse méditerranéenne: *Posidonia oceanica* (L.) delile," *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, vol. 21, pp. 441-449, 2008.
- [168] H. Douba, O. Mohammedi, and B. Cheknane, "Adsorption of Rhodamine 6G Dye onto Al-MCM-41 and MCM-41 Mesoporous Materials," *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, vol. 71, pp. 569-582, 2022.
- [169] C. Souad, D. Abderrahmane, M. Razika, S. B. Izzeddine, F. Meriem, and I. Abdelkader, "Removal of Textile Dye from Aqueous Solution Using Immobilized Cells on Column pozzolana Bed Reactor," *Journal of the Chemical Society of Pakistan*, vol. 45, 2023.

- [170] M. M. A. Aslam, W. Den, and H.-W. Kuo, "Removal of hexavalent chromium by encapsulated chitosan-modified magnetic carbon nanotubes: fixed-bed column study and modelling," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 42, p. 102143, 2021.
- [171] M. Bayramoglu, M. Kobya, O. T. Can, and M. Sozbir, "Operating cost analysis of electrocoagulation of textile dye wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 37, pp. 117-125, 2004.
- [172] O. Bouaouine, F. Khalil, H. Chtioui, H. Zaitan, and A. Harrach, "Traitement par électrocoagulation des lixiviats de la décharge publique contrôlée de la ville de Fès (Maroc)," *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*, pp. 53-67, 2015.
- [173] M. Yu, Y. Ku, Y. Kim, and G. Myung, "Electrocoagulation combined with the use of an intermittently aerating bioreactor to enhance phosphorus removal," *Environmental technology*, vol. 27, pp. 483-491, 2006.
- [174] M.-F. Pouet and A. Grasmick, "Urban wastewater treatment by electrocoagulation and flotation," *Water science and technology*, vol. 31, pp. 275-283, 1995.
- [175] X. Chen, G. Chen, and P. L. Yue, "Separation of pollutants from restaurant wastewater by electrocoagulation," *Separation and purification technology*, vol. 19, pp. 65-76, 2000.
- [176] J. Ge, J. Qu, P. Lei, and H. Liu, "New bipolar electrocoagulation–electroflotation process for the treatment of laundry wastewater," *Separation and Purification Technology*, vol. 36, pp. 33-39, 2004.
- [177] M. Uğurlu, "Effluents by the electrocoagulation method," *Gazi University Journal of Science*, vol. 17, pp. 85-99, 2004.
- [178] C.-J. Lin, S.-L. Lo, C.-Y. Kuo, and C.-H. Wu, "Pilot-scale electrocoagulation with bipolar aluminum electrodes for on-site domestic greywater reuse," *Journal of environmental engineering*, vol. 131, pp. 491-495, 2005.
- [179] P. K. Holt, G. W. Barton, and C. A. Mitchell, "The future for electrocoagulation as a localised water treatment technology," *Chemosphere*, vol. 59, pp. 355-367, 2005.
- [180] R. M. Albert, *Traitement du lisier de porc par électroépuration*: ProQuest, 2006.
- [181] M. M. Emamjomeh and M. Sivakumar, "An empirical model for defluoridation by batch monopolar electrocoagulation/flotation (ECF) process," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 131, pp. 118-125, 2006.
- [182] I. Zongo, A. H. Maiga, J. Wethe, G. Valentin, J.-P. Leclerc, G. Paternotte, *et al.*, "Electrocoagulation for the treatment of textile wastewaters with Al or Fe electrodes: Compared variations of COD levels, turbidity and absorbance," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 169, pp. 70-76, 2009.
- [183] A. Alinsafi, M. Khemis, M.-N. Pons, J.-P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, *et al.*, "Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater," *Chemical engineering and processing: Process intensification*, vol. 44, pp. 461-470, 2005.
- [184] M. Yoosefian, S. Ahmadzadeh, M. Aghasi, and M. Dolatabadi, "Optimization of electrocoagulation process for efficient removal of ciprofloxacin antibiotic using iron electrode; kinetic and isotherm studies of adsorption," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 225, pp. 544-553, 2017.
- [185] O. Larue, E. Vorobiev, C. Vu, and B. Durand, "Electrocoagulation and coagulation by iron of latex particles in aqueous suspensions," *Separation and Purification Technology*, vol. 31, pp. 177-192, 2003.

- [186] N. Biswas and G. Lazarescu, "Removal of oil from emulsions using electrocoagulation," *International journal of environmental studies*, vol. 38, pp. 65-75, 1991.
- [187] A. S. Koparal and Ü. B. Ögütveren, "Removal of nitrate from water by electroreduction and electrocoagulation," *Journal of hazardous materials*, vol. 89, pp. 83-94, 2002.
- [188] P. I. Omwene, M. Koby, and O. T. Can, "Phosphorus removal from domestic wastewater in electrocoagulation reactor using aluminium and iron plate hybrid anodes," *Ecological engineering*, vol. 123, pp. 65-73, 2018.
- [189] U. T. Un and S. E. Ocal, "Removal of heavy metals (Cd, Cu, Ni) by electrocoagulation," *International Journal of Environmental Science and Development*, vol. 6, p. 425, 2015.
- [190] A. Benhadji, M. T. Ahmed, and R. Maachi, "Electrocoagulation and effect of cathode materials on the removal of pollutants from tannery wastewater of Rouïba," *Desalination*, vol. 277, pp. 128-134, 2011.
- [191] M. Y. Mollah, P. Morkovsky, J. A. Gomes, M. Kesmez, J. Parga, and D. L. Cocke, "Fundamentals, present and future perspectives of electrocoagulation," *Journal of hazardous materials*, vol. 114, pp. 199-210, 2004.
- [192] M. Tir, "Utilisation des techniques électrochimiques dans le traitement des émulsions hydrocarbures/eau", Université M'hamed Bougara, Boumerdés, 2009.
- [193] M. Bennajah, "Traitement des rejets industriels liquide par électrocoagulation/électroflottation en réacteur airlift", 2007.
- [194] M. Bajpai, S. S. Katoch, A. Kadier, and A. Singh, "A review on electrocoagulation process for the removal of emerging contaminants: theory, fundamentals, and applications," *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1-30, 2022.
- [195] Z. Gündüz and M. Atabey, "Effects of operational parameters on the decolourisation of reactive red 195 dye from aqueous solutions by electrochemical treatment," *International Journal Of Electrochemical Science*, vol. 14, pp. 5868-5885, 2019.
- [196] S. Ahmadzadeh and M. Dolatabadi, "Electrochemical treatment of pharmaceutical wastewater through electrosynthesis of iron hydroxides for practical removal of metronidazole," *Chemosphere*, vol. 212, pp. 533-539, 2018.
- [197] A. Gasmia, N. Elboughdirib, D. Ghernaoutb, A. Hannachia, K. Halimb, and M. I. Khanf, "Electrocoagulation process for removing dyes and chemical oxygen demand from wastewater: Operational conditions and economic assessment—A review," *Desalination Water Treat*, vol. 271, pp. 74-107, 2022.
- [198] B.-y. Tak, B.-s. Tak, Y.-j. Kim, Y.-j. Park, Y.-h. Yoon, and G.-h. Min, "Optimization of color and COD removal from livestock wastewater by electrocoagulation process: application of Box–Behnken design (BBD)," *Journal of industrial and engineering chemistry*, vol. 28, pp. 307-315, 2015.
- [199] A. Gafoor, N. Ali, S. Kumar, S. Begum, and Z. Rahman, "Applicability and new trends of different electrode materials and its combinations in electro coagulation process: a brief review," *Materials Today: Proceedings*, vol. 37, pp. 377-382, 2021.
- [200] M. Vepsäläinen and M. Sillanpää, "Electrocoagulation in the treatment of industrial waters and wastewaters," in *Advanced Water Treatment*, ed: Elsevier, pp. 1-78, 2020.
- [201] I. B. O. Sanni, "Combinaison des procédés d'électrocoagulation et d'électro-oxydation pour le traitement des eaux usées résiduelles issues des opérations de nettoyage de cuves industrielles," Université du Québec, 2018.

- [202] A. E. Yilmaz, R. Boncukcuoğlu, and M. M. Kocakerim, "A quantitative comparison between electrocoagulation and chemical coagulation for boron removal from boron-containing solution," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 149, pp. 475-481, 2007.
- [203] W. Lemlikchi, "Elimination de la pollution des eaux industrielles par differents procedes d'oxydation et de co-precipitation," Universite Mouloud Mammeri, 2012.
- [204] G. Chen, "Electrochemical technologies in wastewater treatment," *Separation and purification Technology*, vol. 38, pp. 11-41, 2004.
- [205] C. Proux, "Enlèvement du phosphore par procédé d'électrocoagulation: le cas d'une unité de traitement pour résidences isolées," Université Laval, 2008.
- [206] S. M. Adapureddy and S. Goel, "Optimizing electrocoagulation of drinking water for turbidity removal in a batch reactor," in *International Conference on Environmental Science and Technology IPCBEE*, pp. 97-102, 2012.
- [207] İ. A. Şengil, "Treatment of dairy wastewaters by electrocoagulation using mild steel electrodes," *Journal of hazardous materials*, vol. 137, pp. 1197-1205, 2006.
- [208] S. Bayar, Y. Ş. Yıldız, A. E. Yılmaz, and Ş. İrdemez, "The effect of stirring speed and current density on removal efficiency of poultry slaughterhouse wastewater by electrocoagulation method," *Desalination*, vol. 280, pp. 103-107, 2011.
- [209] V. Khandegar and A. K. Saroha, "Electrocoagulation for the treatment of textile industry effluent—a review," *Journal of environmental management*, vol. 128, pp. 949-963, 2013.
- [210] B. Lekhlif, L. Oudrhiri, F. Zidane, P. Drogui, and J. Blais, "Study of the electrocoagulation of electroplating industry wastewaters charged by nickel (II) and chromium (VI)," *J. Mater. Environ. Sci.*, vol. 5, pp. 111-120, 2014.
- [211] B. Khaled, B. Wided, H. Béchir, E. Elimame, L. Mouna, and T. Zied, "Investigation of electrocoagulation reactor design parameters effect on the removal of cadmium from synthetic and phosphate industrial wastewater," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 12, pp. 1848-1859, 2019.
- [212] A. Choudhary and S. Mathur, "Performance evaluation of non rotating and rotating anode reactor in electro coagulation process," in *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, , p. 012131, 2017.
- [213] G. Chen, X. Chen, and P. L. Yue, "Electrocoagulation and electroflotation of restaurant wastewater," *Journal of environmental engineering*, vol. 126, pp. 858-863, 2000.
- [214] N. Daneshvar, A. Oladegaragoze, and N. Djafarzadeh, "Decolorization of basic dye solutions by electrocoagulation: an investigation of the effect of operational parameters," *Journal of hazardous materials*, vol. 129, pp. 116-122, 2006.
- [215] L. S. Calvo, J. P. Leclerc, G. Tanguy, M. Cames, G. Paternotte, G. Valentin, *et al.*, "An electrocoagulation unit for the purification of soluble oil wastes of high COD," *Environmental Progress*, vol. 22, pp. 57-65, 2003.
- [216] K. Gautam, S. Kamsonlian, and S. Kumar, "Removal of Reactive Red 120 dye from wastewater using electrocoagulation: optimization using multivariate approach, economic analysis, and sludge characterization," *Separation science and technology*, vol. 55, pp. 3412-3426, 2020.
- [217] H. Tahir, "Modeling and Optimization of Electrocoagulation Process for the Removal of Yellow145 dye Based on Central Composite Design," *Pakistan Journal of Analytical & Environmental Chemistry*, vol. 20, pp. 115-126, 2019.
- [218] E. Nariyan, A. Aghababaei, and M. Sillanpää, "Removal of pharmaceutical from water with an electrocoagulation process; effect of various parameters and studies

- of isotherm and kinetic," *Separation and Purification Technology*, vol. 188, pp. 266-281, 2017.
- [219] S. Ahmadzadeh, A. Asadipour, M. Pournamdari, B. Behnam, H. R. Rahimi, and M. Dolatabadi, "Removal of ciprofloxacin from hospital wastewater using electrocoagulation technique by aluminum electrode: Optimization and modelling through response surface methodology," *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 109, pp. 538-547, 2017.
- [220] Z. Al-Qodah, M. Tawalbeh, M. Al-Shannag, Z. Al-Anber, and K. Bani-Melhem, "Combined electrocoagulation processes as a novel approach for enhanced pollutants removal: A state-of-the-art review," *Science of The Total Environment*, vol. 744, p. 140806, 2020.
- [221] I. Linares-Hernández, C. Barrera-Díaz, G. Roa-Morales, B. Bilyeu, and F. Ureña-Núñez, "A combined electrocoagulation–sorption process applied to mixed industrial wastewater," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 144, pp. 240-248, 2007.
- [222] A. Aouni, R. Lafi, and A. Hafiane, "Feasibility evaluation of combined electrocoagulation/adsorption process by optimizing operating parameters removal for textile wastewater treatment," *Desalination and Water Treatment*, vol. 60, pp. 78-87, 2017.
- [223] X. Wang, J. Ni, S. Pang, and Y. Li, "Removal of malachite green from aqueous solutions by electrocoagulation/peanut shell adsorption coupling in a batch system," *Water Science and Technology*, vol. 75, pp. 1830-1838, 2017.
- [224] B. Naraghi, M. M. Baneshi, R. Amiri, A. Dorost, and H. Biglari, "Removal of Reactive Black 5 dye from aqueous solutions by coupled electrocoagulation and bio-adsorbent process," *Electronic physician*, vol. 10, p. 7086, 2018.
- [225] F. Javeda, N. Ferozeb, N. Ramzanb, A. Ikhlacq, M. Kazmid, and H. M. S. Munirb, "Treatment of Reactive Red 241 dye by electro coagulation/biosorption coupled process in a new hybrid reactor," *Desalin. Water Treat.*, vol. 166, pp. 83-91, 2019.
- [226] Y. Ait Ouaisa, "Etude de l'élimination de quelques polluants par procédés combinés," Faculté de Génie Mécanique et de Génie des Procédés, 2014.
- [227] K. Xiao, D. Huang, C. Kang, and S. Sun, "Removal of tetracyclines from aqueous solutions by electrocoagulation/pecan nutshell coupling processes: synergistic effect and mechanism," *Water Science and Technology*, vol. 82, pp. 683-694, 2020.
- [228] H. C. Wegener, "Antibiotics in animal feed and their role in resistance development," *Current opinion in microbiology*, vol. 6, pp. 439-445, 2003.
- [229] N. Zhao, K. Liu, B. Yan, L. Zhu, C. Zhao, J. Gao, *et al.*, "Chlortetracycline hydrochloride removal by different biochar/Fe composites: A comparative study," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 403, p. 123889, 2021.
- [230] H. Chen, Y. Zhou, X. Hu, K. Tian, and J. Zhang, "Effects of chlortetracycline on biological nutrient removal from wastewater," *Science of the total environment*, vol. 647, pp. 268-274, 2019.
- [231] M. I. Al-Wabel, M. Ahmad, A. R. Usman, A. S. Sallam, Q. Hussain, R. B. Binyameen, *et al.*, "Evaluating the efficiency of different natural clay sediments for the removal of chlortetracycline from aqueous solutions," *Journal of hazardous materials*, vol. 384, p. 121500, 2020.
- [232] R. Puicharla, D. P. Mohapatra, S. K. Brar, P. Drogui, S. Auger, and R. Y. Surampalli, "A persistent antibiotic partitioning and co-relation with metals in wastewater treatment plant—Chlortetracycline," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 1596-1603, 2014.

- [233] A. S. Oberoi, Y. Jia, H. Zhang, S. K. Khanal, and H. Lu, "Insights into the fate and removal of antibiotics in engineered biological treatment systems: a critical review," *Environmental science & technology*, vol. 53, pp. 7234-7264, 2019.
- [234] B. Rabia, "Etude comparative de l'élimination de colorants textiles par deux adsorbants: naturel et active," 2021.
- [235] C. Menoret, "Traitement d'effluents concentrés par cultures fixées sur gravier ou pouzzolane", Université Montpellier II, 2001.
- [236] M. MEZIANE, "Production en continu de l'acide lactique et du diacétyl par *Lactococcus lactis* ssp immobilisée sur pouzzolane dans un bioréacteur à lit fixe," Université de Chlef-Hassiba Benbouali, 2008.
- [237] A. Djafer, S. Kouadri Moustefai, A. Iddou, and B. Si Ali, "Study of bimacid dye removal from aqueous solution: a comparative study between adsorption on pozzolana, bentonite, and biosorption on immobilized anaerobic sulfate-reducer cells," *Desalination and Water Treatment*, vol. 52, pp. 7723-7732, 2014.
- [238] Z. Aksu, G. Eğretli, and T. Kutsal, "A comparative study of copper (II) biosorption on Ca-alginate, agarose and immobilized *C. vulgaris* in a packed-bed column," *Process Biochemistry*, vol. 33, pp. 393-400, 1998.
- [239] S. Boumaza, "Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants," Faculté de Chimie, 2015.
- [240] A. Rochex, J.-J. Godon, N. Bernet, and R. Escudié, "Role of shear stress on composition, diversity and dynamics of biofilm bacterial communities," *Water Research*, vol. 42, pp. 4915-4922, 2008.
- [241] N. Ameziane, A. Khenoussi, L. Benaabidate, « Effet de l'épuration par électrocoagulation sur la pollution des effluents de l'hôpital mohamed v de meknès » *European Scientific Journal*, vol.9, pp. 291-308, 2013.
- [242] N. Vieno, T. Tuhkanen, and L. Kronberg, "Removal of pharmaceuticals in drinking water treatment: effect of chemical coagulation," *Environmental technology*, vol. 27, pp. 183-192, 2006.
- [243] S. Bechar and D. Zerrouki, "Effect of natural pozzolan on the fresh and hardened cement slurry properties for cementing oil well," *World Journal of Engineering*, 2018.
- [244] L. Shanshan, J. Khan, W. Yifeng, H. Dongxu, and L. Xiangru, "Waste tea residue adsorption coupled with electrocoagulation for improvement of copper and nickel ions removal from simulated wastewater," *Scientific Reports*, vol. 12, pp. 3519-3519, 2022.
- [245] G. Maglione and M. Carn, "Spectres infrarouges des minéraux salins et des silicates néoformés dans le bassin Tchadien," *Cahier ORSTOM série géologie*, vol. 7, pp. 3-9, 1975.
- [246] F. E. Titchou, R. A. Akbour, A. Assabbane, and M. Hamdani, "Removal of cationic dye from aqueous solution using Moroccan pozzolana as adsorbent: isotherms, kinetic studies, and application on real textile wastewater treatment," *Groundwater for sustainable development*, vol. 11, p. 100405, 2020.
- [247] O. Bouras, "Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation," Limoges, 2003.
- [248] S. Zhang, J. Wang, S. Wang, and S. Leng, "Effective removal of chlortetracycline and treatment of simulated sewage by *Bacillus cereus* LZ01 immobilized on erding medicine residues biochar," *Biomass Conversion and Biorefinery*, pp. 1-11, 2022.
- [249] L. Mahmoudi, A. Djafer, S. Benhamadi, H. Aguedal, A. Iddou, and D. Achour, "Bioremoval Performances of Hexavalent Chromium by Suspended and Immobilised Microbial Biomass onto Pozzolana: Studying the Self-purification

- Mechanism," *Kemija u industriji: Časopis kemičara i kemijskih inženjera Hrvatske*, vol. 71, pp. 265-275, 2022.
- [250] P. Gilbert, D. Allison, and A. McBain, "Biofilms in vitro and in vivo: do singular mechanisms imply cross-resistance?," *Journal of applied microbiology*, vol. 92, pp. 98S-110S, 2002.
- [251] K. Vijayaraghavan and Y.-S. Yun, "Bacterial biosorbents and biosorption," *Biotechnology advances*, vol. 26, pp. 266-291, 2008.
- [252] Y. Doleyres, I. Fliss, and C. Lacroix, "Increased stress tolerance of *Bifidobacterium longum* and *Lactococcus lactis* produced during continuous mixed-strain immobilized-cell fermentation," *Journal of Applied Microbiology*, vol. 97, pp. 527-539, 2004.
- [253] O. M. Zacheus, E. K. Iivanainen, T. K. Nissinen, M. J. Lehtola, and P. J. Martikainen, "Bacterial biofilm formation on polyvinyl chloride, polyethylene and stainless steel exposed to ozonated water," *Water Research*, vol. 34, pp. 63-70, 2000.
- [254] E. J. Leenen, V. A. Dos Santos, K. C. Grolle, J. Tramper, and R. Wijffels, "Characteristics of and selection criteria for support materials for cell immobilization in wastewater treatment," *Water Research*, vol. 30, pp. 2985-2996, 1996.
- [255] E. Górecka and M. Jastrzębska, "Immobilization techniques and biopolymer carriers," *Biotechnology and food science*, vol. 75, pp. 65-86, 2011.
- [256] S. Ray, A. S. Kalamdhad, and A. K. Mishra, "Bentonites as a copper adsorbent: Equilibrium, pH, agitation, dose, and kinetic effect studies," *Journal of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste*, vol. 24, p. 04019027, 2020.
- [257] D. Park, Y.-S. Yun, and J. M. Park, "The past, present, and future trends of biosorption," *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, vol. 15, pp. 86-102, 2010.
- [258] M. N. Alnajrani and O. A. Alsager, "Removal of antibiotics from water by polymer of intrinsic microporosity: Isotherms, kinetics, thermodynamics, and adsorption mechanism," *Scientific reports*, vol. 10, pp. 1-14, 2020.
- [259] Y.-T. Wang and H. Shen, "Bacterial reduction of hexavalent chromium," *Journal of industrial microbiology and biotechnology*, vol. 14, pp. 159-163, 1995.
- [260] S. Zhang and J. Wang, "Biodegradation of chlortetracycline by *Bacillus cereus* LZ01: Performance, degradative pathway and possible genes involved," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 434, p. 128941, 2022.
- [261] N. A. Al-Dhabi and M. V. Arasu, "Effective degradation of Chlortetracycline using dual bio catalyst," *Environmental Research*, vol. 204, p. 112339, 2022.
- [262] R. Yu, X. Yu, B. Xue, J. Liao, W. Zhu, and S. Tian, "Adsorption of chlortetracycline from aquaculture wastewater using modified zeolites," *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, vol. 55, pp. 573-584, 2020.
- [263] F. d. M. Guillén-Jiménez, E. Cristiani-Urbina, J. C. Cancino-Díaz, J. L. Flores-Moreno, and B. E. Barragán-Huerta, "Lindane biodegradation by the *Fusarium verticillioides* AT-100 strain, isolated from *Agave tequilana* leaves: kinetic study and identification of metabolites," *International Biodeterioration & Biodegradation*, vol. 74, pp. 36-47, 2012.
- [264] A. Dey, P. Sarkar, and A. Das, "Studies on biodegradation of 4-chlorophenol and 4-nitrophenol by isolated pure cultures," *European Journal of Sustainable Development*, vol. 8, pp. 281-281, 2019.
- [265] J. A. Salam and N. Das, "Lindane degradation by *Candida* VITJzN04, a newly isolated yeast strain from contaminated soil: kinetic study, enzyme analysis and

- biodegradation pathway," *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, vol. 30, pp. 1301-1313, 2014.
- [266] T. Singh and D. K. Singh, "Lindane degradation by root epiphytic bacterium *Achromobacter* sp. strain A3 from *Acorus calamus* and characterization of associated proteins," *International journal of phytoremediation*, vol. 21, pp. 419-424, 2019.
- [267] S. Pi, A. Li, D. Cui, Z. Su, L. Feng, F. Ma, *et al.*, "Biosorption behavior and mechanism of sulfonamide antibiotics in aqueous solution on extracellular polymeric substances extracted from *Klebsiella* sp. J1," *Bioresource Technology*, vol. 272, pp. 346-350, 2019.
- [268] H. T. Nguyen, T. N. Van, P. N. Thi, P. D. T. Lan, H. T. Pham, and H. T. Cao, "Low-cost hydrogel derived from agro-waste for veterinary antibiotic removal: Optimization, kinetics, and toxicity evaluation," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 20, p. 101098, 2020.
- [269] H.-T. Fan, L.-Q. Shi, H. Shen, X. Chen, and K.-P. Xie, "Equilibrium, isotherm, kinetic and thermodynamic studies for removal of tetracycline antibiotics by adsorption onto hazelnut shell derived activated carbons from aqueous media," *RSC advances*, vol. 6, pp. 109983-109991, 2016.
- [270] T. K. Das, Q. Scott, and A. N. Bezbaruah, "Montmorillonite-iron crosslinked alginate beads for aqueous phosphate removal," *Chemosphere*, vol. 281, p. 130837, 2021.
- [271] D. Cheng, H. H. Ngo, W. Guo, S. W. Chang, D. D. Nguyen, Y. Liu, *et al.*, "Removal process of antibiotics during anaerobic treatment of swine wastewater," *Bioresource technology*, vol. 300, p. 122707, 2020.
- [272] M. R. Samarghandi, G. Asgari, R. Shokoohi, A. Dargahi, and A. Arabkouhsar, "Removing amoxicillin antibiotic from aqueous solutions by *Saccharomyces cerevisiae* bioadsorbent: kinetic, thermodynamic and isotherm studies," *Desalination Water Treat*, vol. 152, pp. 306-315, 2019.
- [273] J. Wang, K. Shan, Y. Tang, N. Wu, and N. Li, "The Adsorption of CTC onto CFBs: A Study on Fabrication of Magnetic Cellulose/Fe₃O₄ Beads (CFBs) and Adsorption Kinetics," *Materials*, vol. 16, p. 1189, 2023.
- [274] T. H. Y. Doan, T. H. Hoang, D. N. Vu, T. N. Vu, A. L. Srivastav, and T. D. Pham, "Adsorption and transformation of tetracyclines on alpha alumina particles with surface modification by anionic surfactant," *Environmental Research*, vol. 216, p. 114618, 2023.
- [275] R. Meghani, V. Lahane, S. Lata, S. Y. Kotian, S. Tripathi, K. M. Ansari, *et al.*, "Ginger Waste Derived Biochar for Concurrent Multiclass Antibiotics Remediation from Aqueous Solution," *Available at SSRN 4271085*, 2022.
- [276] Y. Wang, Y. He, X. Li, D. Nagarajan, and J.-S. Chang, "Enhanced biodegradation of chlortetracycline via a microalgae-bacteria consortium," *Bioresource technology*, vol. 343, p. 126149, 2022.
- [277] X. Kuang, M. Zhu, E. Liu, F. Li, F. Niu, Q. She, *et al.*, "Adsorption removal of chlortetracycline hydrochloride using the poly (styrene-divinylbenzene) matrix from aqueous solution," *Journal of the Iranian Chemical Society*, pp. 1-13, 2022.
- [278] M. Ahmad, A. R. Usman, M. I. Rafique, and M. I. Al-Wabel, "Engineered biochar composites with zeolite, silica, and nano-zerovalent iron for the efficient scavenging of chlortetracycline from aqueous solutions," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 26, pp. 15136-15152, 2019.

- [279] L. Lu, M. Liu, Y. Chen, and Y. Luo, "Effective removal of tetracycline antibiotics from wastewater using practically applicable iron (III)-loaded cellulose nanofibres," *Royal Society Open Science*, vol. 8, p. 210336, 2021.
- [280] S. Aoudj, "Développement d'un procédé électrolytique pour le traitement des eaux résiduaires de l'industrie des semi-conducteurs: mécanismes et modélisation," 2015.
- [281] J. Chatterjee, N. Rai, and S. K. Sar, "Kinetic isotherm of amoxicillin antibiotic through adsorption and its removal by electrocoagulation," *Oriental Journal of Chemistry*, vol. 30, p. 775, 2014.
- [282] D. Ghernaout, A. I. Al-Ghonamy, M. W. Naceur, N. A. Messaoudene, and M. Aichouni, "Influence of operating parameters on electrocoagulation of CI disperse yellow 3," *Journal of Electrochemical Science and Engineering*, vol. 4, pp. 271-283, 2014.
- [283] G. Yoshida, N. Takeda, Y. Kitazono, K. Toyoda, K. Umetsu, and I. Ihara, "Removal of tetracycline antibiotics from dairy farm wastewater by electrocoagulation using iron electrodes," *Journal of Water and Environment Technology*, vol. 18, pp. 157-165, 2020.
- [284] M. TIAIBA, "Traitement des eaux résiduaires d'industrie de textile par électrocoagulation en réacteur continu," Université de Ain Témouchent Belhadj Bouchaib, 2019.
- [285] M. Bharath, B. Krishna, and K. Shiva, "Electrocoagulation treatment for removal of color and chemical oxygen demand in landfill leachate using aluminum electrode," *Int. J. Recent Technol. Eng*, vol. 8, pp. 89-92, 2019.
- [286] B. K. Nandi and S. Patel, "Effects of operational parameters on the removal of brilliant green dye from aqueous solutions by electrocoagulation," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. S2961-S2968, 2017.
- [287] H. Ehsani, N. Mehrdadi, G. Asadollahfardi, G. N. Bidhendi, and G. Azarian, "A new combined electrocoagulation-electroflotation process for pretreatment of synthetic and real Moquette-manufacturing industry wastewater: Optimization of operating conditions," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 104263, 2020.
- [288] D. Ghosh, C. Medhi, H. Solanki, and M. Purkait, "Decolorization of crystal violet solution by electrocoagulation," *Journal of environmental protection science*, vol. 2, pp. 25-35, 2008.
- [289] R. Niazmand, M. Jahani, and S. Kalantarian, "Treatment of olive processing wastewater by electrocoagulation: An effectiveness and economic assessment," *Journal of environmental management*, vol. 248, p. 109262, 2019.
- [290] F. M. Gonçalves, D. H. Galdino Duarte Tocafo, A. L. Alvarenga Santos, E. M. Nigri, and S. D. Ferreira Rocha, "Electrocoagulation Treatment for reverse electro dialysis wastewater from petroleum refinery," in *Offshore Technology Conference Brasil*, p. D031S031R001, 2019.
- [291] W.-L. Chou, "Removal and adsorption characteristics of polyvinyl alcohol from aqueous solutions using electrocoagulation," *Journal of hazardous materials*, vol. 177, pp. 842-850, 2010.
- [292] A. I. Adeogun and R. B. Balakrishnan, "Kinetics, isothermal and thermodynamics studies of electrocoagulation removal of basic dye rhodamine B from aqueous solution using steel electrodes," *Applied Water Science*, vol. 7, pp. 1711-1723, 2017.
- [293] H. Aksas, "Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels," Université de Boumerdès-M'hamed Bougara, 2013.

- [294] M. Bendaia, S. Hazourli, A. Aitbara, and N. Nait Merzoug, "Performance of electrocoagulation for food azo dyes treatment in aqueous solution: optimization, kinetics, isotherms, thermodynamic study and mechanisms," *Separation Science and Technology*, vol. 56, pp. 2087-2103, 2021.
- [295] P. Myllymäki, R. Lahti, H. Romar, and U. Lassi, "Removal of total organic carbon from peat solution by hybrid method—Electrocoagulation combined with adsorption," *Journal of water process engineering*, vol. 24, pp. 56-62, 2018.
- [296] N. S. Graça and A. E. Rodrigues, "The Combined Implementation of Electrocoagulation and Adsorption Processes for the Treatment of Wastewaters," *Clean Technologies*, vol. 4, pp. 1020-1053, 2022.
- [297] N. Jean Claude, L. Shanshan, J. Khan, W. Yifeng, H. Dongxu, and L. Xiangru, "Waste tea residue adsorption coupled with electrocoagulation for improvement of copper and nickel ions removal from simulated wastewater," *Scientific Reports*, vol. 12, p. 3519, 2022.
- [298] A. Akhtar, Z. Aslam, A. Asghar, M. M. Bello, and A. A. A. Raman, "Electrocoagulation of Congo Red dye-containing wastewater: Optimization of operational parameters and process mechanism," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, p. 104055, 2020.
- [299] A. R. Miron, A.-M. A. Chivu, A. Rikabi, and P. C. Albu, "Pharmaceutical industry wastewater treatment through electrocoagulation," *Rev. Chim*, vol. 65, pp. 1399-1406, 2014.
- [300] A. Ziouvelou, A. G. Tekerlekopoulou, and D. V. Vayenas, "A hybrid system for groundwater denitrification using electrocoagulation and adsorption," *Journal of environmental management*, vol. 249, p. 109355, 2019.
- [301] E. Pajootan, M. Arami, and N. M. Mahmoodi, "Binary system dye removal by electrocoagulation from synthetic and real colored wastewaters," *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, vol. 43, pp. 282-290, 2012.
- [302] R. Kamaraj and S. Vasudevan, "Evaluation of electrocoagulation process for the removal of strontium and cesium from aqueous solution," *Chemical engineering research and design*, vol. 93, pp. 522-530, 2015.
- [303] F. E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, R. A. Akbour, and M. Hamdani, "Batch elimination of cationic dye from aqueous solution by electrocoagulation process," *Mediterranean Journal of Chemistry*, vol. 10, pp. 1-12, 2020.
- [304] R. Muttaqin, R. Ratnawati, and S. Slamet, "Batch electrocoagulation system using aluminum and stainless steel 316 plates for hospital wastewater treatment," in *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, p. 012056, 2022.
- [305] A. Dalvand, M. Gholami, A. Joneidi, and N. M. Mahmoodi, "Dye removal, energy consumption and operating cost of electrocoagulation of textile wastewater as a clean process," *Clean–Soil, Air, Water*, vol. 39, pp. 665-672, 2011.
- [306] T. Picard, "Contribution à l'étude des réactions aux électrodes en vue de l'application à l'électrocoagulation," Limoges, 2000.
- [307] N. Mameri, A. Yeddou, H. Lounici, D. Belhocine, H. Grib, and B. Bariou, "Defluoridation of septentrional Sahara water of North Africa by electrocoagulation process using bipolar aluminium electrodes," *Water research*, vol. 32, pp. 1604-1612, 1998.
- [308] A. Deghles, "Treatment of tannery wastewater by the application of electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes," *Green and Sustainable Chemistry*, vol. 9, p. 119, 2019.

- [309] F. Ozyonar and B. Karagozoglu, "Operating cost analysis and treatment of domestic wastewater by electrocoagulation using aluminum electrodes," *Pol. J. Environ. Stud.*, vol. 20, p. 173, 2011.
- [310] D. Ghosh, C. Medhi, and M. Purkait, "Treatment of fluoride containing drinking water by electrocoagulation using monopolar and bipolar electrode connections," *Chemosphere*, vol. 73, pp. 1393-1400, 2008.
- [311] N. Drouiche, N. Ghaffour, H. Lounici, N. Mameri, A. Maallemi, and H. Mahmoudi, "Electrochemical treatment of chemical mechanical polishing wastewater: removal of fluoride sludge characteristics operating cost," *Desalination*, vol. 223, pp. 134-142, 2008.
- [312] S. J. Mohammed, M. J. M-Ridha, K. M. Abed, and A. A. Elgharbawy, "Removal of levofloxacin and ciprofloxacin from aqueous solutions and an economic evaluation using the electrocoagulation process," *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, pp. 1-19, 2021.
- [313] Y. Esfandyari, K. Saeb, A. Tavana, A. Rahnavard, and F. G. Fahimi, "Effective removal of cefazolin from hospital wastewater by the electrocoagulation process," *Water Science and Technology*, vol. 80, pp. 2422-2429, 2019.
- [314] D. R. Arsand, K. Kümmerer, and A. F. Martins, "Removal of dexamethasone from aqueous solution and hospital wastewater by electrocoagulation," *Science of the Total Environment*, vol. 443, pp. 351-357, 2013.
- [315] J. T. Oliveira, M. C. de Sousa, I. A. Martins, L. M. G. de Sena, T. R. Nogueira, C. B. Vidal, *et al.*, "Electrocoagulation/oxidation/flotation by direct pulsed current applied to the removal of antibiotics from Brazilian WWTP effluents," *Electrochimica Acta*, vol. 388, p. 138499, 2021.
- [316] F. Mcyotto, Q. Wei, D. K. Macharia, M. Huang, C. Shen, and C. W. Chow, "Effect of dye structure on color removal efficiency by coagulation," *Chemical Engineering Journal*, vol. 405, p. 126674, 2021.
- [317] L. Semiz, "Removal of reactive black 5 from wastewater by membrane filtration," *Polymer Bulletin*, vol. 77, pp. 3047-3059, 2020.
- [318] J. Li, K. Zhu, R. Li, X. Fan, H. Lin, and H. Zhang, "The removal of azo dye from aqueous solution by oxidation with peroxydisulfate in the presence of granular activated carbon: Performance, mechanism and reusability," *Chemosphere*, vol. 259, p. 127400, 2020.
- [319] M. Babar, H. M. S. Munir, A. Nawaz, N. Ramzan, U. Azhar, M. Sagir, *et al.*, "Comparative study of ozonation and ozonation catalyzed by Fe-loaded biochar as catalyst to remove methylene blue from aqueous solution," *Chemosphere*, vol. 307, p. 135738, 2022.
- [320] Y. Jia, L. Ding, P. Ren, M. Zhong, J. Ma, and X. Fan, "Performances and mechanism of methyl orange and Congo red adsorbed on the magnetic ion-exchange resin," *Journal of Chemical & Engineering Data*, vol. 65, pp. 725-736, 2020.
- [321] S. Palanisamy, P. Nachimuthu, M. K. Awasthi, B. Ravindran, S. W. Chang, M. Palanichamy, *et al.*, "Application of electrochemical treatment for the removal of triazine dye using aluminium electrodes," *Journal of Water Supply: Research and Technology—AQUA*, vol. 69, pp. 345-354, 2020.
- [322] S. El-Kacemi, H. Zazou, N. Oturan, M. Dietze, M. Hamdani, M. Es-Souni, *et al.*, "Nanostructured ZnO-TiO₂ thin film oxide as anode material in electrooxidation of organic pollutants. Application to the removal of dye Amido black 10B from water," *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 24, pp. 1442-1449, 2017.

- [323] F. E. Titchou, H. Zazou, H. Afanga, J. El Gaayda, R. A. Akbour, M. Hamdani, *et al.*, "Electro-Fenton process for the removal of Direct Red 23 using BDD anode in chloride and sulfate media," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 897, p. 115560, 2021.
- [324] R. A. Akbour, H. Ouachtak, A. Jada, S. Akhouairi, A. A. Addi, J. Douch, *et al.*, "Humic acid covered alumina as adsorbent for the removal of organic dye from coloured effluents," *Desalination and Water Treatment*, vol. 112, pp. 207-217, 2018.
- [325] J. El Gaayda, R. A. Akbour, F. E. Titchou, H. Afanga, H. Zazou, C. Swanson, *et al.*, "Uptake of an anionic dye from aqueous solution by aluminum oxide particles: equilibrium, kinetic, and thermodynamic studies," *Groundwater for Sustainable Development*, vol. 12, p. 100540, 2021.
- [326] Y. Patel, U. Chhaya, D. M. Rudakiya, and S. Joshi, "Biological Decolorization and degradation of synthetic dyes: a green step toward sustainable environment," in *Microbial Rejuvenation of Polluted Environment*, ed: Springer, pp. 77-110, 2021.
- [327] Y. Tak, M. Kaur, J. Tilgam, H. Kaur, R. Kumar, and C. Gautam, "Microbes Assisted Bioremediation: A Green Technology to Remediate Pollutants," in *Bioremediation of Environmental Pollutants*, ed: Springer, pp. 25-52, 2022.
- [328] M. Danouche, H. El Arroussi, W. Bahafid, and N. El Ghachtouli, "An overview of the biosorption mechanism for the bioremediation of synthetic dyes using yeast cells," *Environmental Technology Reviews*, vol. 10, pp. 58-76, 2021.
- [329] S. Devanshi, K. R. Shah, S. Arora, and S. Saxena, "Actinomycetes as An Environmental Scrubber," in *Crude Oil-New Technologies and Recent Approaches*, ed: IntechOpen, 2021.
- [330] M. N. Kathiravan, S. A. Praveen, G. H. Gim, G. H. Han, and S. W. Kim, "Biodegradation of Methyl Orange by alginate-immobilized *Aeromonas* sp. in a packed bed reactor: external mass transfer modeling," *Bioprocess and biosystems engineering*, vol. 37, pp. 2149-2162, 2014.
- [331] S. Adhikari, P. Chattopadhyay, and L. Ray, "Continuous removal of malathion by immobilised biomass of *Bacillus* species S14 using a packed bed column reactor," *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 24, pp. 167-175, 2012.
- [332] S. Adhikari, P. Chattopadhyay, and L. Ray, "Biosorption of Malathion using dry cells of *Bacillus* species S14 in a packed bed column reactor," *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 25, pp. 273-279, 2013.
- [333] S. Hasan, D. Ranjan, and M. Talat, "Agro-industrial waste 'wheat bran' for the biosorptive remediation of selenium through continuous up-flow fixed-bed column," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 181, pp. 1134-1142, 2010.
- [334] C. Quintelas, B. Fernandes, J. Castro, H. Figueiredo, and T. Tavares, "Biosorption of Cr (VI) by three different bacterial species supported on granular activated carbon a comparative study," *Journal of hazardous materials*, vol. 153, pp. 799-809, 2008.
- [335] S. Bensadek, H. Aguedal, A. Iddou, and A. Aziz, "Biosorption of Chromium (VI) in a Fixed-Bed Column Using Adsorbent Biomass," in *Key Engineering Materials*, pp. 157-163, 2019.
- [336] K.-W. Jung, B. H. Choi, M.-J. Hwang, T.-U. Jeong, and K.-H. Ahn, "Fabrication of granular activated carbons derived from spent coffee grounds by entrapment in calcium alginate beads for adsorption of acid orange 7 and methylene blue," *Bioresource Technology*, vol. 219, pp. 185-195, 2016.

- [337] P. Suksabye, P. Thiravetyan, and W. Nakbanpote, "Column study of chromium (VI) adsorption from electroplating industry by coconut coir pith," *Journal of hazardous materials*, vol. 160, pp. 56-62, 2008.
- [338] A. Ahmad and B. Hameed, "Fixed-bed adsorption of reactive azo dye onto granular activated carbon prepared from waste," *Journal of hazardous materials*, vol. 175, pp. 298-303, 2010.
- [339] S. H. Abbas, F. Kamar, and Y. Hossien, "Adsorption of methyl violet 2B dye from aqueous solutions onto waste of Banana peel using fixed-bed column," *IJCIET*, vol. 9, p. 2094, 2018.
- [340] K. Sankar, S. K. Rajaram, I. G. Moorthy, K. Naresh, S. Vaitheeswaran, R. A. Kumar, *et al.*, "Continuous Sorption of Chlorpyrifos from Aqueous Solution Using Endoskeleton Powder of *Sepia officinalis*," in *Sustainable Development in Energy and Environment*, ed: Springer, pp. 225-246, 2020.
- [341] J. López-Cervantes, D. I. Sánchez-Machado, R. G. Sánchez-Duarte, and M. A. Correa-Murrieta, "Study of a fixed-bed column in the adsorption of an azo dye from an aqueous medium using a chitosan–glutaraldehyde biosorbent," *Adsorption Science & Technology*, vol. 36, pp. 215-232, 2018.
- [342] M. Calero, F. Hernáinz, G. Blázquez, G. Tenorio, and M. Martín-Lara, "Study of Cr (III) biosorption in a fixed-bed column," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 171, pp. 886-893, 2009.
- [343] C. A. Demarchi, A. Debrassi, J. Dal Magro, N. Nedelko, A. Ślawska-Waniewska, P. Dłużewski, *et al.*, "Adsorption of Cr (VI) on crosslinked chitosan–Fe (III) complex in fixed-bed systems," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 7, pp. 141-152, 2015.
- [344] Z. Aksu and F. Gönen, "Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves," *Process biochemistry*, vol. 39, pp. 599-613, 2004.
- [345] W. Zhang, L. Dong, H. Yan, H. Li, Z. Jiang, X. Kan, *et al.*, "Removal of methylene blue from aqueous solutions by straw based adsorbent in a fixed-bed column," *Chemical engineering journal*, vol. 173, pp. 429-436, 2011.
- [346] A. Aichour, H. Zaghouane-Boudiaf, F. B. M. Zuki, M. K. Aroua, and C. V. Ibbora, "Low-cost, biodegradable and highly effective adsorbents for batch and column fixed bed adsorption processes of methylene blue," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 7, p. 103409, 2019.
- [347] S. Chen, Q. Yue, B. Gao, Q. Li, X. Xu, and K. Fu, "Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study," *Bioresource technology*, vol. 113, pp. 114-120, 2012.
- [348] L. I. Horciu, C. Zaharia, A. C. Blaga, L. Rusu, and D. Suteu, "Brilliant Red HE-3B Dye Biosorption by Immobilized Residual Consortium *Bacillus* sp. Biomass: Fixed-Bed Column Studies," *Applied Sciences*, vol. 11, p. 4498, 2021.
- [349] J. Nath, L. Ray, and D. Bera, "Continuous removal of malachite green by calcium alginate immobilized *Bacillus cereus* M116 in packed bed column," *Environmental Technology & Innovation*, vol. 6, pp. 132-140, 2016.
- [350] S. Celik, N. Duman, F. Sayin, S. T. Akar, and T. Akar, "Microbial cells immobilized on natural biomatrix as a new potential ecofriendly biosorbent for the biotreatment of reactive dye contamination," *Journal of Water Process Engineering*, vol. 39, p. 101731, 2021.
- [351] F. P. Van der Zee, G. Lettinga, and J. A. Field, "Azo dye decolourisation by anaerobic granular sludge," *Chemosphere*, vol. 44, pp. 1169-1176, 2001.

- [352] R. Russ, J. Rau, and A. Stolz, "The function of cytoplasmic flavin reductases in the reduction of azo dyes by bacteria," *Applied and Environmental Microbiology*, vol. 66, pp. 1429-1434, 2000.
- [353] A. B. Dos Santos, F. J. Cervantes, and J. B. Van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: perspectives for anaerobic biotechnology," *Bioresource technology*, vol. 98, pp. 2369-2385, 2007.
- [354] A. Pandey, P. Singh, and L. Iyengar, "Bacterial decolorization and degradation of azo dyes," *International biodeterioration & biodegradation*, vol. 59, pp. 73-84, 2007.
- [355] P. K. Singh and R. L. Singh, "Bio-removal of azo dyes: a review," *International Journal of Applied Sciences and Biotechnology*, vol. 5, pp. 108-126, 2017.
- [356] L. H. Mendoza-Huizar, "A theoretical study of chemical reactivity of tartrazine through DFT reactivity descriptors," *Journal of the Mexican Chemical Society*, vol. 58, pp. 416-423, 2014.
- [357] P. R. Kumar, S. Chaudhari, K. C. Khilar, and S. P. Mahajan, "Removal of arsenic from water by electrocoagulation," *Chemosphere*, vol. 55, pp. 1245-1252, 2004.
- [358] V. Y. Baklan and I. Kolesnikova, "Influence of electrode material on the electrocoagulation," *Journal of Aerosol Science*, vol. 27, pp. S209-S210, 1996.
- [359] İ. A. Şengil and M. Özacar, "The decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution by electrocoagulation using sacrificial iron electrodes," *Journal of hazardous materials*, vol. 161, pp. 1369-1376, 2009.
- [360] M. Y. A. Mollah, R. Schennach, J. R. Parga, and D. L. Cocco, "Electrocoagulation (EC) science and applications," *Journal of hazardous materials*, vol. 84, pp. 29-41, 2001.
- [361] N. Daneshvar, A. Khataee, A. A. Ghadim, and M. Rasoulifard, "Decolorization of CI Acid Yellow 23 solution by electrocoagulation process: Investigation of operational parameters and evaluation of specific electrical energy consumption (SEEC)," *Journal of hazardous materials*, vol. 148, pp. 566-572, 2007.
- [362] N. Daneshvar, H. A. Sorkhabi, and M. Kasiri, "Decolorization of dye solution containing Acid Red 14 by electrocoagulation with a comparative investigation of different electrode connections," *Journal of hazardous materials*, vol. 112, pp. 55-62, 2004.
- [363] S. Song, Z. He, J. Qiu, L. Xu, and J. Chen, "Ozone assisted electrocoagulation for decolorization of CI Reactive Black 5 in aqueous solution: An investigation of the effect of operational parameters," *Separation and purification technology*, vol. 55, pp. 238-245, 2007.
- [364] M. Hossain, I. Mahmud, S. Parvez, and H. M. Cho, "Impact of current density, operating time and pH of textile wastewater treatment by electrocoagulation process," *Environmental Engineering Research*, vol. 18, pp. 157-161, 2013.
- [365] A. Suresh, S. Sathish, and G. Narendrakumar, "Electrocoagulation of azo dye containing synthetic wastewater using monopolar iron electrodes and the characterization of the sludge," *Water Practice & Technology*, vol. 14, pp. 587-597, 2019.
- [366] J. Castañeda-Díaz, T. Pavón-Silva, E. Gutiérrez-Segura, and A. Colín-Cruz, "Electrocoagulation-adsorption to remove anionic and cationic dyes from aqueous solution by PV-energy," *Journal of Chemistry*, vol. 2017, 2017.
- [367] P. Song, Z. Yang, H. Xu, J. Huang, X. Yang, and L. Wang, "Investigation of influencing factors and mechanism of antimony and arsenic removal by electrocoagulation using Fe–Al electrodes," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 53, pp. 12911-12919, 2014.

- [368] Y. A. Ouaisa, M. Chabani, A. Amrane, and A. Bensmaili, "Removal of tetracycline by electrocoagulation: Kinetic and isotherm modeling through adsorption," *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 2, pp. 177-184, 2014.
- [369] A. M. Shaker, A. A. Moneer, M. M. El-Sadaawy, N. M. El-Mallah, and M. S. Ramadan, "Comparative study for removal of acid green 20 dye by electrocoagulation technique using aluminum and iron electrodes," *Desal Water Treat*, vol. 198, pp. 345-363, 2020.
- [370] S. M. Adapureddy and G. Sudha, "Optimizing electrocoagulation of drinking water for turbidity removal in a batch reactor," *International Proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering (IPCBE)*, vol. 30, pp. 97-102, 2012.
- [371] N. M. A. Ghalwa, A. M. Saqer, and N. B. Farhat, "Removal of Reactive Red 24 dye by clean electrocoagulation process using iron and aluminum electrodes," *Journal of Chemical Engineering & Process Technology*, vol. 2016, 2016.
- [372] Z. A. Sadoon and M. J. M-Ridha, "Removal of reactive dyes by electro coagulation process from aqueous solution," *Journal of Engineering*, vol. 26, pp. 14-28, 2020.
- [373] H. Najafi, E. Pajootan, A. Ebrahimi, and M. Arami, "The potential application of tomato seeds as low-cost industrial waste in the adsorption of organic dye molecules from colored effluents," *Desalination and Water Treatment*, vol. 57, pp. 15026-15036, 2016.
- [374] L. Bellamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules Volume Two Advances in Infrared Group Frequencies, London: Methuen Inc., Chapman and," *Hall*, p. 1007/978, 1980.
- [375] B. C. Smith, *Infrared spectral interpretation: a systematic approach*: CRC press, 2018.
- [376] G. Socrates, "Infrared Characteristic Group Frequencies, John Wiley and Sons Ltd," *New York*, 1980.
- [377] R. Alam, M. Sheob, B. Saeed, S. U. Khan, M. Shirinkar, Z. Frontistis, *et al.*, "Use of electrocoagulation for treatment of pharmaceutical compounds in water/wastewater: A review exploring opportunities and challenges," *Water*, vol. 13, p. 2105, 2021.
- [378] E. Yuksel, M. Eyvaz, and E. Gurbulak, "Electrochemical treatment of colour index reactive orange 84 and textile wastewater by using stainless steel and iron electrodes," *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 32, pp. 60-68, 2013.
- [379] F. Ozyonar, H. Muratcobanoglu, and O. Gokkus, "Taguchi approach for color removal using electrocoagulation with different electrode connection types," *Fresenius Environ Bull*, vol. 26, pp. 7600-7, 2017.
- [380] Y. Demirci, L. C. Pekel, and M. Alpbaz, "Investigation of different electrode connections in electrocoagulation of textile wastewater treatment," *International journal of electrochemical science*, vol. 10, pp. 2685-2693, 2015.