

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème

**Dégradation du paracétamol par oxydation**

**Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Présenté et soutenu publiquement le (13/07/2021) par :

**Soumia CHETITAH**

**Composition du Jury :**

Président :	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP Alger
Promotrice :	Mme. Naima OUAZENE	MCB	UMBB Boumerdès
	Mme. Chainez TCHEKIKEN	MCB	ENP Alger
	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP Alger
Examinatrice :	Mme. Hassiba IRINISLIMANE	MCB	UMBB Boumerdès

ENP 2021



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



المدرسة الوطنية المتعددة التخصصات  
Ecole Nationale Polytechnique

Département de Génie de l'Environnement



Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE)

Mémoire de Projet de Fin d'Etudes

Pour l'obtention du diplôme d'Ingénieur d'Etat en Génie de l'Environnement

Thème

**Dégradation du paracétamol par oxydation**

**Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ )**

Présenté et soutenu publiquement le (13/07/2021) par :

**Soumia CHETITAH**

**Composition du Jury :**

Président :	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP Alger
Promotrice :	Mme. Naima OUAZENE	MCB	UMBB Boumerdès
	Mme. Chainez TCHEKIKEN	MCB	ENP Alger
	Mme. Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP Alger
Examinatrice :	Mme. Hassiba IRINISLIMANE	MCB	UMBB Boumerdès

ENP 2021

## Remercîments

C'est avec un grand plaisir que je finalise ce travail universitaire qui marque l'aboutissement de cinq années d'études supérieures au sein des écoles supérieures et notamment l'École Nationale Polytechnique d'Alger et l'École Nationale Supérieure de l'Hydraulique de Blida.

Tout travail de recherche n'est jamais totalement l'œuvre d'une Seule personne.

A cet effet, je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance et mes vifs remerciements à :

En premier lieu, je remercie **ALLAH** le tout Puissant, Clément et Miséricordieux, de m'avoir donnée le courage et la motivation pour réaliser ce modeste travail. Juste derrière, je remercie infiniment **mes parents**, qui m'ont encouragée et aidée pour arriver à ce stade de formation

Je tiens à remercier tout d'abord mon encadreur, **Professeure BELHANECHÉ Naima**, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire. Son aide, sa disponibilité et ses conseils ont été d'une grande importance dans la réalisation de mon travail. Je lui suis reconnaissante.

Je remercie également mes deux promotrices madame **OUAZENE Naima** et madame **TCHEKIKEN Chahinez**, Merci de m'avoir encadrée pour ce travail, pour vos nombreux conseils, votre disponibilité et votre dynamisme. Je suis tellement contente d'avoir travaillé avec vous.

Je tiens ensuite à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de participer à ma soutenance. Je remercie notamment madame **IRINISLIMANE Hassiba** d'avoir accepté de porter un intérêt à ce travail et de l'examiner malgré son emploi du temps bien rempli. Je remercie monsieur **KERCHICH Yacine** d'avoir accepté de présider le jury de ma soutenance.

Je tiens à remercier également monsieur **BOURDJOUÏ Rida** pour son aide, sa disponibilité, merci de m'avoir accueillie au sein du laboratoire du département HSE-MRI.

À **mes frères** et **sœurs**. Comment aurais-je évolué dans ma vie sans votre irréprochable appui et votre attention à mon égard. Votre culture et votre philosophie de la vie ont créé en moi une grande motivation, et ont fait de moi la personne que je suis aujourd'hui...

## Dédicaces

J'ai l'immense plaisir de dédier ce Modeste travail de fin d'études :

A ma très **chère mère**, qui m'a toujours accompagnée durant les moments les plus pénibles de ma vie, mais hélas qui n'est plus là aujourd'hui pour savourer le goût de ma réussite. A ma défunte maman je dédie ce travail, que **Dieu** bénisse son âme et l'accueille dans son vaste Paradis.

A mon **père** qui a sacrifié sa vie afin de me voir grandir et réussir dans le parcours de l'enseignement. Celui qui a toujours été à mes côtés dans les moments rudes de ma vie.

A mes très chers sœur et frère **Khadidja** et **Mohammed** et A tous les membres de ma **famille** petits et grands. Mille mercis pour votre affection, votre aide et votre soutien qui ont marqué tous les stades de ma vie.

Je vous souhaite un avenir florissant et une vie pleine de bonheur, de santé et de prospérité. Que Dieu vous protège et consolide les liens sacrés qui nous unissent.

A tous mes **amis** avec lesquels j'ai partagé mes moments de joie et de bonheur. Que toute personne m'ayant aidée de près ou de loin, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

## ملخص :

موضوع هذه الدراسة القضاء على الباراسيتامول الذي يعتبر أحد المواد الغير قابلة للتحلل البيولوجي والموجودة بشكل متزايد في الوسط المائي. تم تطبيق طريقة أكسدة فنتون ( $H_2O_2/Fe^{2+}$ ) ، وتمت متابعة فعالية هذا العلاج من خلال تحليل معامل طلب الأكسجين الكيميائي (DCO). تم فحص معاملات الأس الهيدروجيني (pH) والتركيز الأولي للباراسيتامول. تظهر النتائج المحصل عليها أن معدل إزالة DCO يختلف باختلاف التركيز الأولي للباراسيتامول. في الواقع، ينخفض هذا المعدل من 55% إلى 41% على الترتيب لتركيزات 100 و 400 مغال من الباراسيتامول. تعتمد كفاءة الطريقة أيضاً على درجة الحموضة. بعد ساعة واحدة من التفاعل، يتم الحصول على معدلات 55% عند  $pH = 2,6$  مقابل 25% عند  $pH = 10$ . تطبيق النماذج الحركية من الدرجة الأولى والثانية على النتائج التجريبية يوضح أن تفاعل أكسدة فنتون للباراسيتامول يمكن أن يكون ذا ترتيب مختلط. في الواقع، نحصل على معاملات الانحدار للنموذجين  $R^2$  مقارنة ل 1. وهذا يشير إلى وجود آليات تنافسية.

أخيراً، تم تعديل نموذج حركي شبه تجريبي وفقاً للبيانات التجريبية من أجل تحديد الحد الأقصى للمعدل التخلص المتوقع للتفاعل، ويتراوح هذا المعدل من 70 % إلى 56 % للتركيزات الأولية 100 و 400 مغال من الباراسيتامول على الترتيب.

**الكلمات المفتاحية:** أكسدة فينتون، باراسيتامول، إزالة DCO ، النماذج الحركية، النمذجة.

## Abstract:

The elimination of paracetamol, as non-biodegradable substances which is, increasingly present in aqueous media, was the subject of this study. The Fenton oxidation process ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ ) was applied, and the effectiveness of this treatment was monitored by analysis of the COD parameter. The pH and initial concentration of paracetamol were examined. The results obtained show that the rate of removal of COD varies depending on the initial concentration. In fact, this rate drops pass from 55 % to 41 % respectively for concentrations of 100 and 400 mg/L of paracetamol. The efficiency of the process also depends on the pH, we obtain after one hour of reaction elimination rates 55 % at pH 2,6 and 25 % at pH = 10. Application of pseudo first and pseudo second order kinetic models to experimental results shows that the Fenton oxidation reaction of paracetamol could be described as mixed order. In fact, for the two models, we obtain correlation coefficients  $R^2$  close to 1. This suggests the presence of competitive oxidation mechanisms.

Finally, a semi-empirical kinetic model was fitted to the experimental data in order to determine the maximum elimination rate expected from the reaction, this rate goes from 70 % to 56 % respectively for the initial concentrations 100 and 400 mg/L of paracetamol.

**Keywords:** Fenton Oxidation, Paracetamol, COD elimination, Kinetic models, Modeling.

## Résumé :

L'élimination du paracétamol, qui fait partie des substances non biodégradables de plus en plus présentes dans les milieux aqueux, a fait l'objet de cette étude. Le procédé d'oxydation Fenton ( $H_2O_2 / Fe^{2+}$ ) a été appliqué, et l'efficacité de ce traitement a été suivie par l'analyse du paramètre global DCO. Les paramètres pH et concentration initiale en paracétamol ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de la DCO varie en fonction de la concentration initiale. En effet, ce taux passe de 55 % à 41 % respectivement pour des concentrations de 100 et 400 mg/L de paracétamol. L'efficacité du procédé dépend également du pH, on obtient au bout d'une heure de réaction des taux de 55 %, à pH de 2,6 et 25 % à pH = 10. L'application des modèles cinétiques de pseudo premier et pseudo second ordre aux résultats expérimentaux montre que la réaction d'oxydation Fenton du paracétamol pourrait être d'ordre mixte. En effet on obtient pour les deux modèles des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de 1. Ce qui suggère la présence de mécanismes concurrentiels.

Enfin un modèle cinétique semi empirique a été ajusté aux données expérimentales afin de déterminer le taux d'élimination maximal attendu de la réaction, ce taux passe de 70 % à 56 % respectivement pour les concentrations initiales 100 et 400mg/L de paracétamol.

**Mots clés :** Oxydation Fenton, Paracétamol, Elimination de la DCO, Modèles cinétiques, Modélisation.

# Sommaire

---

---

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

**Introduction générale..... 13**

**I. Généralités sur les médicaments..... 16**

I.1. Définitions du médicament..... 16

I.1.1. Définition légale ..... 16

I.1.2. Définition technologique ..... 16

I.2. La pharmacologie ..... 17

I.3. Les différentes formes des médicaments ..... 18

I.4. Dénomination commune internationale (DCI) ..... 19

I.5. Classes thérapeutiques ..... 19

I.5.1. Les anti-inflammatoires ..... 19

I.5.2. Les analgésiques ..... 19

I.5.3. Les antibiotiques ..... 19

I.5.4. Les antihypertenseurs..... 20

I.5.5. Les médicaments antiulcéreux ..... 20

I.5.6. Les antidiabétiques oraux ..... 20

I.5.7. Les composés neurotropes ..... 20

I.5.8. Les produits d'imagerie médicale ..... 20

I.5.9. Les cytostatiques et produits anticancéreux ..... 20

I.6. Consommation des médicaments..... 20

I.7. Le Paracétamol..... 22

**II. Nuisances et traitement des effluents médicamenteux ..... 25**

II.1. Contamination par les produits pharmaceutiques ..... 25

II.1.1. Voies de contamination ..... 25

II.1.2. Niveaux de contamination..... 26

II.2. Toxicité des produits pharmaceutiques ..... 29

II.2.1. Les substances toxiques..... 29

II.2.2. Impact éco toxicologique du paracétamol sur l'environnement ..... 30

II.3. Traitement des eaux contaminées par les médicaments ..... 30

II.3.1. Traitement biologique ..... 30

II.3.2. Procédés physico-chimiques ..... 31

II.3.3. Procédés chimiques ..... 33

# Sommaire

---

---

II.3.4. Procédés physiques .....	34
<b>III. Oxydation avancée .....</b>	<b>36</b>
III.1. Photolyse .....	36
III.2. Ozonation chimique .....	37
III.3. Peroxydation.....	37
III.3.1. Le procédé O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
III.3.2. Le procédé UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	37
III.3.3. Couplage O <sub>3</sub> /UV/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	38
III.4. Photo catalyse .....	38
III.5. Sonolyse.....	38
III.6. Oxydation Fenton .....	38
III.6.1. Mécanisme réactionnel .....	39
III.6.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	41
III.6.3. Avantages et inconvénients de procédé Fenton .....	42
III.7. Généralités sur la cinétique chimique .....	43
III.7.1. Cinétique chimique.....	43
III.7.2. Vitesse de réaction .....	43
III.7.3. Loi de vitesse.....	43
III.7.4. L'ordre de la réaction.....	43
III.7.5. Temps de demi-réaction.....	43
<b>IV. Matériels et méthodes .....</b>	<b>45</b>
IV.1. Matériel utilisé.....	46
IV.2. Présentation de la molécule étudiée.....	48
IV.3. Balayage spectrophotométrique du paracétamol .....	49
IV.4. La courbe d'étalonnage du paracétamol.....	50
IV.5. Titrage de la solution du peroxyde d'hydrogène H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> de laboratoire.....	51
IV.6. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).....	52
<b>V. Résultats et discussion .....</b>	<b>55</b>
V.1. Etude de l'oxydation Fenton du paracétamol .....	55
V.1.1. Influence de la concentration initiale.....	55
V.1.2. Influence du pH de la réaction .....	58
V.1.3. Influence de la vitesse d'agitation.....	60
V.2. Etude cinétique.....	62
V.2.1. Influence de la concentration initiale .....	62
V.2.2. Influence du pH de la réaction .....	66



# Sommaire

---

---

V.3. Modélisation des données expérimentales .....	69
V.3.1. Détermination du taux d'élimination maximal .....	69
V.3.2. Algorithme de Gauss-Newton.....	71
V.4. Influence du sous-produit de dégradation sur l'oxydation du paracétamol .	74
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>76</b>
<b>Bibliographie.....</b>	<b>78</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>83</b>

## Liste des tableaux

---

---

<b>Tableau I.1</b> : Formes, types et exemples des médicaments .....	18
<b>Tableau I.2</b> : Structure chimique du paracétamol .....	23
<b>Tableau II.1</b> : Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde .....	28
<b>Tableau II.2</b> : Concentrations de 4 molécules en entrée et sortie de STEP à Berlin .....	29
<b>Tableau IV.1</b> : Matériel utilisé .....	46
<b>Tableau IV.2</b> : Verrerie utilisée .....	46
<b>Tableau IV.3</b> : Produits chimiques utilisés.....	47
<b>Tableau IV.4</b> : Propriétés du paracétamol étudié .....	48
<b>Tableau IV.5</b> : Concentration de l'eau oxygénée dosée.....	52
<b>Tableau V.1</b> : Condition opératoires : Effet de la concentration initiale .....	55
<b>Tableau V.2</b> : Les résultats expérimentaux obtenus .....	56
<b>Tableau V.3</b> : Evolution de la DCO en fonction du pH.....	58
<b>Tableau V.4</b> : Influence de la vitesse d'agitation.....	61
<b>Tableau V.5</b> : Paramètres cinétiques du modèle pseudo premier ordre.....	64
<b>Tableau V.6</b> : Paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre .....	65
<b>Tableau V.7</b> : Tableau récapitulatif .....	66
<b>Tableau V.8</b> : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre.....	66
<b>Tableau V.9</b> : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo second ordre .....	68
<b>Tableau V.10</b> : Tableau récapitulatif .....	68
<b>Tableau V.11</b> : Taux d'élimination maximal estimé par calcul.....	72
<b>Tableau V.12</b> : Taux d'élimination théorique.....	72

## Liste des figures

---

---

<b>Figure I.1</b> : Les grandes étapes de l'histoire du médicament moderne .....	16
<b>Figure I.2</b> : Le chiffre d'affaires mondial, en milliards de dollars, du marché de l'industrie pharmaceutique .....	21
<b>Figure I.3</b> : Classement des quinze premiers produits pharmaceutiques par ventes internationales en 2018 .....	21
<b>Figure I.4</b> : Paracétamol commercialisé .....	22
<b>Figure II.1</b> : Voies d'entrée des médicaments humains dans l'environnement.....	26
<b>Figure II.2</b> : Traitement des eaux usées par boue activée .....	31
<b>Figure II.3</b> : Les techniques membranaires .....	33
<b>Figure III.1</b> : Différents Procédés d'Oxydation Avancés .....	36
<b>Figure III.2</b> : Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée .....	42
<b>Figure IV.1</b> : Chemin optique à travers l'échantillon à analyser .....	49
<b>Figure IV.2</b> : Balayage spectroscopique du paracétamol à 10 mg/L .....	50
<b>Figure IV.3</b> : Courbe d'étalonnage du paracétamol .....	50
<b>Figure IV.4</b> : Schéma du titrage de l'eau oxygénée .....	52
<b>Figure IV.5</b> : La courbe d'étalonnage de la DCO.....	53
<b>Figure V.1</b> : Influence de la concentration initiale sur l'évolution de la DCO .....	57
<b>Figure V.2</b> : Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de la DCO .....	57
<b>Figure V.3</b> : Évolution du taux d'élimination de la DCO en fonction du pH.....	59
<b>Figure V.4</b> : Taux d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation .....	61
<b>Figure V.5</b> : Modèle cinétique d'ordre 1 .....	64
<b>Figure V.6</b> : Modèle cinétique d'ordre 2 .....	65
<b>Figure V.7</b> : Modèle cinétique d'ordre 1 .....	67
<b>Figure V.8</b> : Modèle cinétique d'ordre 2 .....	67
<b>Figure V.9</b> : Evolution de la DCO en fonction du pH.....	69
<b>Figure V.10</b> : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour $[P]_0 = 100$ mg/L .....	73
<b>Figure V.11</b> : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour $[P]_0 = 200$ mg/L .....	73
<b>Figure V.12</b> : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour $[P]_0 = 400$ mg/L .....	73
<b>Figure V.13</b> : Taux d'élimination du paracétamol et de la DCO .....	74

## Liste des abréviations

---

---

**ADN** : Acide Désoxy ribo Nucléique.

**CAG** : Charbon Actif en Grains.

**CAP** : Charbon Actif en Poudre.

**CIRC** : Centre International de Recherches sur le Cancer

**CNAM** : Conservatoire National des Arts et Métiers (France)

**DBO** : Demande Biologique en Oxygène

**DCI** : Dénomination Commune Internationale

**DCO** : Demande Chimique en Oxygène

**DO** : Densité Optique

**H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>** : Peroxyde d'hydrogène

**IM** : Intramusculaire

**IV** : Intraveineuse

**K** : Constante de la réaction

**L** : Litre

**LSTE** : Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

**max** : Maximum

**mg** : Milligramme

**min** : Minute

**MNU** : Médicaments Non Utilisés

**nm** : Nanomètre

**OH•** : Radical hydroxyle

**OMS** : Organisation Mondiale de la Santé

**ORL** : Oto-Rhino-Laryngologique

**P** : Paracétamol

**pH** : Potentiel d'Hydrogène

**pKa** : Constante de dissociation d'une molécule

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée

## Liste des abréviations

---

---

**POP** : Polluants Organiques Persistants

**R** : Radical alkyle

**RH** : Composé organique

**RPM** : Rotation Par Minute

**STEP** : STation d'EPuration

**T %** : taux d'élimination du paracétamol (%)

**UK** : *United Kingdom* (Royaume-Uni)

**USA** : États-Unis d'Amérique

**UV** : Ultra-Violet

**$\lambda$**  : Longueur d'onde (  
nm)

**$\tau$  %** : taux d'élimination de la DCO



# Introduction



### Introduction générale

Parmi les pollutions importantes et bien répertoriées, en plus des pesticides et autres polluants organiques persistants (POP), les produits pharmaceutiques sont maintenant ciblés [1].

En effet, des concentrations croissantes de composés actifs tels que les analgésiques, les antibiotiques, stéroïdes, hormones, etc. ont été détectées dans plusieurs systèmes d'eau publics dans les pays européens, ainsi qu'aux États-Unis et en Australie [2]. Le paracétamol a été choisi comme polluant typique parce qu'il est l'un des analgésiques et des antipyrétiques le plus courant au monde. Il a été détecté à des concentrations allant jusqu'à  $11,30 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans les usines européennes de traitement des eaux usées, mais aussi dans les eaux naturelles à des concentrations supérieures à  $65,00 \mu\text{g.L}^{-1}$  dans la rivière Tyne, au Royaume-Uni [3]. Il présente des effets néfastes sur la faune et la flore. En effet, des études indiquent que le paracétamol peut devenir un produit toxique lorsque les stations d'épuration utilisent le procédé de javellisation. En effet, sous l'action de l'hypochlorite, le paracétamol se transforme en 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine. Il paraît que la première molécule est toxique sur le plan génétique et mutagène, tandis que la seconde molécule est hépatotoxique [4].

Dans le souci d'éliminer ce composé récalcitrant, un bon nombre des travaux de recherche s'orientent vers la mise en œuvre de procédés de traitements efficaces, il semble que les plus favorables soient les procédés d'oxydation avancée (POA) qui ont reçu un grand intérêt ces dernières années. Le principe commun à ces processus est la génération de radicaux libres hautement réactifs, tel que le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ , permettant l'oxydation des polluants organiques toxiques et persistants jusqu'à la minéralisation totale [1].

Cette étude a pour objet d'apporter une modeste contribution à l'étude cinétique de la réaction d'oxydation Fenton du paracétamol. Pour ce faire, ce travail a été organisé en deux parties :

La première partie est une synthèse bibliographique comportant trois chapitres.

Le premier chapitre traite des généralités sur les médicaments : définitions, classes thérapeutiques et présentation de la molécule étudiée. Le deuxième chapitre représente les nuisances des effluents médicamenteux ainsi que les moyens de traitement et le troisième chapitre aborde le thème des Procédés d'Oxydation Avancée (POA).

## Introduction

---

---

La partie expérimentale, réalisée au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger, fait l'objet de la seconde partie de ce travail. Elle comporte deux chapitres : le quatrième chapitre qui présente le matériel et les méthodes utilisées dans cette étude, et le cinquième chapitre qui expose les résultats expérimentaux et les interprétations.

Enfin, ce travail est bouclé par une conclusion qui rapporte l'essentiel des résultats obtenus, ainsi que les perspectives envisagées.





# **CHAPITRE I :**

## **Généralités sur les médicaments**



## I. Généralités sur les médicaments

A l'origine la thérapeutique est une utilisation empirique instinctive de plantes, de parties animales, de minéraux. L'évolution de la thérapeutique est passée par de grandes périodes chronologiques de l'antiquité jusqu'aux temps modernes.

Les grandes étapes de l'histoire du médicament moderne sont illustrées sur la Figure I.1.

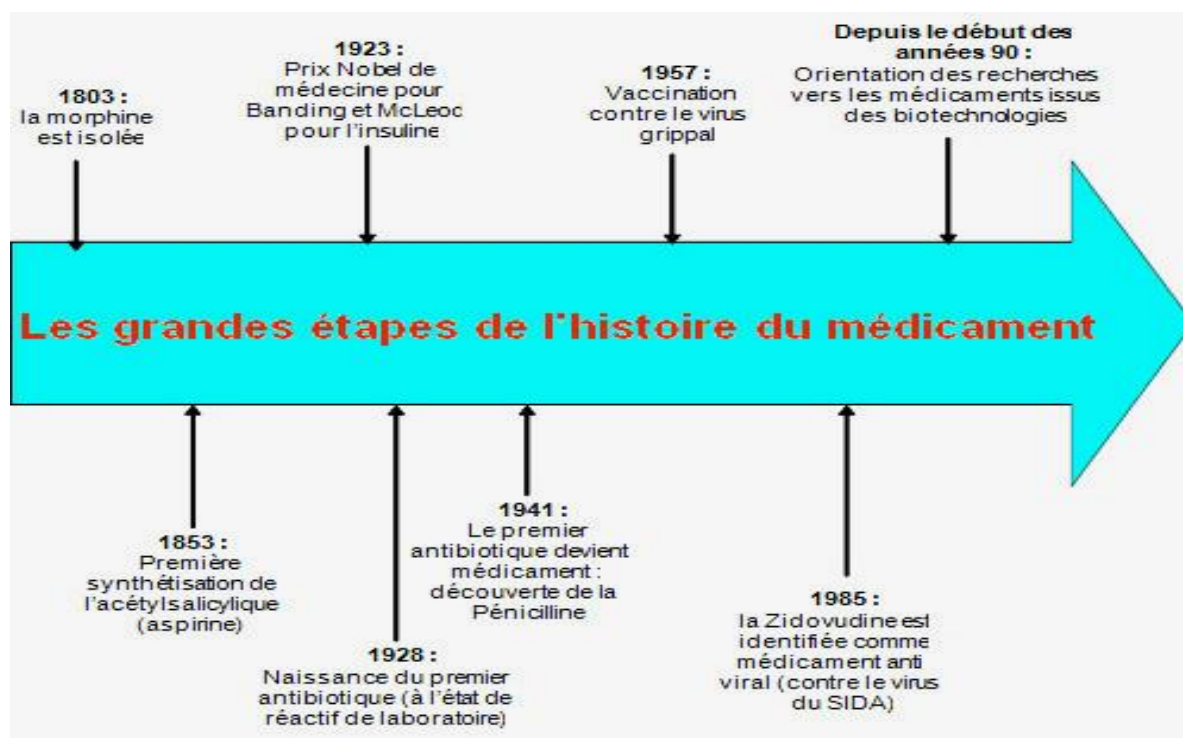


Figure I.1 : Les grandes étapes de l'histoire du médicament moderne [5]

### I.1. Définitions du médicament

#### I.1.1. Définition légale

On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que tout produit pouvant être administré à l'homme ou à l'animal, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions organiques [6].

#### I.1.2. Définition technologique

Le médicament est rarement une substance seule. Il s'agit généralement d'un produit multi-composant, plus ou moins complexe [7]. La définition technologique intègre deux principales notions :

## I.1.2.1. Les composants ou matières premières

### ▪ Le principe actif :

Qui est l'élément porteur de la capacité de traitement ou de prévention recherchée. « Le principe actif est une substance d'origine chimique ou d'origine naturelle, caractérisée par un mécanisme d'action précis dans l'organisme » [8].

### ▪ Les excipients / adjuvants / véhicules

Ce sont des substances non actives pharmacologiquement dont les rôles sont multiples dans le médicament [7].

Ce sont toutes les substances présentes dans le médicament à l'exclusion des principes actifs. Ils sont donc proportionnellement majoritaires dans le produit fini. Ils permettent la mise en forme du médicament, mais aussi la modulation de ses propriétés pharmacocinétiques [9].

Ces éléments sont inertes mais néanmoins essentiels, car ils rendent possible l'utilisation du médicament et facilitent la fabrication. On trouve comme excipient :

- Des liants ou émulsifiants ;
- Des colorants ;
- Des édulcorants et aromatisants goût et acceptabilité ;
- Des conservateurs [10].

## I.1.2.2. L'aspect physique

### La forme galénique / forme pharmaceutique

Les formes galéniques sont généralement regroupées sous trois principales présentations physiques [7] :

- Les solides ;
- Les liquides ;
- Les semi-solides.

## I.2. La pharmacologie

La pharmacologie est la science qui étudie les médicaments. Son étude est capitale en médecine puisque les médicaments constituent l'arme principale dont disposent les médecins pour guérir ou soulager les malades. La « révolution pharmacologique » est le principal responsable, direct ou indirect (en permettant les progrès de la chirurgie ou de l'hygiène), du recul de la morbidité et de l'allongement de la durée de la longévité au cours du XXe siècle [11].

### I.3. Les différentes formes des médicaments

Malgré l'existence de milliers de médicaments, ces derniers peuvent être classés selon leurs formes. Le Tableau I.1 donne les différentes formes de médicaments.

Tableau I.1 : Formes, types et exemples des médicaments [5]

Les formes	Les types	Les exemples
Les formes solides	- Poudre libre	- Sachets, gélules, capsules.
	- Poudre agglomérée	- Granules, tablettes, pâtes, pastilles, comprimés Souvent en dose unitaire permettant une meilleure conservation.
Les formes liquides	- Sirops, solutions, suspensions	- Souvent multi dose, et adaptée aux enfants (capacité de déglutition, <6 ans).
	- Formes injectables	- Solutions IM, IV, SC. - Suspensions IM, SC. - Emulsions IV. - Formes à libération prolongée IM ou SC.
Formes solides ou sèches	- Les comprimés	- Enrobés (dragées) ou non. - Effervescents.
	- Les gélules gastro résistantes (enveloppe ou contenu enrobés).	- Formées de 2 demi-capsules à base de gélatine, emboîtées et contenant un mélange de poudre sèche.
Formes transmuqueuses	- Sublinguales - ORL - Oculaires - Pulmonaires - Rectales - Vaginales	- Actiq. - Bains de bouche. - Collyres. - Aérosols, sprays, inhalateurs... - Suppositoires. - Comprimés gynécologiques.

## I.4. Dénomination commune internationale (DCI)

Les Dénominations Communes Internationales (DCI) sont des noms individuels pour les substances pharmaceutiques.

En 1950, l'OMS a mis en place le Programme des DCI pour procurer un langage commun à tous à travers le monde afin de travailler ensemble pour une utilisation sûre et efficace des médicaments. Le principal objectif de ce programme est de définir un nom unique et acceptable par tous pour chaque substance pharmaceutique

En effet, une substance pharmaceutique peut être identifiée de différentes manières :

- Par ses noms de marque (par exemple, Algifor®, Advil®, etc.) ;
- Par son nom chimique : acide 2-(4-isobutylphényl propanoïque) ;
- Par sa DCI : ibuprofène [12].

Cependant, la DCI désigne le principe actif responsable de l'effet thérapeutique qui est contenu dans un médicament. C'est le nom international créé par l'OMS.

## I.5. Classes thérapeutiques

Les médicaments peuvent être classés en plusieurs groupes selon leur effet thérapeutique. Ci-dessous sont données quelques classes thérapeutiques.

### I.5.1. Les anti-inflammatoires

Un anti-inflammatoire permet de diminuer le processus inflammatoire, d'en atténuer ou d'en supprimer les manifestations cliniques mais non d'en traiter la cause initiale.

- Acide Acétylsalicylique ;
- Ibuprofène [13].

### I.5.2. Les analgésiques

Ce sont des médicaments qui suppriment ou diminuent la douleur. Ils sont le plus souvent indiqués pour les maux de tête, les douleurs dentaires et les états fébriles [6]. Les analgésiques les plus courants sont l'aspirine et le paracétamol.

### I.5.3. Les antibiotiques

Ce sont des médicaments qui détruisent les microbes, bactéries, champignons... chaque antibiotique a son spectre d'action [13].

## I.5.4. Les antihypertenseurs

Ce sont des médicaments qui servent à baisser la tension.

## I.5.5. Les médicaments antiulcéreux

Comme leur nom l'indique, les antiulcéreux sont des médicaments utilisés dans le traitement de l'ulcère. Ils ont pour but de lutter contre la douleur due à une acidité gastrique ou de cicatriser les lésions, si elles sont déjà induites par sécrétion acide [14].

## I.5.6. Les antidiabétiques oraux

Les médicaments anti-hyperglycémiques oraux sont l'un des fondamentaux du traitement du diabète sucré de type 2. Les antidiabétiques oraux peuvent

- Augmenter la sécrétion pancréatique d'insuline (sécrétagogues)
- Sensibiliser les tissus périphériques à l'insuline (sensibilisants) [15].

## I.5.7. Les composés neurotropes

Ce sont des substances chimiques qui assurent la transmission de l'influx nerveux (c'est-à-dire de l'information) au niveau des synapses [11].

## I.5.8. Les produits d'imagerie médicale

Les opacifiants aux rayons X sont utilisés à des fins diagnostiques pour leurs propriétés de contraste radiographique. Ils ne sont pas métabolisés par l'organisme et sont très persistants dans l'environnement [16].

## I.5.9. Les cytostatiques et produits anticancéreux

Les chimiothérapies sont effectuées à l'aide de molécules ayant des propriétés toxiques pour les cellules et dont un grand nombre est classé par le centre international de recherches sur le cancer (CIRC) en cancérogènes pour l'homme.

## I.6. Consommation des médicaments

Le chiffre d'affaires mondial, en milliards de dollars, du marché de l'industrie pharmaceutique est représenté sur la Figure I.2 entre les années 2001 et 2017 [17].

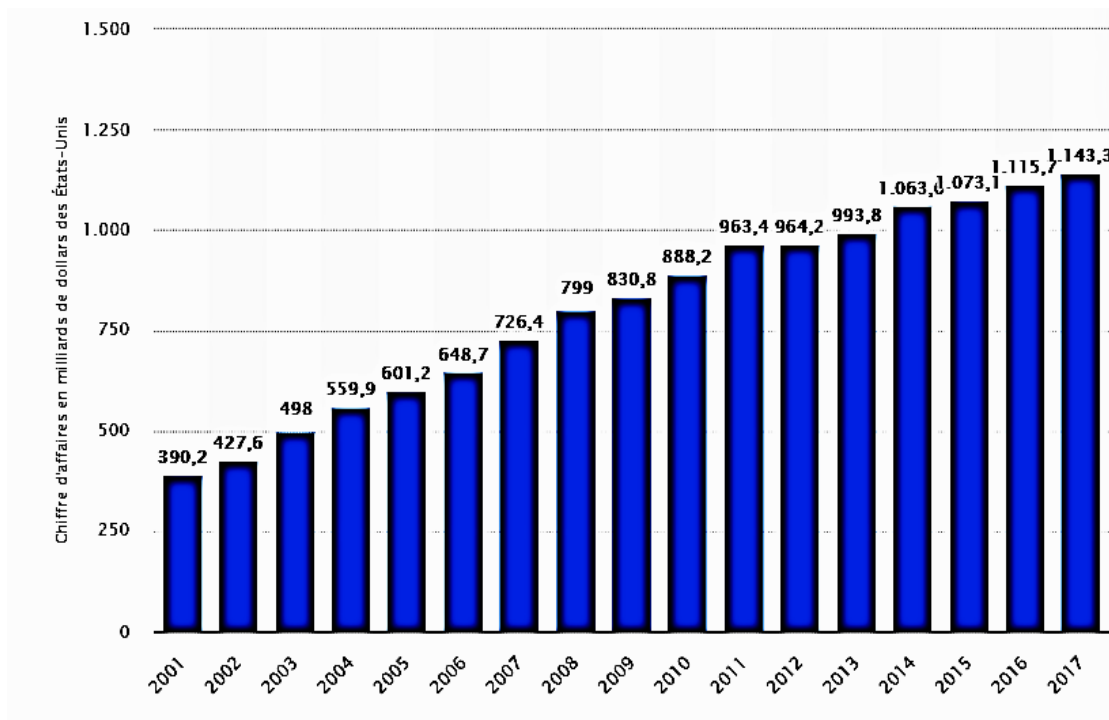


Figure I.2 : Le chiffre d'affaires mondial, en milliards de dollars, du marché de l'industrie pharmaceutique

Sur la Figure I.3 est donné le Classement des quinze premiers produits pharmaceutiques par ventes internationales en 2018 (en millions de dollars) [17].

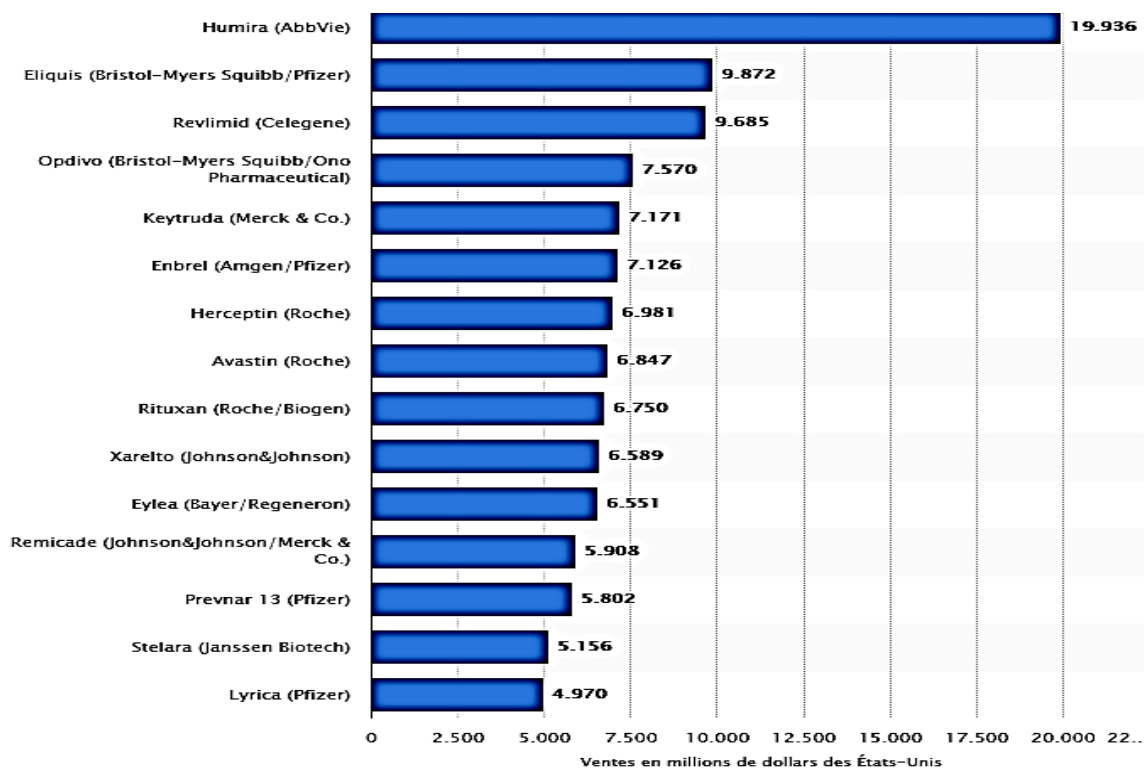


Figure I.3 : Classement des quinze premiers produits pharmaceutiques par ventes internationales en 2018

## I.7. Le Paracétamol

Le paracétamol est l'un des médicaments les plus vendus au monde à la fois pour son effet antalgique mais aussi pour son effet antipyrétique, En France (d'après la CNAM) il appartient à la famille de médicaments la plus prescrite. Il est également en tête de classement des médicaments les plus remboursés [18].

Le Paracétamol est un médicament utilisé contre la douleur, il fait partie de la classe des antalgiques antipyrétiques non salicylés. Il possède des propriétés analgésiques, antipyrétiques et même antioxydant [18].

Il est indiqué dans le traitement symptomatique de la fièvre et des douleurs d'intensité faible à modérée. Contrairement à l'acide acétylsalicylique ou l'ibuprofène, le Paracétamol ne possède pas de propriétés antiinflammatoires.

Le paracétamol est retrouvé en vente sous les noms commerciaux tels que : Doliprane, Panadol, Paralgan, Efferalgan.

La Figure I.4 présente le paracétamol trouvé sur le marché.



Figure I.4 : Paracétamol commercialisé

Le Paracétamol peut être pris de différentes voies et acheté sous différentes formes.

Les formes communes :

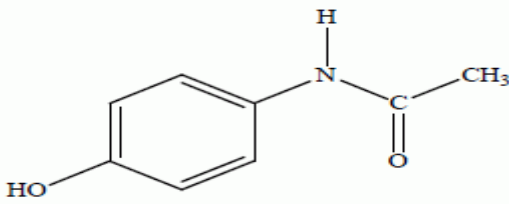
- Comprimés durs (500 mg) ;
- Comprimés dispersibles pétillants (500 mg) ;
- Solutions buvables pédiatriques (1 à 20 mg / 5 cm<sup>3</sup>) ;
- Suspensions orales (250 mg / cm<sup>3</sup>) ;
- Suppositoires (125 mg).

Il est également vendu sous forme de comprimés en mélange avec d'autres ingrédients actifs tels que la codéine et la caféine [19].



Le Tableau I.2 présente la structure chimique du paracétamol

Tableau I.2 : Structure chimique du paracétamol [17]

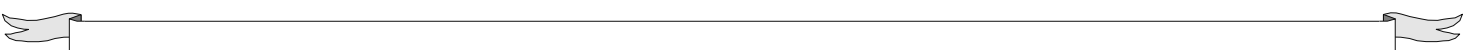
<b>Formule brute</b>	$C_8H_9NO_2$
<b>Nom chimique</b>	N-acétyl-p-aminophénol
<b>Formule développée</b> La molécule est composée d'un cycle benzénique, d'un groupement hydroxyle et d'un groupement amide.	
<b>Dénomination</b>	Acetaminophen, Para-acétaminophénol, Hydroxy-4-acétanilide
<b>DCI</b>	Paracétamol

Le mécanisme d'action complet du paracétamol reste encore inconnu car beaucoup d'hypothèses ont été soulevées et restent controversées. Son mécanisme d'action est donc hypothétique. Le paracétamol est utilisé depuis de nombreuses années pour son activité thérapeutique [18].



# **CHAPITRE II :**

## **Nuisances et traitement des effluents médicamenteux**



## II. Nuisances et traitement des effluents médicamenteux

### II.1. Contamination par les produits pharmaceutiques

#### II.1.1. Voies de contamination

On retrouve dans l'environnement, et plus précisément dans les milieux aquatiques, des concentrations très faibles de résidus provenant de médicaments destinés à la consommation humaine ou animale.

Il y a plusieurs voies possibles de contamination de l'environnement :

- Les rejets et les pertes lors des procédés industriels de fabrication des substances (source mineure) ;
- Les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les réseaux d'assainissement (source non négligeable et avec possibilité de contrôle à la source) ;
- Les rejets par excrétion suite à l'utilisation par le patient (source principale de contamination du milieu).

Après absorption par l'organisme, les médicaments peuvent être excrétés, inchangés ou métabolisés. Les résidus des médicaments sont ensuite traités dans les stations d'épuration. Ces composés peuvent être dégradés ou adsorbés dans les boues [20].

Il y a une variation considérable de l'efficacité des stations sur les substances pharmaceutiques selon le procédé d'épuration et la molécule concernée :

- Proche de 100% sur les pénicillines pour une boue activée ou un lagunage ;
- Moins de 50% sur l'ibuprofène ou la carbamazépine [20].

La Figure II.1 représente les différentes voies d'entrées des médicaments humains dans l'environnement [21].

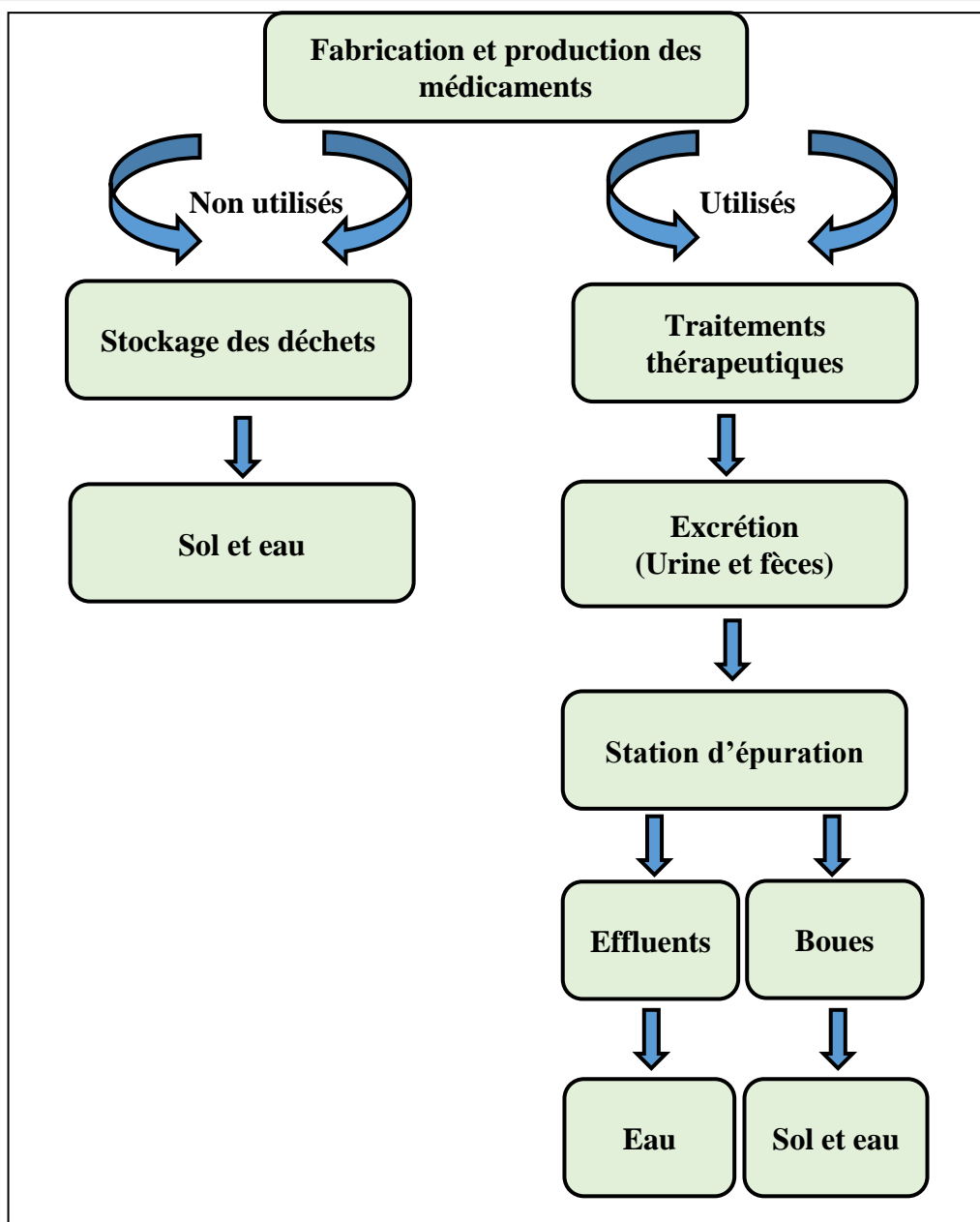


Figure II.1 : Voies d'entrée des médicaments humains dans l'environnement

## II.1.2. Niveaux de contamination

La contamination par les produits pharmaceutiques a touché différents stades environnementaux tels que l'atmosphère, le sol et le milieu aquatique.

### II.1.2.1. Contamination de l'atmosphère

#### ▪ Contamination directe

Le rejet de médicaments dans l'atmosphère concerne un nombre limité de molécules, en particulier des anesthésiques volatils de type fluothane ainsi que des médicaments comme l'eucalyptol qui sont éliminés par voie pulmonaire. Il a été démontré que l'hydrofluoroalcane, utilisé dans le traitement de l'asthme, s'oxyde dans l'atmosphère pour donner de l'acide

trifluoroacétique, un produit hautement persistant et toxique qui peut être impliqué dans les mécanismes de l'effet de serre, bien que cette source soit relativement petite [20].

#### ▪ **Contamination lors de l'incinération**

Dans l'évaluation environnementale, les produits formés lors de l'incinération de médicaments non utilisés doivent également être considérés. Étant donné que ces MNU et déchets médicaux hospitaliers sont incinérés dans des installations répondant aux normes environnementales les plus strictes.

Dans une étude expérimentale, en four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments anticancéreux avec des déchets de soin à 850 °C pour un temps de séjour des gaz de 2,2 secondes, a été menée pour étudier la dégradation des médicaments. Dans ces conditions, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits restants ne dépasse jamais 1,19 %. L'augmentation du débit d'air à 6 L/mn ou 7,36 L/mn permet de détruire la quasi-totalité des principes actifs sans générer de composés de dégradation intermédiaires dans les effluents gazeux [20].

#### **II.1.2.2. La contamination des sols**

Les sols peuvent être contaminés :

- Par du fourrage ;
- Par des déjections d'animaux traités avec des médicaments vétérinaires directement dans la prairie ;
- Par dispersion dans les champs de boues des stations d'épuration.

Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des matières dont les animaux se débarrassent, ces débris peuvent entraîner le transport de certaines de ces matières vers les eaux souterraines ou les eaux de surface. Enfin, les résidus de médicaments peuvent affecter les composants écologiques du sol, en particulier la microflore [20].

#### **II.1.2.3. Contamination des milieux aquatiques**

Les résidus de médicaments sont détectés dans tous les milieux aquatiques. La présence de molécules dépend de leurs propriétés physico-chimiques en particulier, notamment de leur hydrosolubilité, et de leur stabilité [22].

#### ▪ **Eaux de surface**

Les eaux de surface constituent un grand réceptacle des effluents rejetés par les stations d'épuration des eaux usées. Par conséquent, elles reçoivent des résidus de médicaments qui

n'ont pas été éliminés par les opérations de désinfection. En raison de l'effet de dilution dans ces milieux, les concentrations présentes dans les eaux de surface sont toujours inférieures à celles des eaux usées [22].

### ▪ Eaux souterraines

Une étude allemande menée en 2011 sur 105 échantillons d'eau souterraine a révélé la présence de molécules médicamenteuses dans 39 des 105 échantillons à des concentrations de l'ordre du ng/L. Les molécules retrouvées sont, par exemple, des anti-inflammatoires (diclofénac), des antibiotiques, produits de contrastes iodés, ... [22].

### ▪ Eaux destinées à la consommation humaine

L'eau destinée à la consommation humaine, connue sous le nom d'eau potable, est obtenue en traitant de l'eau brute, représentée par les eaux souterraines et de surface, en portions variables. Malgré des méthodes de désinfection sophistiquées, des études ont montré la présence des particules médicamenteuses dans l'eau du robinet.

En effet, des scientifiques ont étudié la contamination des eaux de boisson à travers le monde et ont obtenu les concentrations maximales en résidus médicamenteux de classes thérapeutiques différentes, présentées dans le Tableau II.1.

**Tableau II.1 : Revue des contaminations maximales des eaux potables à travers le monde [22]**

Molécule	Classe thérapeutique	Concentration Maximale (ng/L)	Pays concerné
Bezafibrate	Hypolipémiant	27	Allemagne
Bléomycine	Anti-cancéreux	13	UK
Acide clofibrrique	Hypolipémiant	270	Allemagne
Carbamazépine	Anti-épileptique	258	USA
Phénazone	Anti-inflammatoire	400	Allemagne
Propyphénazone	Anti-inflammatoire	120	Allemagne

### ▪ Eaux résiduaires

On désigne par les eaux résiduaires les eaux usées d'origine urbaine, amenées par le réseau aux stations d'épuration. Ces eaux usées sont fortement chargées en substances médicamenteuses en raison de la forte consommation des médicaments par la population.

De même, une étude réalisée dans différentes STEP à Berlin a mis en évidence des concentrations élevées en polluants médicamenteux, que ce soit dans les affluents ou les effluents, voir Tableau II.2.

**Tableau II.2 : Concentrations de 4 molécules en entrée et sortie de STEP à Berlin [22]**

Molécule	Classe thérapeutique	Concentration Affluents (µg/L)	Concentration effluents (µg/L)
Acide clofibrrique	Hypolipémiant	0,95	0,73
Carbamazépine	Anti-épileptique	3,80	0,5
Diclofénac	Anti-inflammatoire	7,10	4,70
Caféine	Stimulant / psychotrope	640	3

### ▪ Eaux marines

Les eaux marines contiennent également des résidus médicamenteux comme l'ont montré les recherches dans la mer du Nord où des concentrations de 1 à 2 ng/L d'acide clofibrrique (hypolipémiant) sont retrouvées, soit 48 à 96 tonnes de rejets annuels. Selon les études, la Mer du Nord s'enrichirait chaque année de 50 à 100 tonnes d'hypolipémiants [22].

## II.2. Toxicité des produits pharmaceutiques

La toxicité est définie comme la capacité d'une substance à produire des effets nocifs chez un organisme vivant. Ces effets indésirables sont associés généralement à la dose, à la méthode d'absorption et même à la durée d'absorption de cette source ou de contact avec la pollution [23].

### II.2.1. Les substances toxiques

Compte tenu des risques toxicologiques des composés pharmaceutiques, une attention particulière doit être portée aux :

- **Agents cytostatiques, quelques antibiotiques et médicaments immunosuppresseurs** : à cause de leurs propriétés embryo-toxiques, cancérigènes et mutagènes.
- **Antibiotiques et désinfectants** : parce que ces groupes sont très toxiques pour les bactéries et d'autres micro-organismes présents dans l'environnement, mais aussi parce qu'ils peuvent contribuer, dans l'environnement, à accroître la résistance aux agents pathogènes mutants.
- **Hormones** : elles peuvent avoir un grand impact sur les hommes et les animaux en perturbant leurs fonctions hormonales, même en faible concentration.

Selon des études menés sur l'éco toxicologie les antidépresseurs et les antinéoplasiques (médicaments altérant l'ADN utilisés dans le traitement des cancers) ont les effets les plus catastrophiques sur l'environnement [24].

### II.2.2. Impact éco toxicologique du paracétamol sur l'environnement

Des études indiquent que le paracétamol peut devenir un produit toxique lorsque les stations d'épuration utilisent le procédé de javellisation. En effet le paracétamol, sous l'action de l'hypochlorite, se transformera en 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine. Il paraît que la première molécule est toxique sur le plan génétique et mutagène, tandis que la seconde molécule est hépatotoxique [4].

D'autre part, pour de faibles concentrations de moins de quelques ng/L, le paracétamol peut perturber les biomarqueurs tels que le système endocrinien (baisse/augmentation de la fertilité, troubles du métabolisme) chez les organismes aquatiques [4].

## II.3. Traitement des eaux contaminées par les médicaments

### II.3.1. Traitement biologique

Le traitement biologique des eaux usées est le procédé qui permet la dégradation des polluants grâce à l'action de micro-organismes. Ce processus existe spontanément dans les milieux naturels tels que les eaux superficielles suffisamment aérées. Une multitude d'organismes est associée à cette dégradation selon différents cycles de transformation. Parmi ces organismes, on trouve généralement des bactéries, des algues, des champignons et des protozoaires. Cette microflore, extrêmement riche, peut s'adapter à divers types de polluants qu'elle consomme sous forme de nourriture (substrats).



Il est ainsi possible d'utiliser systématiquement cette microflore dans un processus contrôlé pour réaliser l'épuration des eaux résiduaires.

Ce traitement est généralement mis en œuvre dans un bassin à boues activées qui est un réacteur biologique, alimenté en continu et aéré. L'aération peut être apportée en surface par une turbine, ou au fond par des opérations de distribution de bulles d'air alimentées par un compresseur d'air. Les besoins quotidiens en oxygène sont liés à la charge organique quotidienne et au mode de sa décomposition, ainsi qu'à la quantité d'azote à décomposer (voir Figure II.2) [25].

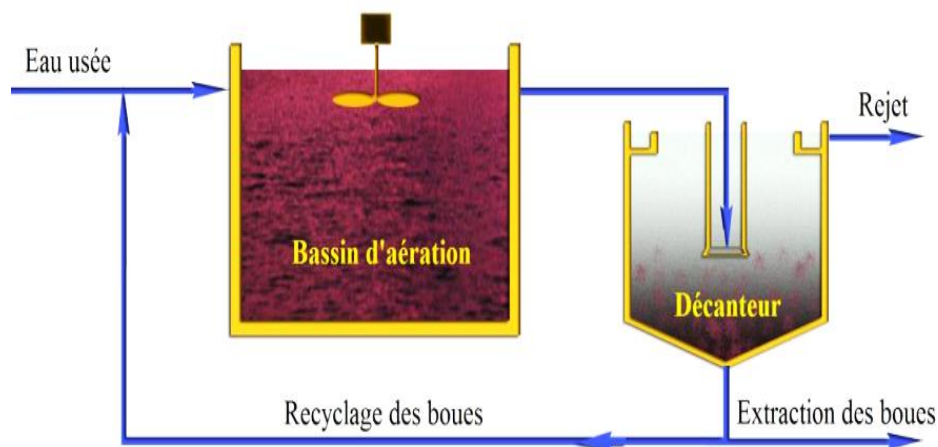


Figure II.2 : Traitement des eaux usées par boue activée [25]

La biodégradation est plus efficace pour les eaux usées dont le rapport DCO/DBO<sub>5</sub> < 2, et elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 [26].

### II.3.2. Procédés physico-chimiques

Pour les procédés physico-chimiques traditionnels tels que la coagulation/floculation, les processus de précipitation s'avèrent largement inefficaces pour éliminer les polluants pharmaceutiques. Cependant, les procédés membranaires sont plus efficaces pour ce type de molécules [27].

#### II.3.2.1. Adsorption sur charbon actif

Le traitement par charbon actif peut retenir presque tous les polluants organiques. Toutefois, la capacité d'élimination est limitée par le temps de contact, la compétition avec la matière organique naturelle et le type de charbon actif.

Le charbon activé en poudre (CAP), comme dans les grains (CAG), a montré un potentiel significatif d'élimination de ces composés organiques à de faibles concentrations [27].

### II.3.2.2. Les procédés membranaires

La séparation membranaire est basée sur l'effet de la rétention des micropolluants en utilisant des membranes spécifiques pour chaque type de filtration, telles que la micro et la nanofiltration et l'osmose inverse. La taille des pores des membranes est l'une des propriétés qui distingue chaque procédé membranaire.

- **Osmose inverse :**

L'osmose inverse utilise des membranes denses qui laissent passer l'eau et arrêtent tous les sels. Son principe : l'osmose est un phénomène qui vise à équilibrer naturellement la concentration en soluté des deux côtés de la membrane semi-perméable qui laissera passer le solvant uniquement pour équilibrer la concentration. La différence de concentration crée une pression, dite pression osmotique. Pour faire l'objet de la séparation membranaire, il faut appliquer une contrepression supérieure à la pression osmotique au niveau de la solution hypertonique pour inverser le passage du solvant, d'où on aura deux compartiments un moins concentré (permeat) et un autre plus concentré (rétentat) [27].

- **Nano filtration :**

Elle permet la séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre : d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 250 g/mol ne sont pas retenus par ce type de membrane. Les sels ionisés multivalents ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g/mol sont, en revanche, fortement retenus [28].

- **Ultrafiltration :**

L'ultrafiltration utilise des membranes à pores fins avec des diamètres poreux allant de 1 à 100 nm. Ces membranes permettent aux petites molécules (eau et sels) de traverser et d'arrêter les molécules ayant une masse molaire élevée (polymères, protéines et granules), et pour cette raison cette technique est utilisée pour éliminer les gros matériaux trouvés dans les effluents ou dans l'eau à usage domestique, industriel ou médical [28].

- **Microfiltration :**

La microfiltration est un procédé de séparation liquide-solide qui utilise des membranes dont la taille des pores varie entre 0,1 à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Ainsi, il permet la rétention des particules en suspension, des bactéries, des colloïdes et de certains ions après fixation de ces derniers sur des particules plus grosses obtenues par complexation, précipitation ou floculation [28].

Les différentes techniques membranaires sont présentées sur la Figure II.3.

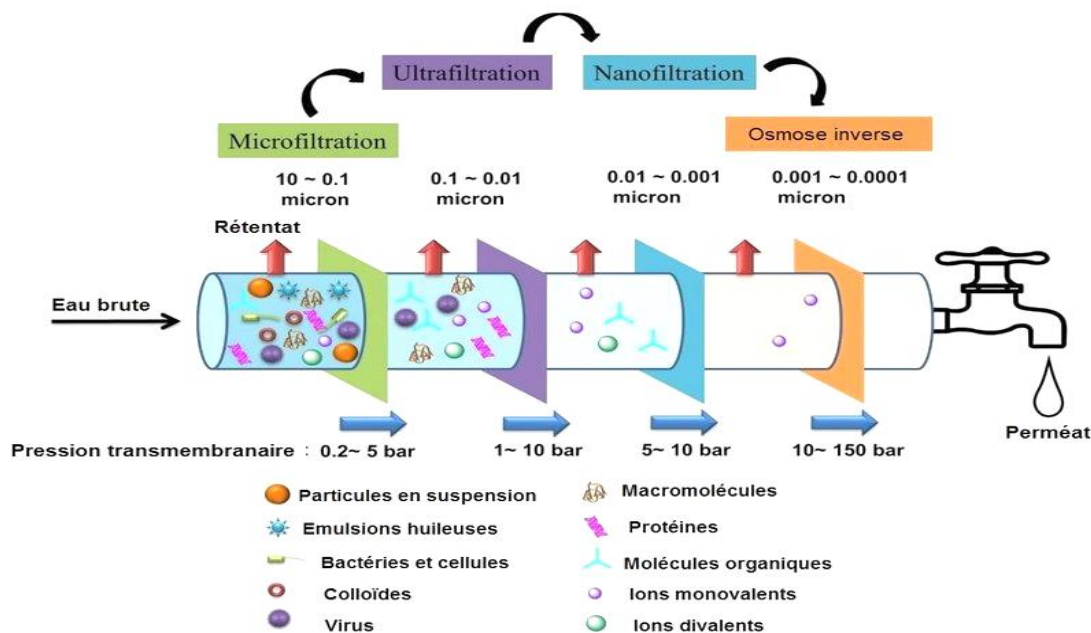


Figure II.3 : Les techniques membranaires [29]

### II.3.3. Procédés chimiques

Les processus d'oxydation sont efficaces pour réduire les concentrations de nombreux types de micropolluants, mais l'efficacité de l'élimination dépend de la structure de la substance contaminée et de la dose de l'oxydant.

#### II.3.3.1. Oxydation classique

L'objectif des procédés d'oxydation classique est de changer l'état des polluants toxiques résistants à la biodégradation, soit pour les rendre non solubles et les éliminer par dépôt, soit pour les transformer en nouveaux produits moins toxiques et parfois non toxiques et solubles [30].

La chloration constitue la plus grande voie d'oxydation classique. Elle est surtout appliquée à la désinfection, étape commune à tous les traitements de l'eau. Le chlore agit sur les métaux, les matières organiques et les bactéries [31].

#### II.3.3.2. Procédés d'Oxydation Avancée (PAO)

Les POA sont des processus physico-chimiques qui ont pour but de modifier la structure des espèces chimiques. Ils adoptent plusieurs approches différentes : chimiques, photochimiques, photocatalytique et électrochimiques directes et indirectes caractérisées par la génération in situ du radical hydroxyle ( $\text{OH}^\bullet$ ). Ce dernier réagit fortement avec toutes les

substances organiques par abstraction d'atome d'hydrogène et par addition électrophile sur des liaisons non-saturées. Il est capable de réagir avec les polluants organiques persistants (POP) pour donner des dérivés déshydrogénés ou hydroxylés qui peuvent à leur tour subir une minéralisation globale [32].

#### II.3.4. Procédés physiques

Quand on parle des procédés de traitement physique des eaux usées, on désigne particulièrement l'incinération, qui est un procédé largement utilisé pour les eaux fortement chargées et qui présentent une DCO supérieure à 200 g O<sub>2</sub>/L. En plus du coût de combustion, l'un des inconvénients de ce processus est le rejet de gaz associé. Il est nécessaire donc de capter les éléments volatils résultant des réactions de combustion [30].

Parmi les principaux procédés utilisés en traitement des effluents pharmaceutiques : l'ozonation, l'oxydation avancée, le charbon actif, la nanofiltration et l'osmose inverse, permettent d'obtenir des taux d'élimination des substances médicales intéressants.



# **CHAPITRE III :**

## **Oxydation avancée**



### III. Oxydation avancée

Le principe commun des POA est de générer directement dans le milieu (in situ) des espèces radicalaires hautement réactives, tel que le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ , le plus réactif [33].

L'obtention de ces radicaux peut se faire à l'aide de différents couples de composés :  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe(II)}$  [33].

Ce processus conduit à l'élimination d'un grand nombre de substances dont les micropolluants. Néanmoins, l'application de ce procédé pour traiter des grands volumes n'est pas un choix judicieux car il consomme beaucoup de réactifs et d'énergie en comparant à d'autres procédés classiques.

Les POA peuvent être classés selon le mode de génération du radical  $\text{OH}^\bullet$ , tel qu'illustré sur la Figure III.1.

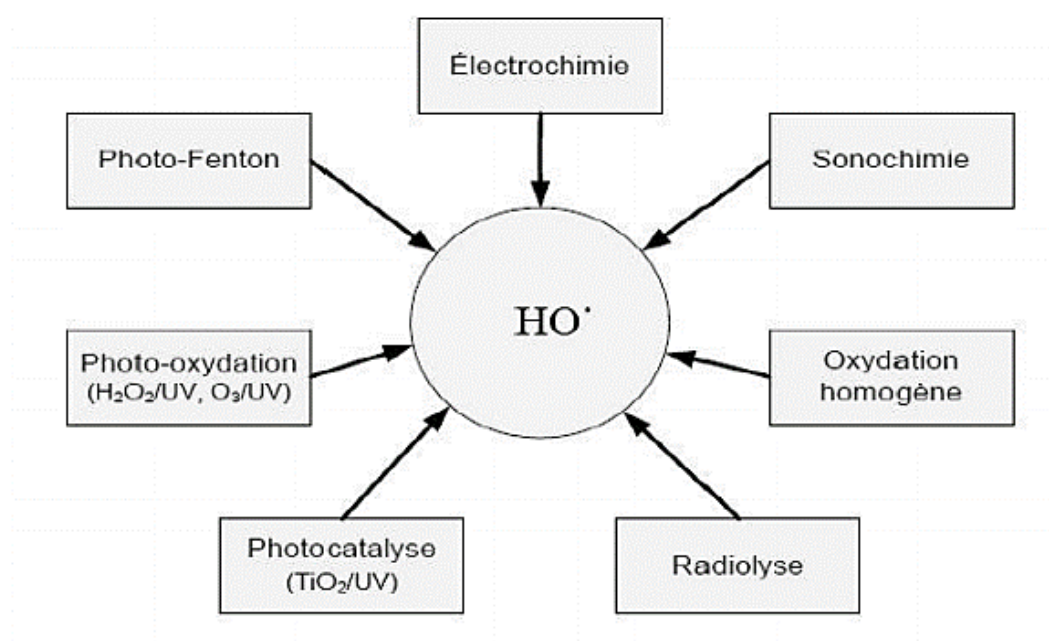


Figure III.1 : Différents Procédés d'Oxydation Avancée [34]

#### III.1. Photolyse

Ce procédé permet de désinfecter l'eau et d'augmenter la capacité d'oxydation des composés organiques. Dans un POA, la photolyse des agents oxydants comme l' $\text{O}_3$  ou le  $\text{H}_2\text{O}_2$  permet la création des radicaux  $\text{OH}^\bullet$ . La longueur d'onde généralement utilisée est de 254 nm. À ce stade, l'absorption est maximale. Pour que les rayons UV soient efficaces, ils doivent traverser l'eau à traiter. Cette réaction a lieu en milieu basique [35].

## III.2. Ozonation chimique

Le traitement à l'ozone est un traitement chimique qui implique l'injection gazeuse d'ozone dans l'eau. Une fois dissous, l'ozone agit comme un puissant oxydant et interagit avec un certain nombre de polluants organiques fins. Des expériences à grande échelle ont montré qu'une dose de 3 à 5 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup> d'eau élimine plus de 80 % des micropolluants et limite ainsi leur toxicité environnementale [22].

Il existe deux types d'oxydation par l'ozone. La réaction directe correspond à l'action de l'O<sub>3</sub> sur les contaminants. La réaction indirecte est l'action des radicaux OH• créés lors de la décomposition de l'O<sub>3</sub> [35].

## III.3. Peroxydation

Le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est un oxydant puissant, son utilisation est avantageée par sa simplicité, sa solubilité totale dans l'eau et son faible coût d'achat. Lorsqu'il est utilisé dans un POA, la formation de radicaux OH• devient la réaction prédominante, ces radicaux sont la base de l'élimination de la pollution [35].

### III.3.1. Le procédé O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le procédé O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est actuellement utilisé en industrie. La décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et la formation de OH• sont à leur maximum à pH = 11,5 [35].

L'ozone cible spécifiquement les polluants avec des liaisons doubles ou des groupements aromatiques dans lesquels les liaisons simples ne sont pas affectées [35].

L'équation (III.1) décrit la réaction d'initiation du procédé O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



### III.3.2. Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est également plus utile dans le milieu basique. Et à des niveaux de pH supérieurs à 10, l'absorption UV est plus élevée, et donc la formation de radicaux OH• est accélérée. La longueur d'onde de 254 nm est la plus utile pour créer un radical OH• [35].

L'équation (III.2) décrit la réaction d'initiation du procédé UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.



### III.3.3. Couplage O<sub>3</sub>/UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Le couplage O<sub>3</sub>/UV/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est considéré comme l'un des POA les plus efficaces pour le traitement d'eaux grandement contaminées.

L'équation (III.3) décrit la réaction d'initiation principale de ce POA [35].



### III.4. Photo catalyse

La photo catalyse est basée sur l'excitation d'un semi-conducteur par la lumière. Pour que la réaction se produise, l'énergie libérée par les rayons UV doit être supérieure ou égale à l'énergie des lacunes du semi-conducteur. Cela correspond à l'énergie nécessaire pour faire passer l'électron de la bande de valence à la bande de conduction. Des sites permettant la formation de radicaux OH• et la promotion de réactions d'oxydation sont générés à la surface du semi-conducteur.

Le dioxyde de titane TiO<sub>2</sub> est le photo-catalyseur le plus utilisé. En effet, il est facile à produire, peu coûteux, chimiquement et biologiquement inerte, et est l'un des rares semi-conducteurs interagissant avec le rayonnement UV [35].

### III.5. Sonolyse

Lors de la propagation d'ondes ultrasonores dans un liquide, les molécules subissent alternativement des compressions et des dépressions. Lorsque la dépression est suffisante pour vaincre les forces d'attraction entre les molécules du liquide, la cohésion du liquide est rompue et des microbulles se forment : c'est le phénomène de cavitation [36].

L'interaction des ultrasons avec la matière à travers le phénomène de cavitation permet d'accéder à des énergies non disponibles par les méthodes usuelles (chauffage, modifications de pression, interaction photon-matière, ...). Le solvant ou les autres espèces présentes dans la bulle vont se dissocier pour donner d'autres espèces très réactives, généralement des radicaux, qui induisent un certain nombre de réactions chimiques.

### III.6. Oxydation Fenton

Ce procédé a été découvert par Henry John Horstmann Fenton en 1876, qui a décrit la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec du peroxyde d'hydrogène à faible concentration et du fer ferreux. Les résultats ont ensuite continué



de confirmer que la coloration était causée par l'oxydation de l'acide tartrique et que l'espèce oxydante était le radical  $\text{OH}^\bullet$  à une acidité inférieure à 3 [37].

L'oxydation homogène est effectuée par une réaction en chaîne en présence d'ions de fer et de peroxyde d'hydrogène, entraînant la formation des radicaux hydroxyles. Au bout de la réaction, le fer agit comme un auxiliaire et donc le mécanisme est une réaction d'oxydation catalytique. L'efficacité du procédé est étroitement liée au pH de la solution dont les valeurs optimales vont de 2 à 4, ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur par rapport au pH de la solution à traiter. La capacité à ajuster les concentrations des réactifs rend ce processus bien adapté pour le traitement des effluents de l'industrie pharmaceutique [1].

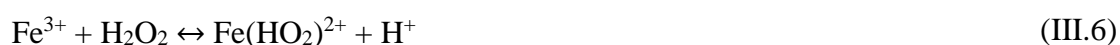
### III.6.1. Mécanisme réactionnel

#### III.6.1.1. Principales réactions en l'absence des polluants organiques

Les réactions impliquées dans la décomposition des polluants inorganiques en présence du catalyseur (Fe) peuvent être divisées en trois étapes : les réactions d'initiation, de propagation en chaîne et de terminaison.

##### ▪ L'étape d'initiation

C'est l'ensemble des réactions qui impliquent la formation des radicaux libres à partir d'un réactif non-radicalaire. Il est à noter que le fer est susceptible de changer son état d'oxydation d'une façon réversible entre les formes Fe(II) et Fe(III).



##### ▪ L'étape de propagation de chaîne

C'est la réaction d'un réactif radical avec un autre composé pour produire différents radicaux tels que  $\text{OH}^\bullet$  et  $\text{HO}_2^\bullet$



▪ L'étape de régénération du fer (II)



▪ L'étape de terminaison

C'est une réaction radicalaire avec un autre composé sans produire d'espèces réactives. De telles réactions sont dites " désirables " si elles impliquent la régénération de Fe(II), voir Réaction (III-13).



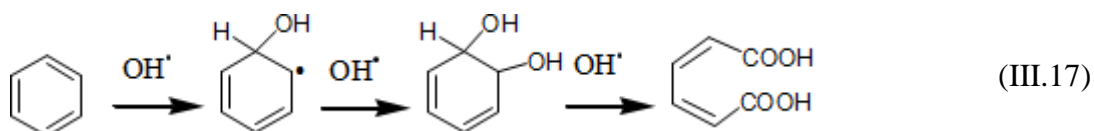
La prédominance des différentes réactions primaires du procédé Fenton dépend largement des conditions utilisées. En particulier, le pH a un effet significatif sur les stabilités de certaines réactions dues à la catalyse ou à la séparation de certaines espèces. Comme tous les métaux dissous dans l'eau, le fer est susceptible de se dissoudre en milieu aqueux selon les équations suivantes [37] :



**III.6.1.2. Principales réactions en présence de polluants organiques**

Les radicaux hydroxyles produits par la réaction de Fenton en solution sont très réactifs et non sélectifs pour les produits organiques, contrairement aux radicaux HO<sub>2</sub><sup>•</sup> et O<sub>2</sub><sup>•</sup> qui ont une faible réactivité et une sélectivité plus élevée. D'autre part, pour l'oxydation en présence d'un composé organique, les radicaux hydroxyles réagissent :

- Soit par un mécanisme d'addition sur une liaison insaturée (cycle aromatique, composé hétérocyclique, alcène ou alcyne) ;



- Soit par un mécanisme d'abstraction d'un atome d'hydrogène labile présent dans le substrat initial (RH) pour former les intermédiaires réactionnels radicalaires (R<sup>•</sup>) [37].



### III.6.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Les facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton sont détaillés dans ce qui suit.

#### III.6.2.1. La concentration du catalyseur $[\text{Fe}^{2+}]$

Pour de faibles doses d'ions ferreux ( $\text{Fe}^{2+}$ ), une augmentation de la concentration de ces derniers entraîne une augmentation de la vitesse de dégradation du polluant et de la décomposition d' $\text{H}_2\text{O}_2$  en radicaux  $\text{OH}^\bullet$ .

Cependant, au-delà d'une certaine concentration optimale, l'efficacité du procédé diminue en raison de la consommation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par les ions fer [37].

#### III.6.2.2. La concentration initiale en $\text{H}_2\text{O}_2$

Une concentration accrue de  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente l'efficacité du procédé parce qu'elle est associée au nombre de radicaux hydroxyles qui peuvent être produits et qui sont à l'origine de la dégradation.

En revanche, et de même que pour le catalyseur, il existe une concentration optimale en ions  $\text{H}_2\text{O}_2$  à partir de laquelle l'efficacité du procédé se voit diminuer [37].

#### III.6.2.3. Effet du rapport $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2]$

L'efficacité d'oxydation peut être atteinte relativement à des rapports théoriques  $[\text{Fe}^{2+}] / [\text{H}_2\text{O}_2] \leq 1$ . Il semble souhaitable d'augmenter la quantité de peroxyde d'hydrogène par rapport à l'ion ferreux pour minimiser la consommation de radicaux hydroxyles et régénérer les ions fer [37].

#### III.6.2.4. Le mode d'ajout d' $\text{H}_2\text{O}_2$

Il est préférable de faire plusieurs ajouts d' $\text{H}_2\text{O}_2$  à des moments différents afin d'éviter la consommation de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par excès d' $\text{H}_2\text{O}_2$  et ainsi améliorer le rendement de minéralisation [37].

#### III.6.2.5. La température

La température améliore la vitesse de réaction d'oxydation Fenton, mais favorise également la fracturation du  $\text{H}_2\text{O}_2$  en oxygène et en eau, surtout au-dessus de 60 °C. Il n'y a pas de consensus sur l'effet de la température (valeur optimale ou plus souhaitable), mais les températures supérieures à 60 °C ne sont généralement pas utilisées [26].

#### III.6.2.6. Le pH

Les valeurs de pH très acides ( $\text{pH} < 2$ ) favorisent la complexation de  $\text{Fe}^{+3}$  et  $\text{Fe}^{+2}$  par  $\text{H}_2\text{O}_2$  et entraînent une diminution de la concentration de ces ions dans le milieu de la réaction.

Pour des valeurs de pH plus élevées (> 4), les ions de fer précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Ce sédiment est très stable : la réduction de  $\text{Fe}^{+3}$  à  $\text{Fe}^{+2}$  devient donc très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{+2}$  (comme réactif de production du radical  $(\text{OH}^\bullet)$ ) devient l'étape limite du processus [38].

Le diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée est illustré sur la Figure III.2.

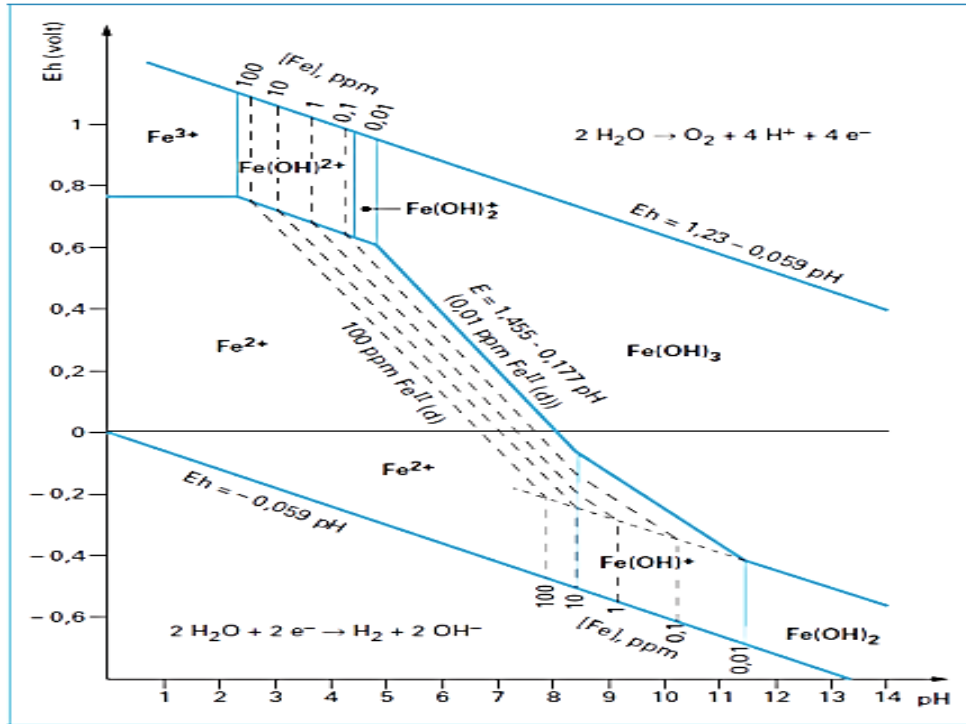


Figure III.2 : Diagramme potentiel-pH du fer dans l'eau distillée [37].

### III.6.3. Avantages et inconvénients de procédé Fenton

#### III.6.3.1. Avantages

Parmi les nombreux avantages que présente ce procédé, nous pouvons citer :

- Simplicité de réalisation ;
- Dégradation rapide des polluants ;
- Production in-situ des radicaux réactifs ;
- Efficacité pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables.

#### III.6.3.2. Inconvénients

Concernant les inconvénients, en voici quelques-uns :

- Consommation relativement importante de réactifs ;
- Non pratique pour le traitement des effluents fortement chargés ;
- Procédé émergent ;
- Production de boues due au fer et des sous-produits [31].

## III.7. Généralités sur la cinétique chimique

### III.7.1. Cinétique chimique

C'est l'étude des vitesses des réactions chimiques (variation de la concentration avec le temps). Les transformations chimiques dans l'environnement sont généralement des processus complexes impliquant de nombreuses étapes et espèces intermédiaires.

### III.7.2. Vitesse de réaction

Soit une réaction quelconque [39] :



Où :

- A, B ... : les réactifs ;
- C, D ... : les produits ;
- $\alpha, \beta, \dots$  : les coefficients stœchiométriques.

Les vitesses de disparition des réactifs A et B sont  $v_{dA}$  et  $v_{dB}$  respectivement :

$$v_{dA} = -(dn_A/dt) \quad ; \quad v_{dB} = -(dn_B/dt) \quad (\text{III.20})$$

### III.7.3. Loi de vitesse

La loi de vitesse est la relation qui donne la vitesse d'une réaction en fonction de la concentration des espèces du milieu.

De façon générale, la loi de vitesse peut être une relation quelconque et seule l'expérience permet d'en déterminer la forme [40].

### III.7.4. L'ordre de la réaction

Une réaction admet un ordre si l'expérience montre qu'à température constante, la vitesse de la réaction peut s'exprimer en fonction des concentrations en réactifs de la façon suivante :

$$v = k \cdot [A]^p \cdot [B]^q \quad (\text{III.21})$$

Où :

- k : constante de vitesse de la réaction
- p, q : ordres partiels par rapport aux réactifs A et B
- $p + q = n$  : ordre global de la réaction [39].

### III.7.5. Temps de demi-réaction

On appelle temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  la durée nécessaire pour consommer la moitié du réactif initialement présent.



# **CHAPITRE IV :**

## **Matériels et méthodes**



## IV. Matériels et méthodes

Ce travail, qui s'inscrit dans le thème du traitement des effluents pharmaceutiques, a été réalisé au sein du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement (LSTE) de l'Ecole Nationale Polytechnique d'Alger.

Dans le cadre de cette étude, le procédé Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$ ) a été appliqué, pour le traitement de solutions de paracétamol synthétisées au laboratoire

Pour cela, des volumes de 100 ml de solutions de paracétamol ont été mis en contact, sous agitation continue (200 RPM) à pH ajusté et à température ambiante  $\sim 20^\circ\text{C}$  avec un volume défini de  $\text{H}_2\text{O}_2$  et en présence d'une quantité connue de catalyseur  $\text{Fe}^{2+}$ .

Après un temps de contact défini, des prélèvements sont effectués pour analyser la DCO (Demande Chimique en Oxygène). La mesure du paramètre global DCO donne une évolution générale de la réaction de dégradation du paracétamol. En effet, la surveillance de toutes les espèces chimiques impliquées dans la réaction, pour un suivi plus précis, nécessite une instrumentation analytique plus développée.

Le présent travail se fixe pour objectifs :

- Etude de l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de réaction d'oxydation Fenton du paracétamol
- Etude de l'influence du pH sur la cinétique de réaction d'oxydation Fenton du paracétamol
- Application des modèles cinétiques et détermination des constantes de vitesse de réaction
- Etude de l'influence des sous-produits de dégradation sur l'oxydation de la molécule cible (paracétamol)
- La modélisation des résultats expérimentaux pour prévoir le taux d'élimination maximal des réactions

### IV.1. Matériel utilisé

Le matériel, la verrerie et les produits chimiques utilisés dans ce travail sont présentés respectivement dans les Tableau IV.1, Tableau IV.2 et Tableau IV.3.

**Tableau IV.1 : Matériel utilisé**

<b>Matériel</b>	<b>Marque</b>
pH mètre	<i>PHS-3E</i>
Agitateur magnétique multiposte (8 positions)	<i>Wise Stir</i>
Etuve	<i>Memmert</i>
Hotte	<i>Kotermann</i>
Thermo réacteur	<i>CR2200</i>
Spectrophotomètre UV-Visible	<i>Secomam</i>
Spectrophotomètre UV-Visible	<i>Shimadzu UVmini-1240</i>
Balance	<i>KERN ALS 220-4N</i>
Agitateur vortex	<i>STUART SCIENTIFIC</i>

**Tableau IV.2 : Verrerie utilisée**

<b>Verrerie</b>	<b>Volume</b>
Béchers	100 ml-250 ml
Fioles	100 ml-200 ml-1000 ml
Eprouvettes	10 ml
Tubes de DCO	10 ml
Burettes	25 ml
Pipettes	2 ml-10 ml
Entonnoirs, Creusés, Dessiccateur	/



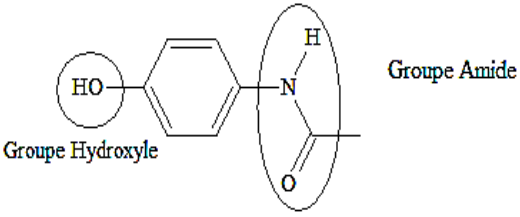

Tableau IV.3 : Produits chimiques utilisés

Produits	Formule	Pureté (%)	Marque	Masse molaire (g/mol)
Paracétamol	$C_8H_9NO_2$			151,11
Peroxyde d'hydrogène	$H_2O_2$		<i>BIOCHEM</i>	34,01
Sulfate de fer	$(FeSO_4, 7H_2O)$	102,5	<i>VWR</i>	278,01
Permanganate de potassium	$KMnO_4$	99,5	<i>BIOCHEM</i>	158,03
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	96-98	<i>BIOCHEM</i>	98,07
Sulfate d'argent	$Ag_2SO_4$	99,5	<i>BIOCHEM</i>	311,79
Biphthalate de potassium	$KHC_8H_4O_4$	99,5	<i>SIGMA-ALDRICH</i>	204,22
Hydroxyde de sodium	$NaOH$	98 - 100,5	<i>SIGMA-ALDRICH</i>	40
Sulfate mercurique	$Hg SO_4$	97	<i>BIOCHEM</i>	296,68
Bichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$	99	<i>Fluka</i>	294,19

## IV.2. Présentation de la molécule étudiée

Les principales caractéristiques du paracétamol utilisé dans ce travail sont données dans le Tableau IV.4. Une fiche technique de ce produit est donnée en [annexe 4](#).

Tableau IV.4 : Propriétés du paracétamol étudié

Propriétés de la molécule	Paracétamol
Formule brute	$C_8H_9NO_2$
Formule développée	
Masse molaire (g/mol)	151.11 g/mol
Nom chimique	N-acétyl-p-aminophénol
pKa à 25°C	9.5
Point de fusion (°C)	168-172 ≈
Solubilité dans l'eau	14g/L à 20°C
Absorption dans l'Ultra- Violet (U.V) (nm)	232
DCO/DBO <sub>5</sub> (Mesuré au laboratoire)	40.8 (non biodégradable)
Aspect	

### IV.3. Balayage spectrophotométrique du paracétamol

La spectrophotométrie est la mesure de l'interaction d'une radiation avec la substance qui l'absorbe [41].

Le principe de la spectrophotométrie consiste à placer la solution à analyser dans un spectroscopie dans lequel elle sera irradiée avec un rayonnement monochromatique. Ce dernier arrive avec une intensité incidente ( $I_0$ ), traverse l'échantillon à analyser et ressort avec une intensité ( $I$ ) captée par une photodiode détectrice, comme illustré sur la Figure IV.1.

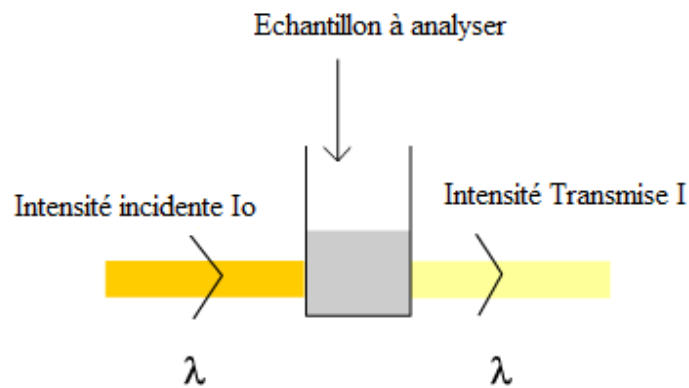


Figure IV.1 : Chemin optique à travers l'échantillon à analyser

L'absorbance de la substance est donnée par :

$$A = \log \frac{I_0}{I}$$

Où  $I_0$  et  $I$  sont les intensités lumineuses incidente et transmise respectivement.

L'absorbance est mesurée quantitativement par la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon l c$$

Avec :

- $A$  : absorbance ;
- $C$  : concentration dans un solvant non absorbant ou dont l'absorption est compensée [mol/L] ;
- $l$  : longueur de la cuve [cm] ;
- $\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire du soluté, il dépend de la substance absorbante, de la longueur d'onde du faisceau  $\lambda$  et de la température.

La loi de Beer Lambert est valable si ces deux conditions sont présentes [42] :

- La solution est diluée ;
- On se place à une longueur d'onde proche du maximum d'absorption.

Un balayage de 200 à 400 nm d'une solution du paracétamol étudié est donné sur la Figure IV.2. Le graphe présente un pic d'absorption maximal à  $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ nm}$ .



Figure IV.2 : Balayage spectroscopique du paracétamol à 10 mg/L

#### IV.4. La courbe d'étalonnage du paracétamol

La courbe d'étalonnage du paracétamol a été établie en préparant plusieurs dilutions à partir d'une solution mère de concentration égale à 50 mg/L de paracétamol. L'absorbance des différentes dilutions est mesurée au spectrophotomètre à la longueur d'onde du maximum d'absorption  $\lambda = 232 \text{ nm}$ . La courbe d'étalonnage obtenue est présentée sur la Figure IV.3.

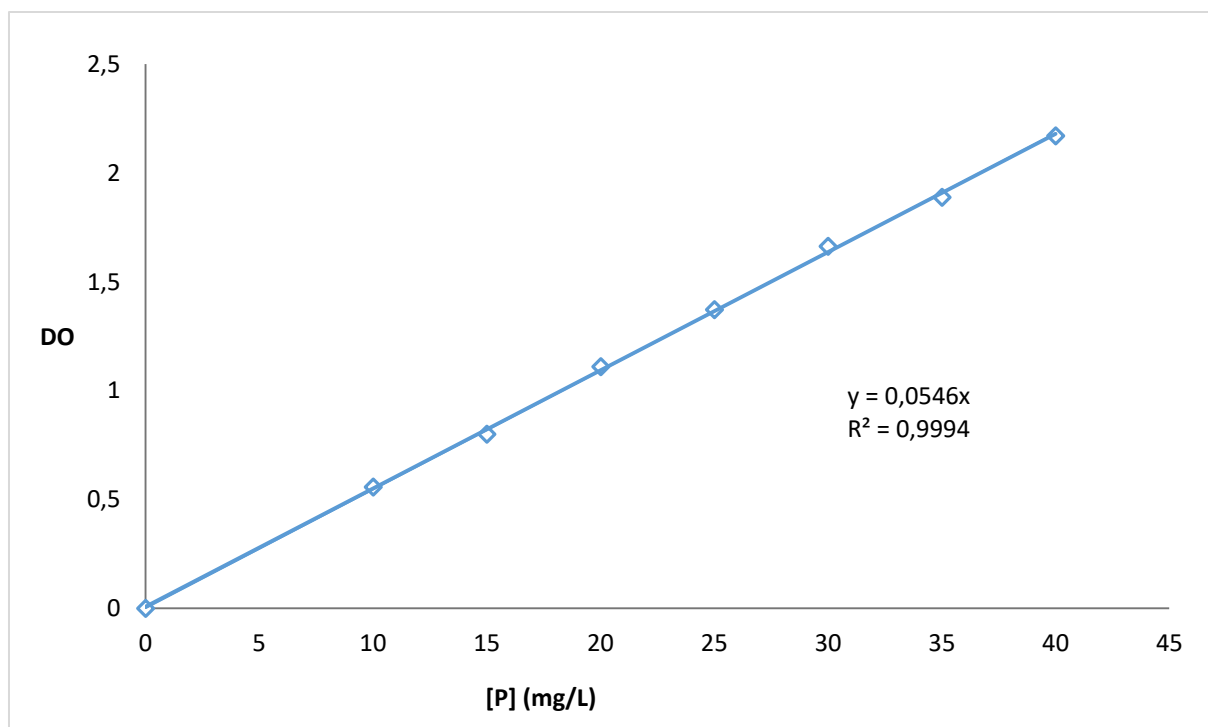


Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du paracétamol

La courbe d'étalonnage obtenue pour des concentrations allant de 0 à 40 mg/L de paracétamol est une droite de la forme :

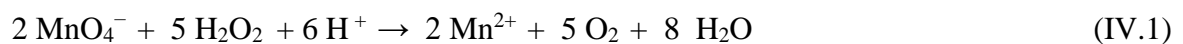
$$A = 0,0546 [P]$$

Avec un coefficient de régression  $R^2 = 0,9994$ .

## IV.5. Titrage de la solution du peroxyde d'hydrogène $H_2O_2$ de laboratoire

La concentration de  $H_2O_2$  en milieu aqueux peut être déterminée par titrage avec du permanganate de potassium ( $KMnO_4$ ) en présence d'acide sulfurique.

Cette réaction rapide suit l'équation :



L'ion permanganate  $MnO_4^-$  a une couleur violette prononcée, tandis que l'ion manganèse  $Mn^{2+}$  est incolore. Par conséquent, le moindre changement de couleur indique que le permanganate a été ajouté en excès. A partir du volume de  $MnO_4^-$  ajouté jusqu'à la coloration, on obtient le nombre de moles de  $H_2O_2$  résiduel selon l'équation :

$$n_{H_2O_2} = \frac{5}{2} \cdot n_{MnO_4^-} \quad (IV.2)$$

$$C_{H_2O_2} \cdot V_{H_2O_2} = \frac{5}{2} \cdot C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-} \Rightarrow C_{H_2O_2} = \frac{5}{2} \frac{C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-}}{V_{H_2O_2}} \quad (IV.3)$$

L'eau oxygénée du laboratoire a été diluée 100 fois, on aura donc :

$$C_{H_2O_2} = \frac{5}{2} \frac{C_{MnO_4^-} \cdot V_{MnO_4^-}}{V_{H_2O_2}} \times 100 \quad (IV.4)$$

Le schéma du dosage de l'eau oxygénée est représenté sur la Figure IV.4.

Le volume équivalent de permanganate de potassium a été noté pour déterminer la concentration de peroxyde d'hydrogène. Pour plus de précision le dosage a été réalisé deux fois, le volume équivalent moyen a été retenu pour le calcul de la concentration, le résultat est donné dans le Tableau IV.5.

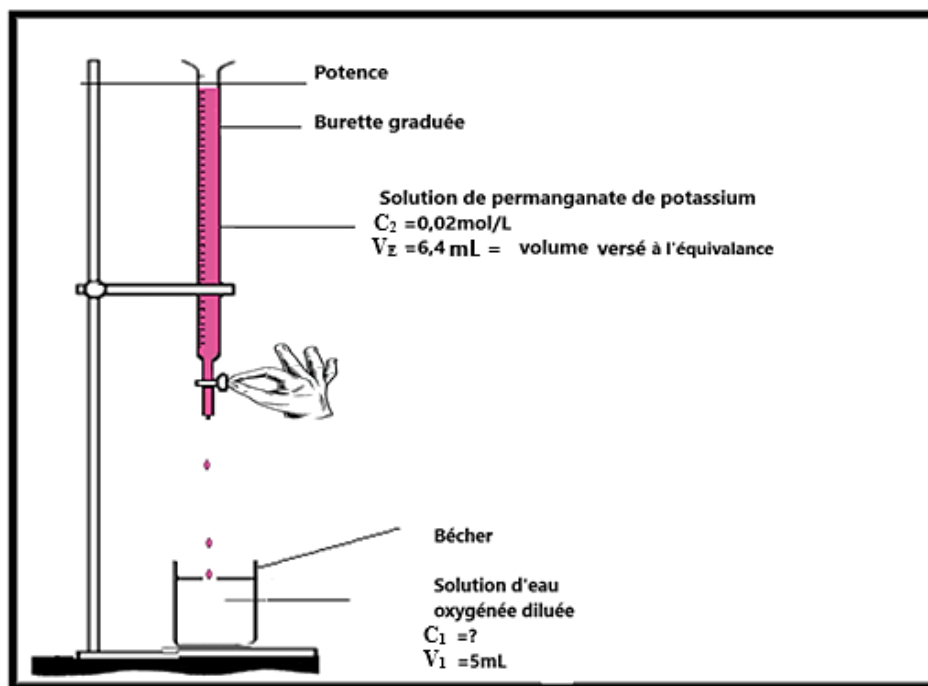


Figure IV.4 : Schéma du titrage de l'eau oxygénée [43]

Tableau IV.5 : Concentration de l'eau oxygénée dosée

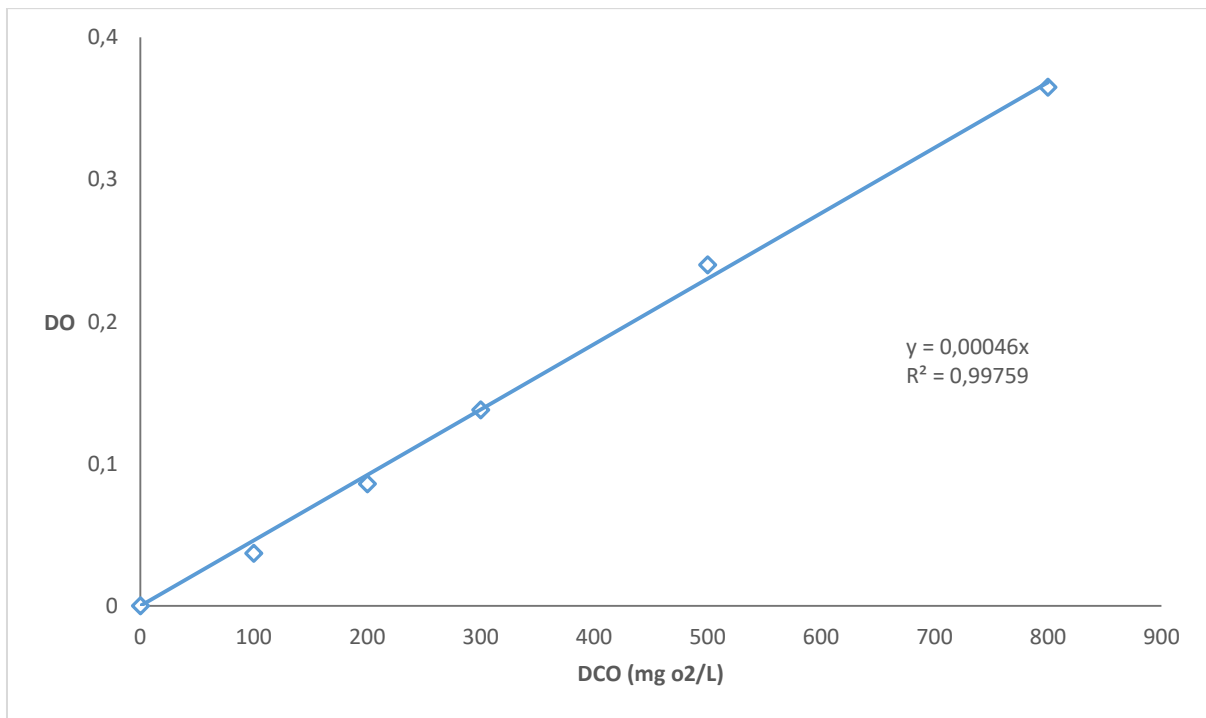
$V_{\text{Emoy KMnO}_4}$ (mL)	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mol/L)	Titre volumique (L/L)		Pourcentage massique (%)	
		Expérimental	Indiqué sur l'étiquette	Expérimental	Indiqué sur l'étiquette
6,4	6,4	71,68	100	17,8	30

La méthode de dosage détaillée est indiquée en [annexe 1](#).

## IV.6. Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

Pour suivre la réaction d'oxydation Fenton, nous avons mesuré le paramètre global Demande Chimique en Oxygène (DCO) des échantillons traités. Pour cela, nous avons utilisé un thermoréacteur dans lequel de petites quantités d'échantillons ont été placées. Le principe de mesure est basé sur un dosage colorimétrique à 600 nm.

Un étalonnage approprié permet de déterminer la valeur de la DCO de l'échantillon. La courbe d'étalonnage obtenue est donnée sur la Figure IV.5.



**Figure IV.5 : La courbe d'étalonnage de la DCO**

On obtient une droite de la forme :

$$A = 4,6 \cdot 10^{-4} \text{ DCO}$$

Avec un coefficient de corrélation de  $R^2=0.998$ .

La méthode détaillée de détermination de la DCO est donnée en [annexe 2](#).



# **CHAPITRE V :**

## **Résultats et Discussion**





## V. Résultats et discussion

### V.1. Etude de l'oxydation Fenton du paracétamol

L'efficacité du système Fenton est fonction de plusieurs paramètres tels que :

- Les concentrations initiales de la molécule à oxyder ;
- La concentration en ions ferreux ;
- La concentration en peroxyde d'hydrogène ;
- Le pH ;
- La température ;
- La présence d'oxygène dissous ;
- La quantité de composés inorganiques présents initialement dans le milieu tels que les ions sulfates, chlorures et ammonium.

Dans le cadre de ce travail, l'influence de la concentration initiale de paracétamol, ainsi que l'influence du pH de la solution seront examinées.

#### V.1.1. Influence de la concentration initiale

Pour étudier l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de la réaction d'oxydation, trois concentrations initiales de paracétamol (100, 200 et 400 mg/L) ont été retenues. Les autres paramètres expérimentaux sont maintenus constants. Les conditions opératoires sont résumées dans le Tableau V.1.

**Tableau V.1 : Condition opératoires : Effet de la concentration initiale**

<b>Temps (min)</b>	<b>0</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>30</b>	<b>60</b>
<b>pH</b>	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6	2.6
<b>[Fe<sup>2+</sup>] (mg/L)</b>	15	15	15	15	15	15
<b>[H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] (mmol/L)</b>	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8	12,8
<b>Volume réactionnel (ml)</b>	100	100	100	100	100	100

L'avancement de la réaction d'oxydation a été suivi par l'analyse du paramètre global DCO. Le taux d'élimination de la DCO  $\tau(\%)$  a été calculé par l'équation V.1

$$\tau (\%) = \frac{[DCO]_0 - [DCO]_t}{[DCO]_0} \times 100 \quad (V.1)$$

Avec :

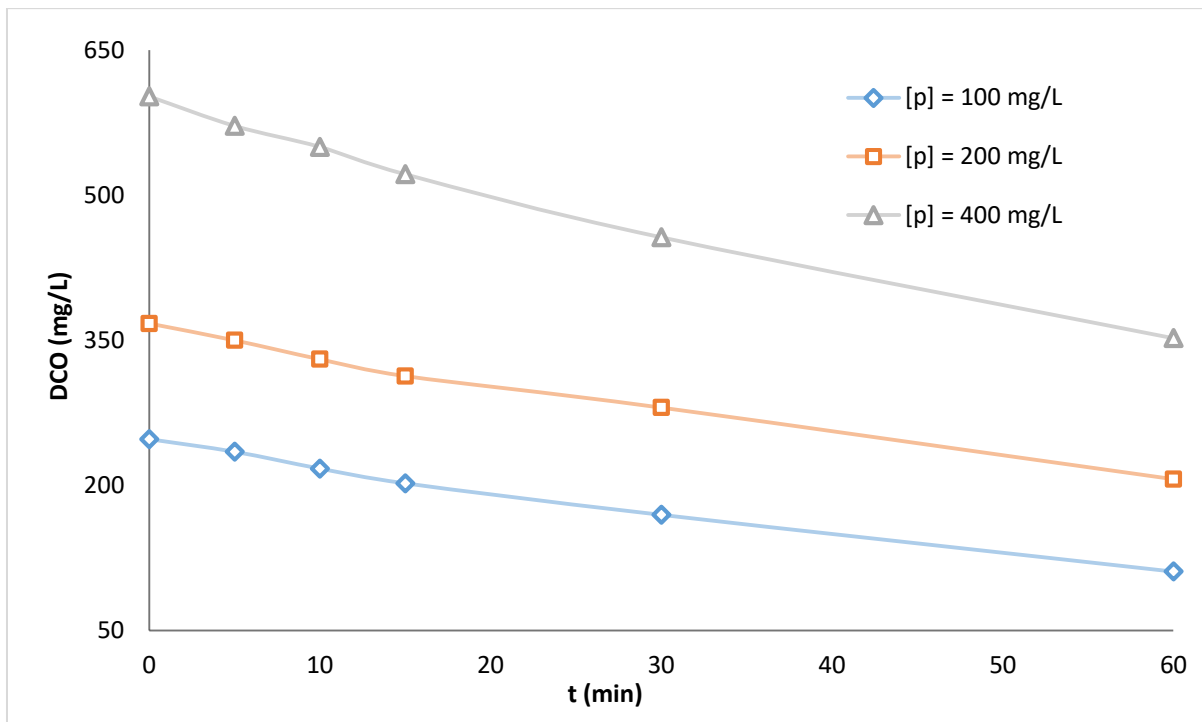
- $[DCO]_0$  : DCO initiale (mg O<sub>2</sub>/L).
- $[DCO]_t$  : DCO à l'instant  $t$  (mg O<sub>2</sub>/L).

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.2.

**Tableau V.2 : Les résultats expérimentaux obtenus**

		Temps (min)	0	5	10	15	30	60
DCO (mg O <sub>2</sub> /L)	[P] <sub>0</sub> = 100 (mg/L)		247,83	234,78	217,39	202,17	169,56	110,87
	[P] <sub>0</sub> = 200 (mg/L)		367,39	350	330,43	313,04	280,43	206,43
	[P] <sub>0</sub> = 400 (mg/L)		602,17	571,74	550	521,74	456,52	352,17
$\tau$ (%)	[P] <sub>0</sub> = 100 (mg/L)		0	5,26	12,28	18,42	31,58	55,26
	[P] <sub>0</sub> = 200 (mg/L)		0	4,73	10,05	14,79	23,66	43,81
	[P] <sub>0</sub> = 400 (mg/L)		0	5,05	8,66	13,36	24,19	41,52

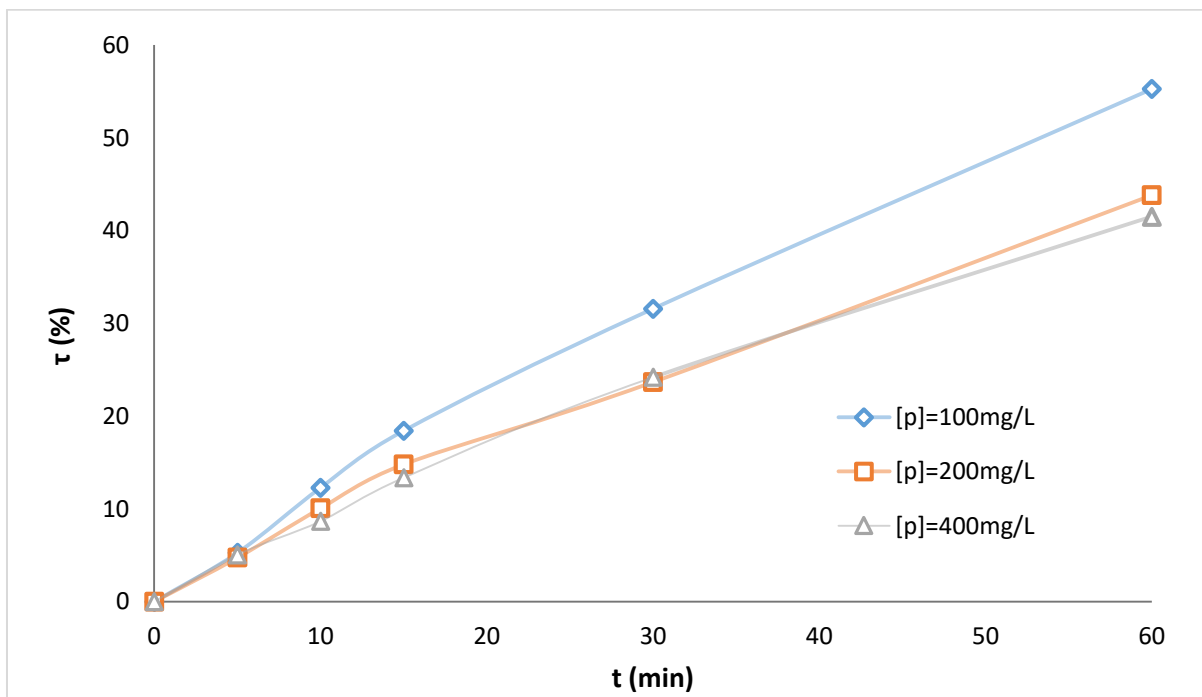
Les résultats sont illustrés graphiquement sur la Figure V.1. On constate que pour les trois concentrations initiales retenues, l'élimination de la DCO présente la même allure au cours du temps. Ce qui suggère que la réaction d'oxydation suit le même cheminement qu'elle que soit la concentration initiale.



**Figure V.1 : Influence de la concentration initiale sur l'évolution de la DCO**

Sous les conditions initiales  $\text{pH} = 2,6$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,8 \text{ mmol/L}$

La Figure V.2 illustre l'influence de la concentration initiale sur l'évolution du taux d'élimination de la DCO  $\tau$  (%) en fonction du temps



**Figure V.2 : Influence de la concentration initiale sur le taux d'élimination de la DCO**

Sous les conditions initiales :  $\text{pH} = 2,6$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,8 \text{ mmol/L}$

D'après ces résultats, on constate que le taux d'élimination de la DCO en fonction du temps varie en fonction de la concentration initiale. En effet, pour une même durée de traitement et sous les mêmes conditions opératoires, on obtient des taux d'élimination de la DCO qui varient de 55 % à 41 % pour des concentrations initiales de paracétamol variant de 100 à 400 mg/L. En effet, l'efficacité du procédé Fenton diminue quand la concentration initiale augmente et cette tendance a été mentionnée lors de :

- La dégradation de pesticides par électro-oxydation [44] ;
- La photo-oxydation Fenton de colorants [45] ;
- L'oxydation Fenton du paracétamol en phase homogène et en phase hétérogène [46] ;
- La dégradation d'antibiotiques par le procédé électro-Fenton [47].

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration du paracétamol augmente le nombre de molécules organiques dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, conduisant ainsi à une diminution de l'efficacité du procédé.

### V.1.2. Influence du pH de la réaction

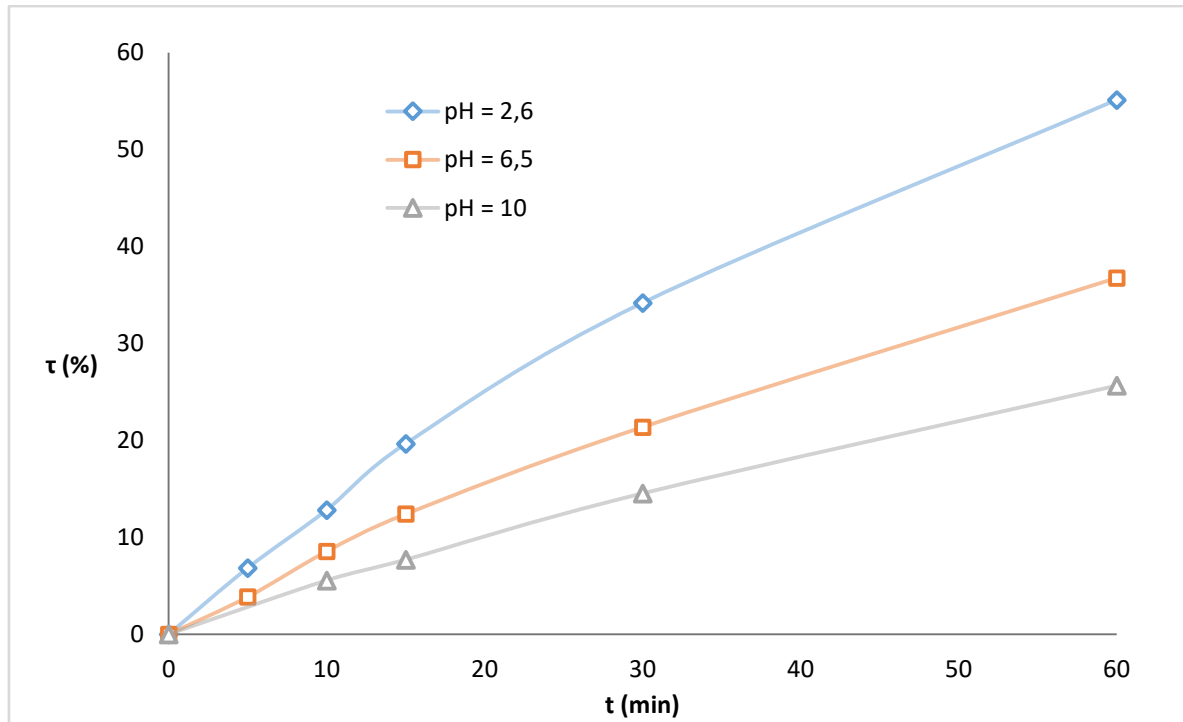
L'influence du pH initial sur la réaction d'oxydation Fenton a été examinée en faisant varier le pH et en gardant constants les autres paramètres expérimentaux.

Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau V.3.

**Tableau V.3 : Evolution de la DCO en fonction du pH**

	Temps (min)	0	5	10	15	30	60
DCO (mg O <sub>2</sub> /L)	pH = 2,6	508,69	473,91	443,48	408,69	334,78	228,26
	pH = 6,5	508,69	489,13	465,22	445,65	400	321,74
	pH = 10	508,69	-	480,43	469,56	434,78	378,26
$\tau$ (%)	pH = 2,6	0	6,84	12,822	19,66	34,19	55,13
	pH = 6,5	0	3,85	8,55	12,39	21,37	36,75
	pH = 10	0	-	5,55	7,69	14,53	25,64

Les résultats sont illustrés graphiquement sur la Figure V.3 qui représente le taux d'élimination de la DCO  $\tau$  (%) au cours du temps pour différents pH.



**Figure V.3 : Évolution du taux d'élimination de la DCO en fonction du pH**

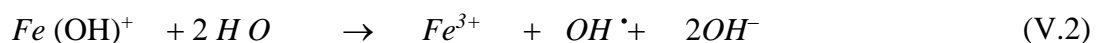
Sous les conditions opératoires :  $T = 20^{\circ}\text{C}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 22 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{P}]_0 = 10$

On constate que le taux d'élimination de la DCO varie en fonction du pH. Au bout d'une heure de réaction, on obtient des taux d'élimination  $\tau$  (%) de 55 % pour un pH de 2,6 alors qu'il n'est qu'à 26 % pour un pH de 10.

Le procédé Fenton est particulièrement efficace pour les pH acides ( $2 < \text{pH} < 4$ ). En effet, pour des valeurs de pH plus élevées ( $\text{pH} > 4$ ), les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde de fer  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

Ce précipité étant très stable, la réduction du  $\text{Fe}^{3+}$  en  $\text{Fe}^{2+}$  devient très lente et la régénération de  $\text{Fe}^{2+}$ , comme initiateur de production de radicaux  $\text{OH}^{\bullet}$ , devient l'étape cinétiquement limitante du procédé [48-50].

Si, à pH acide, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  libre, vers  $\text{pH} = 7$ , les formes  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  et  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  deviennent non négligeables. Pour des pH supérieurs à 8, le fer ferreux précipite sous forme de  $\text{Fe}(\text{OH})_{2(s)}$ . Ainsi, une étude a montré qu'en milieu neutre, le  $\text{Fe}^{2+}$  réagit principalement sous la forme de  $\text{Fe}(\text{OH})^+$  comme suit [51] :



La spéciation du  $\text{Fe}^{3+}$  et de ses complexes en milieu acide, pour une concentration totale en fer de 1 mM, a été déterminée. Ainsi, pour un  $\text{pH} < 3$ , l'ion ferrique prédomine dans la solution, mais la catalyse de la dismutation du peroxyde d'hydrogène peut être faite par le complexe  $[\text{FeOH}]^{2+}$  en solution pour un  $\text{pH} = 3$ . Ce complexe se présente en concentrations maximales à cette valeur de  $\text{pH}$  [52].

Par ailleurs, si la concentration en protons est trop élevée ( $\text{pH} < 2$ ), il peut y avoir consommation des radicaux hydroxyles par la demi-réaction redox ci-dessous dont la constante de vitesse est relativement élevée [49].



Les électrons peuvent provenir de la demi-réaction d'oxydation du fer ferreux en fer ferrique :



Il s'ensuit la réaction globale suivante :



Ainsi, la réaction de Fenton a lieu en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 4$ ) pour prévenir la précipitation des sels de fer en hydroxydes correspondants et pour éviter les réactions qui consomment les radicaux hydroxyles à  $\text{pH}$  très acide ( $< 2$ ).

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont révélé qu'un  $\text{pH}$  proche de 3 semble être la meilleure valeur pour la dégradation des polluants organiques [50].

### V.1.3. Influence de la vitesse d'agitation

L'effet de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du procédé Fenton a été analysé en la faisant varier lors de l'oxydation d'une solution de 200 mg/L de paracétamol à  $\text{pH} = 2,6$ , avec une concentration en catalyseur  $[\text{Fe}^{2+}] = 15\text{mg/L}$  et une concentration de peroxyde d'hydrogène  $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,8\text{ mmol/L}$ .

Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau V.4 et graphiquement sur la Figure V.4.

D'après les résultats obtenus, on constate une baisse d'efficacité du procédé en passant de la vitesse 200 à 450 rpm. En effet, au bout de trois heures de réaction, le taux d'abattement  $\tau$  est de 63 % pour 200 rpm alors qu'il n'est qu'à 51 % pour 450 rpm.

Tableau V.4 : Influence de la vitesse d'agitation

	Temps (min)	0	5	10	15	30	60	90	120	150	180
DCO (mg/L)	450 (rpm)	367	417	389	354	320	252	235	206	195	180
	200 (rpm)	367	350	330,43	313,04	280,43	206,43	-	-	-	134,78
T (%)	450 (rpm)	0	-13,50	-5,88	3,64	12,89	31,40	36	43,93	46,92	51,1
$\tau$ (%)	200 (rpm)	0	4,73	10,1	14,79	23,67	43,81	-	-	-	63,3

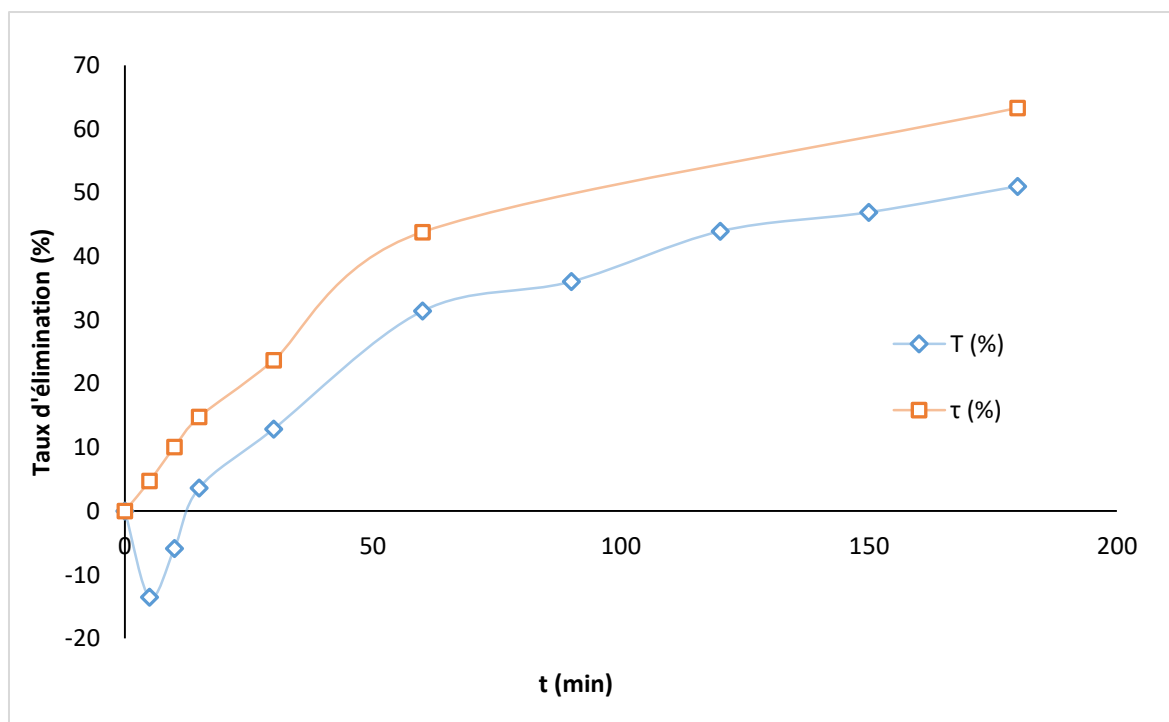


Figure V.4 : Taux d'élimination de la DCO en fonction de la vitesse d'agitation

Sous les conditions initiales : pH = 2,6 ; [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg/L ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 12,8 mmol/L

Ceci pourrait être attribué, probablement, à la différence de concentration en oxygène dissous dans le milieu. En effet, à la vitesse 450 rpm, le milieu réactionnel est plus aéré qu'à 200 rpm.

En oxydation Fenton, l'effet net de l'oxygène dissous peut être positif ou négatif selon les conditions opératoires utilisées [53]. Une compréhension claire des sous-produits de réaction et de leur réactivité envers les autres espèces du système réactionnel est essentielle pour une interprétation précise des résultats.

L'effet négatif de l'oxygène dissous sur l'efficacité de l'oxydation Fenton a été observé lors de la dégradation de l'acide formique dans les conditions de saturation et d'absence d'oxygène [54].

## V.2. Etude cinétique

Pour étudier la cinétique de la réaction d'oxydation Fenton du paracétamol, nous avons appliqué les modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sur la réaction de l'élimination de la DCO au cours du temps :



### V.2.1. Influence de la concentration initiale

#### V.2.1.1. Modèle de pseudo- premier ordre

L'expression de la vitesse d'oxydation s'écrit :

$$v = -\frac{d[\text{DCO}]}{dt} = k \cdot [\text{DCO}] \cdot [\text{OH}^{\bullet}] \quad (\text{V.8})$$

Où  $k$  est la constante de vitesse de la réaction

Les radicaux hydroxyles sont des réactifs non sélectifs avec une réactivité extrêmement élevée pour les composés organiques et, par conséquent, ils sont non accumulatifs dans le milieu, puisqu'ils ont une très courte durée de vie (de l'ordre de quelques nanosecondes). Ainsi, l'état quasi-stationnaire peut être appliqué à la concentration des radicaux hydroxyles ; La concentration de  $\text{OH}^{\bullet}$  est donc supposée constante. L'expression précédente peut s'écrire :

$$v = -\frac{d[\text{DCO}]}{dt} = k_{1,\text{app}} \cdot [\text{DCO}] \quad (\text{V.9})$$

Où  $k_{1,\text{app}}$  est la constante de vitesse apparente,  $k_{1,\text{app}} = f([\text{Fe}^{2+}], [\text{H}_2\text{O}_2], \dots)$

On aura donc :



$$-\frac{d[DCO]}{[DCO]} = k_{1,app} \cdot [DCO] \quad (V.10)$$

L'intégration de l'équation (V.10) donne l'expression cinétique de la dégradation du paracétamol :

$$\int_{[DCO]_0}^{[DCO]_t} \frac{d[DCO]}{[DCO]} = \int_0^t -k_{1,app} \cdot dt \quad (V.11)$$

$$\ln \frac{[DCO]_t}{[DCO]_0} = -k_{1,app} \cdot t \quad (V.12)$$

$$\ln \frac{[DCO]_0}{[DCO]_t} = k_{1,app} \cdot t \quad (V.13)$$

L'équation (V.12) donne l'expression suivante :

$$\frac{[DCO]_t}{[DCO]_0} = e^{-k_{1,app} \cdot t} \quad (V.14)$$

On obtient l'expression de la DCO théorique :

$$[DCO]_t = [DCO]_0 \cdot e^{-k_{1,app} \cdot t} \quad (V.15)$$

### V.2.1.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'expression cinétique de la vitesse d'oxydation s'écrit :

$$v = -\frac{d[DCO]}{dt} = k_{2,app} \cdot [DCO]^2 \quad (V.16)$$

$$\frac{d[DCO]}{[DCO]^2} = -k_{2,app} \cdot dt \quad (V.17)$$

L'intégration de l'équation (V.16) donne l'expression cinétique de la dégradation du paracétamol.

$$\int_{[DCO]_0}^{[DCO]_t} \frac{d[DCO]}{[DCO]^2} = \int_0^t -k_{2,app} \cdot dt \quad (V.18)$$

$$\left( \frac{1}{[DCO]_t} - \frac{1}{[DCO]_0} \right) = -k_{2,app} \cdot t \quad (V.19)$$

$$\frac{1}{[DCO]_0} - \frac{1}{[DCO]_t} = k_{2,app} \cdot t \quad (V.20)$$

$$[DCO]_t = \frac{[DCO]_0}{1 + k_{2,app} \cdot [DCO]_0 \cdot t} \quad (V.21)$$

L'application des modèles cinétiques aux résultats de laboratoire donne les Figure V.5 pour le pseudo premier ordre et Figure V.6 pour le pseudo second ordre.

Le tracé de  $\ln \frac{[DCO]_0}{[DCO]_t}$  en fonction du temps, illustré sur la Figure V.5, donne des droites pour toutes les concentrations.

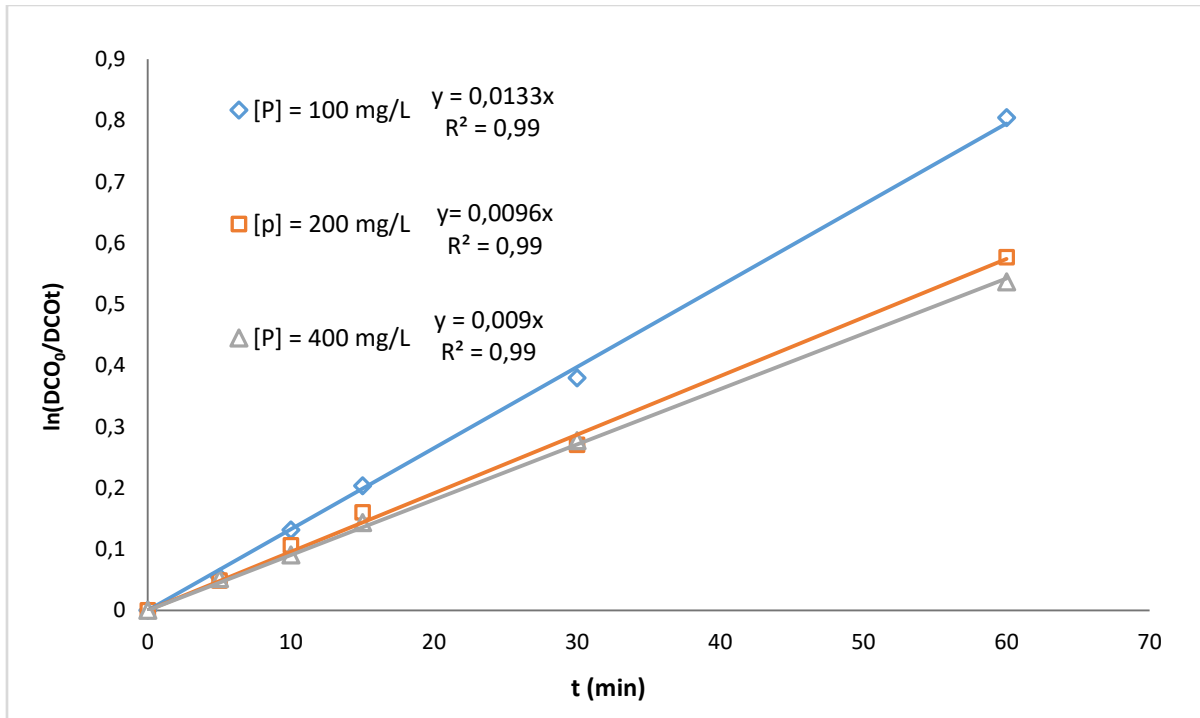


Figure V.5 : Modèle cinétique d'ordre 1

Sous les conditions initiales : pH = 2,6 ; [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg/L ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 12,8 mmol/L

Le Tableau V.5 donne les coefficients de corrélation, les constantes de vitesse de réaction ainsi le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  et le quart de réaction  $t_{1/4}$ .

Tableau V.5 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo premier ordre

[P] <sub>0</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>	k <sub>1,app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/4</sub> (min)
100	0,9987	0,0133	52,12	21,63
200	0,9969	0,0096	72,20	29,97
400	0,9991	0,009	77,02	31,96

Le modèle cinétique d'ordre 2 est illustré sous sa forme linéaire sur la Figure V.6.

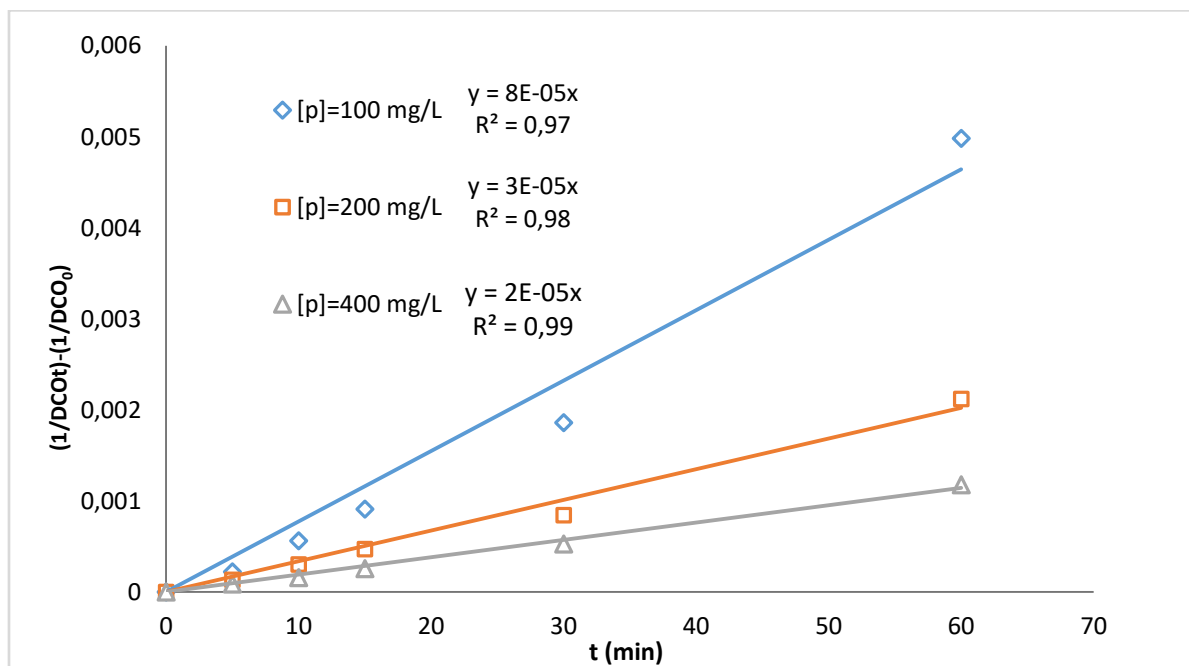


Figure V.6 : Modèle cinétique d'ordre 2

Sous les conditions initiales : pH = 2,6 ; [Fe<sup>2+</sup>] = 15 mg/L ; [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 12,8 mmol/L

Sur le Tableau V.6 sont représentés les coefficients de corrélation, les constantes de vitesse de réaction ainsi que le temps de demi réaction  $t_{1/2}$  et le quart de réaction  $t_{1/4}$  pour chaque concentration.

Le Tableau V.7 récapitule les résultats obtenus pour une meilleure comparaison. Nous constatons que les coefficients de corrélation  $R^2$  des deux modèles cinétiques sont très élevés et proches de 1. La réaction d'oxydation Fenton du paracétamol approche donc aussi bien la loi cinétique de pseudo premier et la loi cinétique de pseudo second ordre sur l'intervalle [0, 60] min, cette réaction pourrait être décrite comme d'ordre mixte. Elle représente des cinétiques concurrentielles de pseudo premier et second ordre.

Tableau V.6 : Paramètres cinétiques du modèle pseudo second ordre

[P] <sub>0</sub> (mg/L)	R <sup>2</sup>	K <sub>2,app</sub> (mg.L <sup>-1</sup> .min)	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/4</sub> (min)
100	0,9735	0,8.10 <sup>-4</sup>	50,44	16,81
200	0,9865	0,5.10 <sup>-4</sup>	54,44	18,15
400	0,9947	0,2.10 <sup>-4</sup>	83,03	27,68

Tableau V.7 : Tableau récapitulatif

[P] <sub>0</sub> (mg/L)	Modèle de Pseudo premier ordre				Modèle de pseudo second ordre			
	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/4</sub> (min)	K <sub>1app</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/4</sub> (min)	K <sub>2app</sub> (mg.L <sup>-1</sup> .min)
100	0,9987	52,12	21,63	0,0133	0,9735	50,44	16,81	0,8.10 <sup>-4</sup>
200	0,9969	72,20	29,97	0,0096	0,9865	54,44	18,15	0,5.10 <sup>-4</sup>
400	0,9991	77,02	31,96	0,009	0,9947	83,03	27,68	0,2.10 <sup>-4</sup>

Cependant, en prenant en compte le temps du quart de réaction (facteur important pour la détermination du modèle), les valeurs trouvées pour le pseudo ordre 1 sont plus proches des valeurs expérimentales que celles trouvées pour le pseudo ordre 2 dans l'intervalle de temps retenu.

## V.2.2. Influence du pH de la réaction

### V.2.2.1. Modèle de pseudo premier ordre

La Loi cinétique simplifiée de pseudo premier ordre est appliquée aux résultats expérimentaux pour mesurer la progression de la minéralisation du paracétamol.

Sur le Tableau V.8 sont représentés les coefficients de corrélation, les constantes de vitesse de réaction ainsi le temps de demi réaction t<sub>1/2</sub> et le quart de réaction t<sub>1/4</sub> pour chaque pH. Ces données sont obtenues à partir du tracé de la fonction ln(DCO<sub>0</sub>/DCO<sub>t</sub>) en fonction du temps pour différents pH, comme représenté sur la Figure V.7.

Tableau V.8 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo premier ordre

pH initial	R <sup>2</sup>	k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> )	t <sub>1/2</sub> (min)	t <sub>1/4</sub> (min)
2,6	0,9988	0,0135	51,34	21,30
6,5	0,9965	0,0078	88,86	36,88
10	0,9974	0,005	138,62	57,53

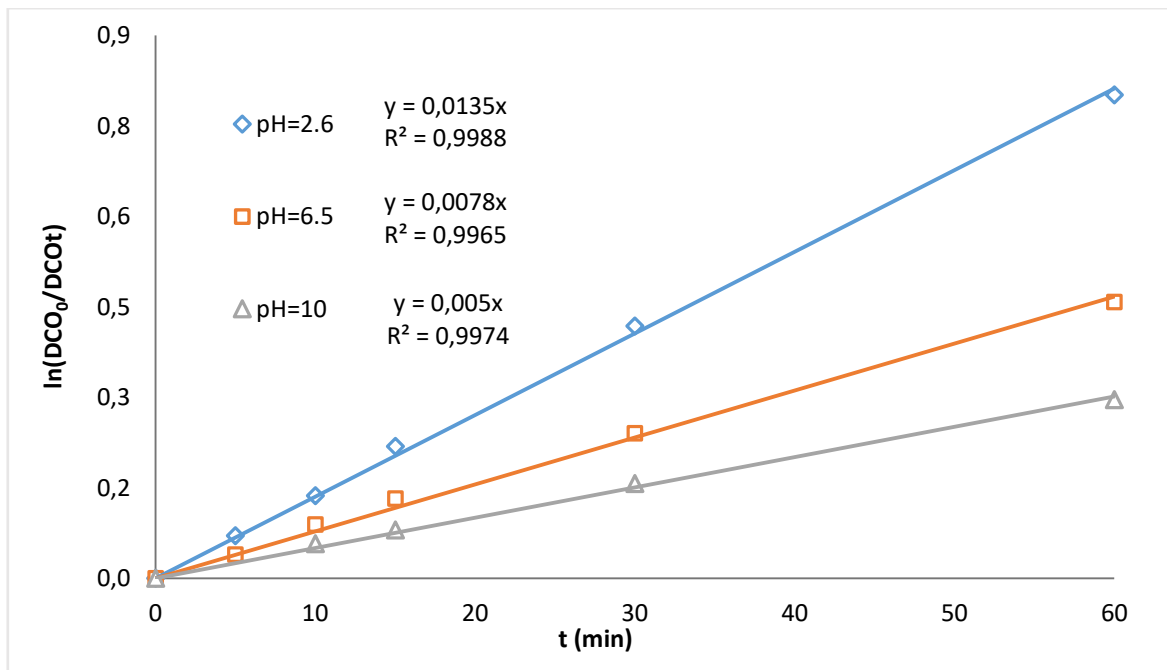


Figure V.7 : Modèle cinétique d'ordre 1

Sous les conditions opératoires :  $T = 20^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 22 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{P}]_0 = 10$

### V.2.2.2. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle linéaire de pseudo second ordre a été également appliqué aux résultats expérimentaux, la Figure V.8 donne  $\frac{1}{[DCO]_t} - \frac{1}{[DCO]_0}$  en fonction du temps pour différents pH.

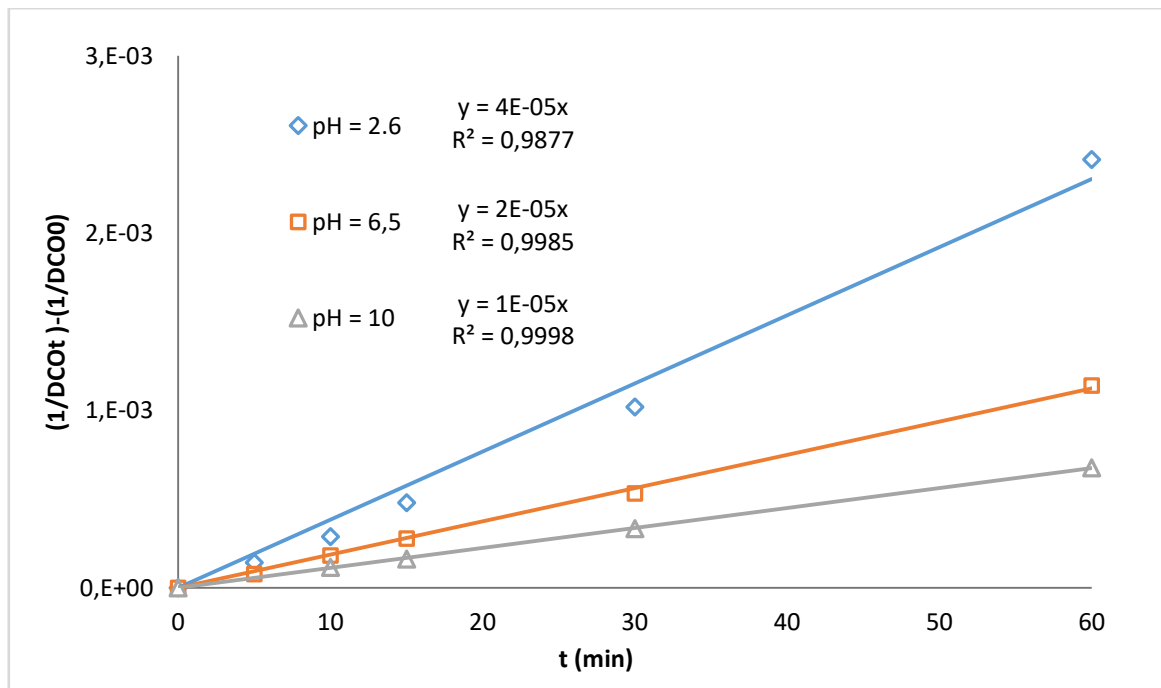


Figure V.8 : Modèle cinétique d'ordre 2

Sous les conditions opératoires :  $T = 20^\circ\text{C}$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 22 \text{ mg/L}$  ;  $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{P}]_0 = 10$

Le Tableau V.9 présente les coefficients de corrélation  $R^2$ , les constantes de vitesse  $K_{2,app}$  de réaction ainsi que les temps de demi-réaction  $t_{1/2}$  et le quart de réaction  $t_{1/4}$ .

**Tableau V.9 : Paramètres cinétiques du modèle de pseudo second ordre**

pH initial	$R^2$	$K_{2,app}$ ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}$ )	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/4}$ (min)
2,6	0,9877	$0,4.10^{-4}$	49,14	16,38
6,5	0,9985	$0,2.10^{-4}$	98,29	32,761
10	0,9998	$0,1.10^{-4}$	196,58	65,53

Le Tableau V.10 présente une récapitulation concernant les modèles appliqués pour établir une comparaison et voir quel est le modèle le plus proche des valeurs expérimentales.

**Tableau V.10 : Tableau récapitulatif**

pH initial	Modèle cinétique d'ordre 1				Modèle cinétique d'ordre 2			
	$R^2$	$t_{1/2}$	$t_{1/4}$	$K_{1,app}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$t_{1/2}$ (min)	$t_{1/4}$ (min)	$K_{2,app}$ ( $\text{mg.L}^{-1}.\text{min}$ )
<b>2,6</b>	0,9988	51,34	21,30	0,0135	0,9877	49,14	16,38	$0,4.10^{-4}$
<b>6,5</b>	0,9965	88,86	36,88	0,0078	0,9985	98,29	32,761	$0,2.10^{-4}$
<b>10</b>	0,9974	138,62	57,53	0,005	0,9998	196,58	65,53	$0,1.10^{-4}$

D'après les résultats obtenus, on remarque que les coefficients de corrélation sont proches de 1 dans le cas des deux modèles cinétiques étudiés. La réaction d'oxydation Fenton du paracétamol approche donc aussi bien la loi cinétique de pseudo premier et second ordre.

Néanmoins, les temps quart de réaction calculés dans le cas des deux modèles montrent que le pseudo premier ordre s'applique plus rigoureusement à cette cinétique dans l'intervalle de temps [0,60] min.

Le temps de quart de réaction est donné pour :

$$[DCO]_{(t_{1/4})} = \frac{3}{4} [DCO]_0 \quad (\text{V.22})$$

Dans notre cas, pour une concentration initiale de paracétamol de 200 mg/L, on obtient :

$$[DCO]_{(t_{1/4})} = 381,52 \text{ mg O}_2/\text{L}$$

En utilisant la courbe de la DCO en fonction du temps on trouve les temps de quart réaction équivalents pour chaque pH sur la Figure V.9.

On trouve, d'après ce graphe, les temps de quart réaction de l'ordre de 20 min, 38min et 59 min respectivement pour les valeurs de pH de 2,6 ; 6,5 et 10. Ces résultats sont plus proches des résultats trouvés pour le pseudo premier ordre que de ceux trouvés pour le pseudo second ordre.

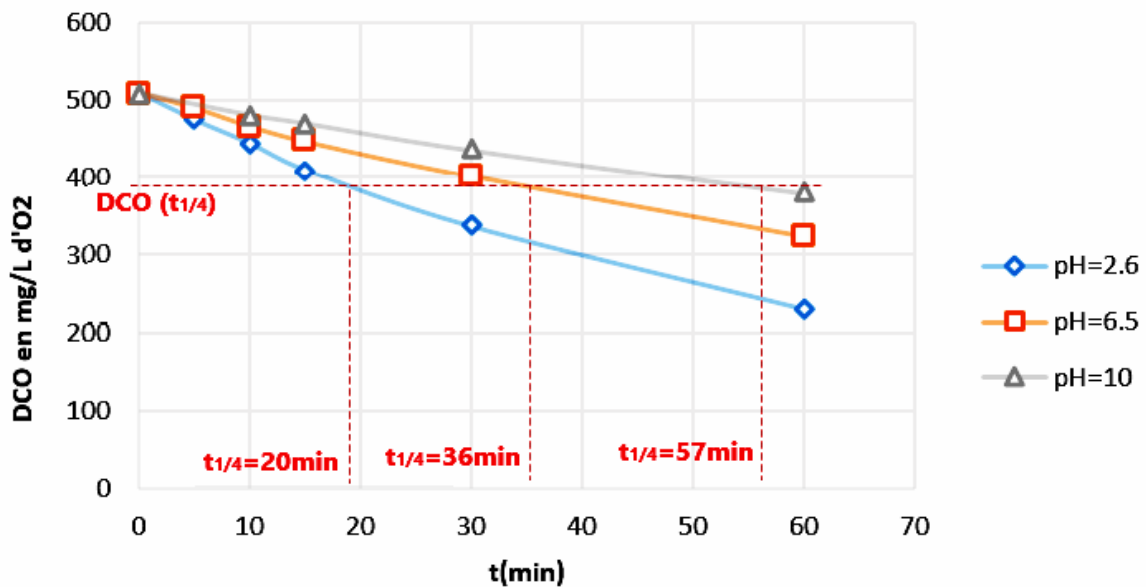


Figure V.9 : Evolution de la DCO en fonction du pH

### V.3. Modélisation des données expérimentales

#### V.3.1. Détermination du taux d'élimination maximal

Afin d'optimiser les performances et l'efficacité des systèmes Fenton, il est nécessaire de développer des modèles cinétiques capables de simuler avec plus de précision les concentrations des espèces clés impliquées dans la réaction.

Dans ce qui suit nous tentons de déterminer les pourcentages d'élimination limites de la DCO dans les conditions opératoires retenues.

En effet, une dégradation totale par oxydation Fenton n'est pas toujours systématiquement possible. Un état d'équilibre est atteint dans des conditions spécifiques de l'expérience et il existe une concentration limite  $DCO_{\infty}$  à partir de laquelle une dégradation

supplémentaire ne peut être atteinte. Le modèle cinétique de pseudo premier ordre ne prend pas en considération cette  $DCO_{\infty}$

Pour plus de précision dans l'évaluation de la progression de la DCO un modèle semi empirique a été proposé [3 ; 55-58] :

$$\frac{d DCO}{dt} = -k(DCO_t - DCO_{\infty}) \quad \Leftrightarrow \quad \frac{d DCO}{(DCO_t - DCO_{\infty})} = -k \cdot dt \quad (V.23)$$

Avec :

- $k$  : constante cinétique ( $\text{min}^{-1}$ )
- $DCO_{\infty}$  : Concentration limite de la DCO ( $\text{mg/L}$ )

Après intégration on obtient :

$$\ln \left[ \frac{DCO_t - DCO_{\infty}}{DCO_0 - DCO_{\infty}} \right] = -k \cdot t \quad (V.24)$$

On passe à l'exponentiel :

$$\frac{DCO_t - DCO_{\infty}}{DCO_0 - DCO_{\infty}} = e^{-k \cdot t} \quad \Leftrightarrow \quad DCO_t = DCO_{\infty} + (DCO_0 - DCO_{\infty}) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (V.25)$$

$$\Leftrightarrow (DCO_0 - DCO_t) = (DCO_0 - DCO_{\infty}) - (DCO_0 - DCO_{\infty}) \cdot e^{-k \cdot t} \quad (V.26)$$

$$\Leftrightarrow \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} = \frac{DCO_0 - DCO_{\infty}}{DCO_0} (1 - e^{-k \cdot t}) \quad (V.27)$$

On pose :

$$\tau_t = \frac{DCO_0 - DCO_t}{DCO_0} \quad , \quad \tau_{\max} = \frac{DCO_0 - DCO_{\infty}}{DCO_0} \quad (V.28)$$

Les résultats expérimentaux présentent donc une évolution dans le temps similaire à celle de la fonction :

$$\tau = \tau_{\max}(1 - e^{-k t}) \quad (V.29)$$

Cette fonction n'étant pas linéaire, la détermination des constantes  $\tau_{\max}(= c_1)$  et  $k(= c_2)$  est réalisée via la méthode des moindres carrés, minimisant les carrés des résidus entre l'évolution analytique et l'évolution expérimentale de  $\tau$  dans le temps.

De plus, et vu la complexité des calculs, ces derniers nécessitent l'utilisation de l'algorithme itératif de Gauss-Newton.



### V.3.2. Algorithme de Gauss-Newton

En mathématique, l'algorithme de Gauss-Newton est une méthode de résolution des problèmes de moindres carrés non linéaires. Ceux-ci surviennent, par exemple, en régression non linéaire où des paramètres du modèle sont recherchés afin de faire correspondre au mieux les prévisions du modèle aux observations expérimentales.

Dans les problèmes d'ajustement des données, où le but est de trouver les paramètres  $c$  d'un certain modèle  $y = f(x, c)$  permettant le meilleur ajustement aux observations expérimentales  $(x_i, y_i)$ , les fonctions  $r_i$  sont les résidus :

$$r_i(c) = y_i - f(x_i, c) \quad (\text{V.30})$$

Soient  $N$  les points expérimentaux  $(\tau_i, t_i)$  avec  $i = 1, \dots, N$ . Nous allons chercher les constantes  $c_1$  et  $c_2$  pour minimiser la somme des carrés des résidus :

$$r_i = \tau_i - c_1(1 - e^{-c_2 t_i}) \quad \text{avec} \quad i = 1, \dots, N \quad (\text{V.31})$$

Où  $r_i$  est un élément du vecteur des résidus dit  $R$ .

La méthode procède par itération. Nous posons donc :

- $C^0$  le vecteur contenant les valeurs choisies pour les constantes  $c_1$  et  $c_2$  pour le début de l'algorithme itératif (itération 0).
- $C^n$  le vecteur contenant les constantes  $c_1$  et  $c_2$  à l'itération  $n$ .
- $C^{n+1}$  le vecteur contenant les constantes  $c_1$  et  $c_2$  à l'itération  $(n + 1)$ .

L'algorithme itératif de Gauss-Newton se présente sous la forme :

$$C^{n+1} = C^n - (J^T * J)^{-1} * J^T * R \quad (\text{V.32})$$

Où :

- $J$  est la matrice jacobienne de dimension  $(N \times 2)$  de  $r$  par rapport à  $c$ , et dont les éléments de la ligne  $i$  sont donnés par :

$$\frac{\partial r_i}{\partial c_1} = e^{-c_2 t_i} - 1 \quad , \quad \frac{\partial r_i}{\partial c_2} = -c_1 t_i e^{-c_2 t_i} \quad (\text{V.33})$$

- $J^T$  : est la matrice transposée de  $J$

Pour effectuer ce calcul matriciel, nous avons utilisé un programme informatique établi dans le langage Java et avec Matlab. Les résultats sont donnés ci-après.

Tableau V.11 : Taux d'élimination maximal estimé par calcul

[P] <sub>0</sub> (mg/L)	Modélisation avec Java		Modélisation avec Matlab	
	$\tau_{max}$ (%)	$k$ (min <sup>-1</sup> )	$\tau_{max}$ (%)	$k$ (min <sup>-1</sup> )
100	70,21	0,022	70,21	0,022
200	63,59	0,018	63,15	0,018
400	56,10	0,020	56,12	0,020

Le calcul a permis de déterminer le taux d'élimination maximal attendu de la réaction d'oxydation Fenton de la molécule de paracétamol dans les conditions expérimentales retenues dans ce travail. D'après ces résultats, on constate que pour toutes les concentrations étudiées, un taux d'élimination de 100 % du polluant ne peut être atteint même si on prolonge indéfiniment le temps de traitement. Il serait très intéressant de vérifier ces résultats expérimentalement dans le cadre de prochaines études.

D'autre part, l'efficacité du procédé dépend fortement de la concentration initiale du polluant, plus cette dernière est élevée moins le procédé est efficace, le taux d'élimination maximal est de 70 % pour une concentration initiale de 100 mg/L de paracétamol alors qu'il n'est que de 56 % pour une concentration initiale de 400 mg/L.

Pour vérifier l'ajustement du modèle théorique sur les valeurs expérimentales, les courbes du taux d'élimination expérimental et taux d'élimination obtenu par le modèle (voir Tableau V.12) sont tracées sur les Figure V.10, Figure V.11 et Figure V.12 sur lesquelles on constate un très bon alignement des points expérimentaux et des points théoriques.

Tableau V.12 : Taux d'élimination théorique

[P] <sub>0</sub> (mg/L)	Modélisation avec Java	Modélisation avec Matlab
100	$\tau = 70,21. (1 - e^{-0,022 t})$	$\tau = 70,21. (1 - e^{-0,022 t})$
200	$\tau = 63,59. (1 - e^{-0,018 t})$	$\tau = 63,15. (1 - e^{-0,018 t})$
400	$\tau = 56,10. (1 - e^{-0,020 t})$	$\tau = 56,12. (1 - e^{-0,020 t})$

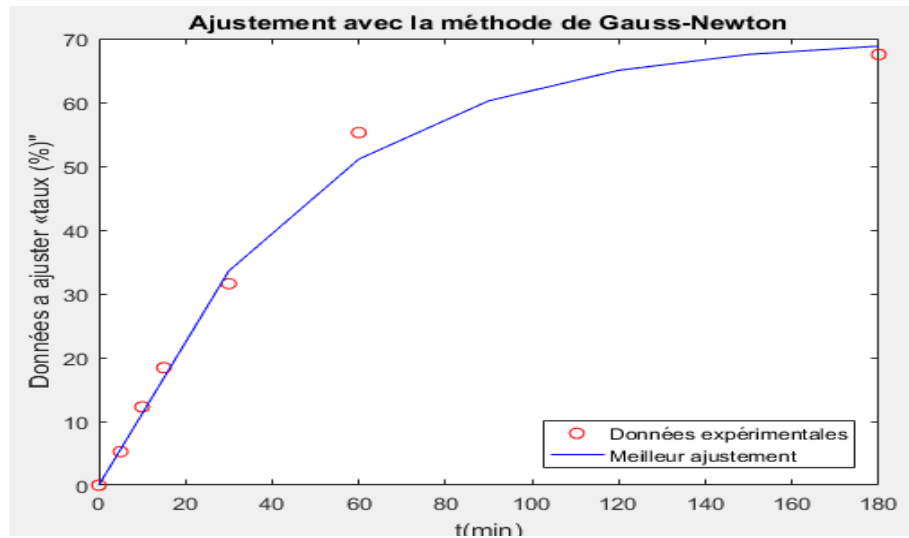


Figure V.10 : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour  $[P]_0 = 100$  mg/L

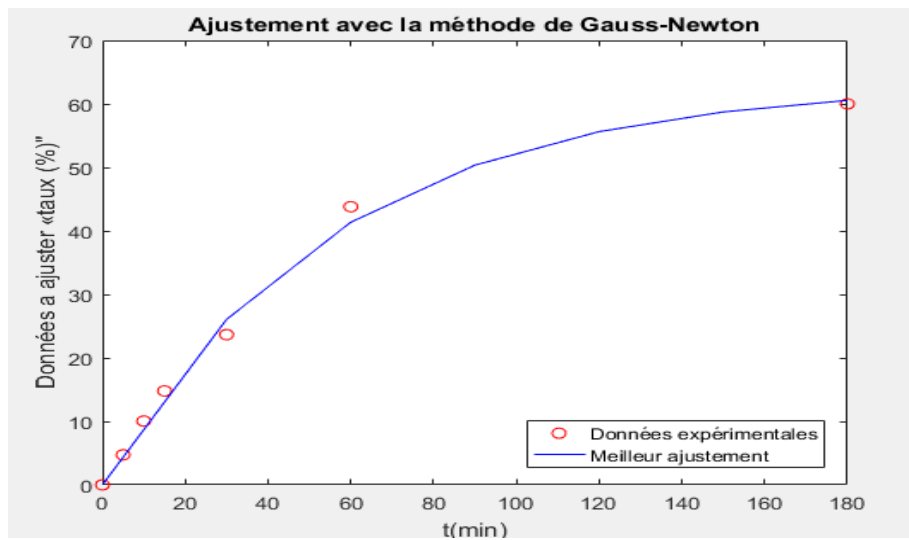


Figure V.11 : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour  $[P]_0 = 200$  mg/L

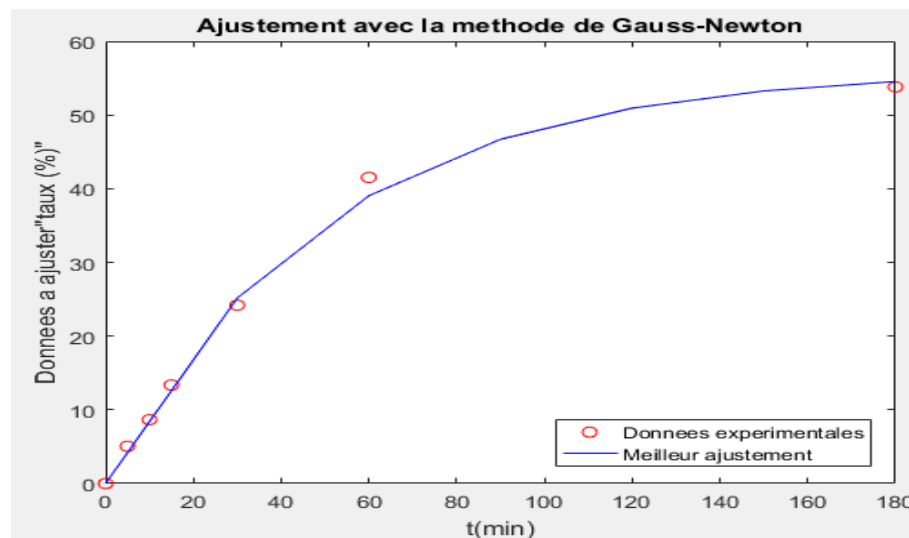


Figure V.12 : Ajustement du modèle aux points expérimentaux pour  $[P]_0 = 400$  mg/L

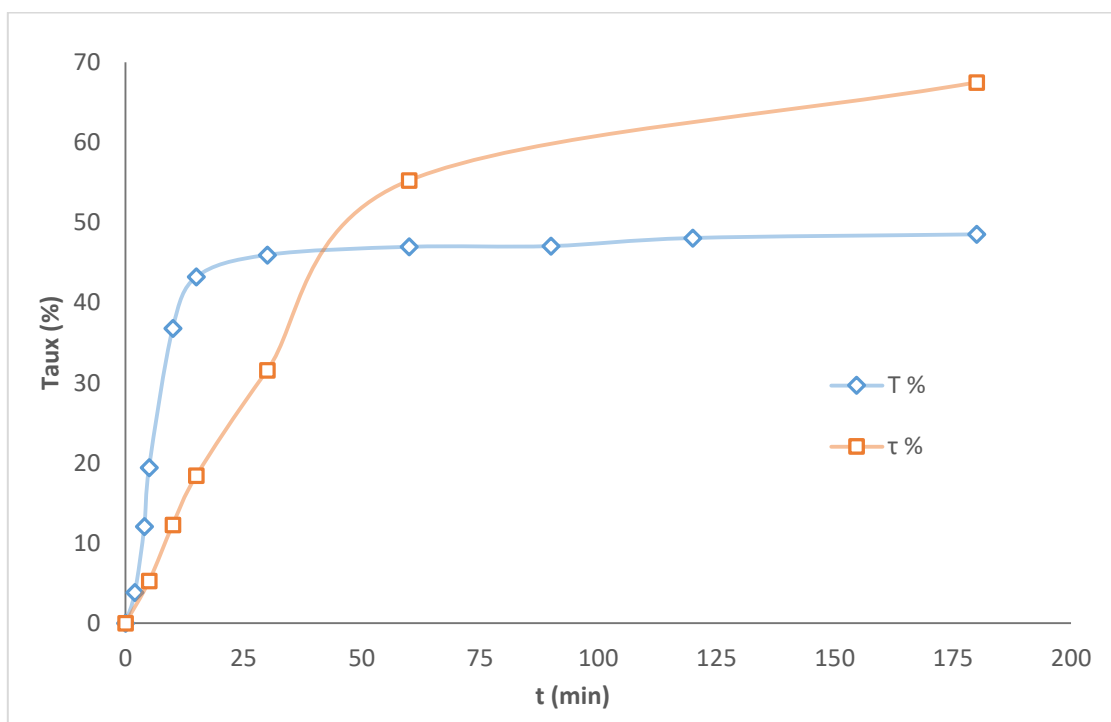
## V.4. Influence du sous-produit de dégradation sur l'oxydation du paracétamol

Afin d'étudier l'effet compétitif des sous-produits d'oxydation sur la dégradation de la molécule cible (paracétamol), la concentration de paracétamol a été suivie en fonction du temps d'oxydation par analyse spectrophotométrique, et ce à la longueur d'onde du maximum d'absorption du paracétamol ( $\lambda_{\max} = 232 \text{ nm}$ ).

Le taux d'élimination de la DCO ( $\tau \%$ ) et le taux d'élimination de la concentration de paracétamol (T %) sont représentées en fonction du temps de réaction sur la Figure V.13.

On note un palier à partir de 15 min de réaction sur la valeur de T %. En effet, ce dernier reste quasiment constant et ne dépasse pas la valeur de 48 % alors que le taux d'élimination de la DCO continue d'augmenter au-delà de 15 min pour atteindre une valeur de 67,5 % au bout de 180 min.

D'après ces résultats, on peut conclure que les sous-produits d'oxydation rentrent en compétition avec la molécule de paracétamol dans la réaction d'oxydation.



**Figure V.13 : Taux d'élimination du paracétamol et de la DCO**

Sous les conditions initiales :  $[P]_0 = 100 \text{ mg/L}$  ;  $\text{pH} = 2,6$  ;  $[\text{Fe}^{2+}] = 15 \text{ mg/L}$  ;  
 $[\text{H}_2\text{O}_2] = 12,8 \text{ mmol/L}$



# **Conclusion générale**



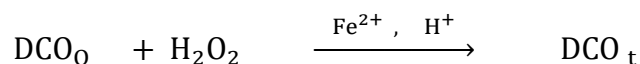
### Conclusion générale

Dans ce modeste travail, la dégradation du paracétamol par le procédé d'oxydation Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) a été effectuée dans l'objectif d'étudier la cinétique du système réactionnel. Ainsi, l'influence de la concentration initiale et du pH a été examinée, les modèles cinétiques de pseudo premier et pseudo second ordre ont été appliqués aux résultats expérimentaux et une modélisation des résultats expérimentaux a été réalisée.

Par ailleurs, l'effet compétitif des sous-produits de dégradation sur l'oxydation de la molécule cible (paracétamol) et l'influence de la vitesse d'agitation sur l'efficacité du procédé ont été explorés.

Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de la DCO en fonction du temps varie en fonction de la concentration initiale. En effet, pour une même durée de traitement et sous les mêmes conditions opératoires, on obtient un taux d'élimination de la DCO de 55 % pour une concentration initiale de 100 mg/L de paracétamol, alors que ce taux ne vaut que 41 % pour une concentration initiale de 400 mg/L de paracétamol. Le taux d'élimination de la DCO varie également en fonction du pH, on obtient au bout d'une heure de réaction un taux d'élimination de 55 %, pour  $\text{pH} = 2,6$  alors qu'il n'est égal qu'à 25 % pour  $\text{pH} = 10$ .

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre sur la réaction de l'élimination de la DCO au cours du temps ont été appliqués aux résultats expérimentaux pour toutes les valeurs de concentration et de pH retenues dans ce travail :



Les résultats obtenus présentent des coefficients de corrélation  $R^2$  proches de 1 pour les deux modèles cinétiques. La réaction d'oxydation Fenton du paracétamol approche donc aussi bien la loi cinétique de pseudo premier ordre que celle du pseudo second ordre sur l'intervalle [0 – 60] min, cette réaction pourrait être décrite comme d'ordre mixte. Ce dernier résultat laisse supposer la présence de mécanismes d'oxydation concurrentiels.

La modélisation des données expérimentales a permis la détermination des taux d'élimination maximums espérés de la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton. On obtient 70 %, 63 % et 56 % respectivement pour une concentration initiale de 100, 200 et 400 mg/L de paracétamol.

Par ailleurs, pour l'influence de la vitesse d'agitation, une baisse d'efficacité du procédé Fenton a été constatée en augmentant la vitesse d'agitation de 200 à 450 rpm. En effet, au bout

## Conclusion générale

---

de trois heures de réaction, le taux d'abattement est à plus de 63 % pour une vitesse d'agitation de 200 rpm alors qu'il n'est qu'à 51% pour une vitesse d'agitation de 450 rpm et ce, pour les mêmes conditions opératoires à savoir, une concentration initiale de 200 mg/L de paracétamol.

Enfin, l'effet compétitif des sous-produits de dégradation dans le procédé d'oxydation a été mis en évidence. En effet, alors que la concentration en paracétamol reste quasiment constante dans le milieu réactionnel au bout de 15 min de réaction, la DCO par contre continue de diminuer en fonction du temps.

Afin de compléter ce travail et pouvoir donner le mécanisme ou les mécanismes d'oxydation du paracétamol, il sera très utile de suivre, en fonction du temps, l'identification des espèces organiques et inorganiques (nitrite, nitrate, ammonium) issues de la dégradation de la molécule étudiée.

Notons aussi qu'il sera très intéressant d'étudier la possibilité de synthétiser des catalyseurs réutilisables pour éliminer l'étape de post traitement du fer dissous et, éventuellement, de neutralisation de l'acide.

Il sera nécessaire de vérifier le modèle théorique utilisé en le confrontant à l'expérience. Mais également, et pour plus de précision, effectuer la modélisation des données expérimentales en prenant en compte plus de paramètres réactionnels (concentrations, pH...) qui serait encore plus intéressante.

Il serait aussi d'un grand intérêt de penser à des combinaisons de traitement pour atteindre une dégradation complète de la molécule étudiée.

## Bibliographie

- [1] **F. A. Velichkova**, «Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques», Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2014.
- [2] **S. Kaniou, K. Pitarakis, I. Barlagianni et I. Poulios**, «Photocatalytic oxidation of sulfamethazine» *Chemosphere*, vol. 60(3), pp. 372-380, 2005.
- [3] **F. Audino, J. M. Toro Santamaria, L. J. Del Valle Mendoza, M. Graells et M. Pérez-Moya**, «Removal of paracetamol using effective advanced oxidation processes,» *International journal of environmental research and public health*, vol. 16, p. (3) : 505, 2019.
- [4] **A. Djahida et A. M'zouri**, «Dégradation d'un polluant organique par des procédés d'oxydation avancée», Mémoire de Master, Adrar: Université Ahmed de Draïa, 2020.
- [5] **A. Gouraud**, «Généralités sur la pharmacologie et les médicaments» 2012. [En ligne]. Available: <https://studylibfr.com/>.
- [6] **Pharmaciens Sans Frontières**, Comité International, «Gestion des médicaments» 2004. [En ligne]. Available: <http://psfci.acted.org/>.
- [7] **P. J. Amar et E. R. Schiff**, «Acetaminophen Safety and Hepatotoxicity where do we go from here?,» *Expert Opin Drug Saf*, vol. 6(4), pp. 341-355, 2007.
- [8] **K. Hamadi et N. Hamel**, «Le recours à l'utilisation des médicaments génériques en milieu hospitalier en Algérie», mémoire de fin de cycle, Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri, 2018.
- [9] **P. Cécile**, «Les médicaments génériques et biosimilaires, Université de Picardie Jules Verne», 2018.
- [10] **T. Boulanger**, «Les Formes Pharmaceutiques et les voies d'administration» 2014. [En ligne]. Available: <https://www.ch-carcassonne.fr>.
- [11] **J. Dangoumau**, «Pharmacologie générale», livre, Université Victor Segalan Bordeaux 2, 2006.
- [12] **Organisation Mondiale de la Santé**, «L'école des Dénominations Communes Internationales,» 2019. [En ligne]. Available: <https://www.who.int>.
- [13] **Pharmaciens Sans Frontières**, «Gestion de la Pharmacie dans les Centres de Santé au niveau périphérique au Bénin» – Manuel de Gestion, Bénin: Direction des Pharmaciens et du Médicament, 2016.
- [14] **L. Coulibaly**, «Etude de la dispensation des antiulcéreux dans les officines privées», thèse de doctorat, Alger: USTHB, 2020.



## Bibliographie

---

- [15] **F. Erika et E. Brutsaert**, «Traitement médicamenteux du diabète sucré,» 2020. [En ligne]. Available: <https://www.msmanuals.com/>.
- [16] **A.B. Maude, J. Alice, M. Catherine et B. Gilles**, «Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques» ifermer, Nantes, 2009.
- [17] «Le marché pharmaceutique mondial - Faits et chiffres» Statista Research Department, Statista, 2019.
- [18] **M. Bidault**, «Prise en charge des intoxications au paracétamol : étude rétrospective sur trois ans dans le service des urgences adultes du CHU de Limoges» thèse de doctorat, Université de Limoges, 2011.
- [19] **M.Taieb-Brahim**, «*Etude conformationnelle d'acétaminophène (paracétamol) : structure et stabilité, thèse de magistère*», Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf, 2017.
- [20] **Académie Nationale de Pharmacie**, «Médicaments et environnement» Septembre 2008. [En ligne]. Available: <https://www.acadpharm.org/>.
- [21] **V. Lecomte**, «Les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ?,» 2013. [En ligne]. Available: <https://ecotoxicologie.fr/>.
- [22] **B. Blondel**, «Résidus médicamenteux dans les eaux», thèse de doctorat, Université de Nante, 2013.
- [23] **M. Bouziani**, «Traitement de l'acétaminophène par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résiduelle», mémoire de fin d'étude, Université du Québec, 2016.
- [24] **A. Alighardashi**, «Composés pharmaceutiques et eaux usées urbaines. I, Analyse bibliographique. II, Effet de deux antibiotiques de type macrolide sur les boues activées», thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine, 2007.
- [25] **D.H. Nguyen**, «Optimisation de la conception et du fonctionnement des stations de traitement des eaux usées», thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2014.
- [26] **N. Nesnas et K. Ouadir**, «Contribution au suivi et traitement des produits de dégradation Fenton du paracétamol», mémoire de fin d'étude, Boumerdès: Université M'Hamed Bougara, 2016.
- [27] **L. F. D. Zambrano et C. Albasi**, «Médicaments dans l'eau - Présence, risques et potentialités de traitement,» 2014. [En ligne]. Available: <https://www.techniques-ingenieur.fr/>.
- [28] **J.M. Berland et C. Juery**, «Les procédés membranaires pour le traitement de l'eau,» 2002. [En ligne]. Available: <https://www.oieau.fr/>.

## Bibliographie

---

- [29] **A. Ammi Said**, «Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires», Boumerdès: University M'Hamed Bougara, 2019.
- [30] **G.Crini et P. M. Badot**, «Traitement et épuration des eaux industrielles polluées – Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique», Presses ,livre,Universitaires de Franche-Comte, 2007.
- [31] **K. Moulahsene et R. Chabni**, «Oxydation et biodégradation de l'antibiotique tétracycline par le procédé Fenton»,mémoire de master, Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri , 2016.
- [32] **D. Guettaia**, «Elimination de deux polluants organiques, le Bisphénol-A et l'ibopofène par des procédés d'oxydation avancées», thèse de doctorat,Tlemcen: Université Abou-Bekr Belkaid, 2017.
- [33] **H. Iboukhlouf**, «Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydation avancée basés sur le système Fenton-like (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Cu) »,thèse de doctorat, Tizi-Ouzou: Université Mouloud Mammeri, 2014.
- [34] **F. Zaviska, P. Drogui, G. Mercier et J.F. Blais**, «Procédés d'oxydation avancés dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires» *Revue des sciences de l'eau*, vol. 22, pp. 535-564, 2009.
- [35] **M. Landry-Carter**, «*Le traitement d'eaux de détoxification de bois traité par procédés d'oxydation simple et avancée*», Québec: Université de Sherbrooke , 2017.
- [36] **K. Suslick**, «Ultrasound: Its chemical, physical and biological effects» ,*The Journal of the Acoustical Society of America*, vol. 87, p. 919, 1990.
- [37] **H. Issa Hamoud**, «Réactivité de catalyseurs à base de cérium pour l'oxydation catalytique des colorants textiles en procédé Fenton/photo Fenton»,thèse de doctorat, Université de Lorraine, 2015.
- [38] **N. Nasri et N. Khelouiati**, «Etude paramétrique de l'oxydation fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) du paracétamol»,mémoire de fin d'étude, Boumerdes: Université M'hamed Bougara, 2016.
- [39] **C. Vanhaverbeke**, «Cinétique chimique» ,2012. [En ligne]. Available: <https://docplayer.fr/>.
- [40] B. Aumont, «Cinétique chimique», [En ligne]. Available: <http://www.lisa.u-pec.fr/>.
- [41] «Techniques d'analyse quantitative : La spectrophotométrie», [En ligne]. Available: <http://dlecorgnechimie.fr/>.
- [42] «TP Spectrophotométrie : pKa d'un indicateur coloré, Lycée F.BUISSON PTSI», [En ligne]. Available: <https://docplayer.fr/>.

## Bibliographie

---

- [43] «digiSchool Physique Chimie», [En ligne]. Available: <https://www.ilephysique.net/>.
- [44] **B. Samir**, « Dégradation électrochimique du thiabendazole et l'imazalil. Étude de réactivité atmosphérique des composés aromatiques hétérocycliques azotés », Reims: Université de Reims Champagne-Ardenne, 2018.
- [45] **S. Bouafia**, «Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction Fenton», Blida: Université de Saad Dahleb , 2010.
- [46] **H. T. Van, L. H. Nguyen, T. K. Hoang, T. T. Nguyen, T. N. H. Tran, T. B. H. Nguyen, X. H. Vu, M. T. Pham, T. P. Tran, T. T. Pham, H. D. Nguyen, H.P. Chao, C.C. Lin et X. Nguyen**, «Heterogeneous Fenton oxidation of paracetamol in aqueous solution using iron slag as a catalyst: Degradation mechanisms and kinetics» , *Environmental Technology & Innovation*, vol. 18, 2020.
- [47] **A. Dirany**, «Etudes cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfamethoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée : mesure et suivi d'évolution de l», Université Paris Est, 2010.
- [48] **B. Boye, M. M. Dieng et E. Brillas**, «Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectro-Fenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid», *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 557, pp. 135-146, 2003.
- [49] **W. Z. Tang et C. P. Huang**, «2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent» , *Environmental Technology*, vol. 17:12, pp. 1371-1378, 1996.
- [50] **C.Y. Kuo et S.L. Lo**, «Oxidation of aqueous chlorobiphenyls with photo-Fenton process» ,*Chemosphere*, vol. 38(9), pp. 2041-2051, 999.
- [51] **H. Gallard, J. de Laat et B. Legube**, «Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mécanismes réactionnels et modélisation» , *New Journal of Chemistry*, vol. 22, pp. 263-268, 1998.
- [52] **A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton et S. R. Cater**, «Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water», *Solar Energy*, vol. 56(5), pp. 439-443, 1996.
- [53] **H. Ménana**, «Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse», thèse de doctorat, Université Toulouse III Paul Sabatier, 2010.
- [54] **C. K. Duesterberg, W. J. Cooper et T. D. Waite**, «Fenton-mediated oxidation in the presence and absence of oxygen», *Environ. Sci. Technol.*, pp. 5052-8, 2005.
- [55] **S. Contreras, D. Ollis et S. Esplugas**, «Engineering aspects of the integration of chemical and biological oxidation: simple mechanistic models for the oxidation treatment», *J. Environ. Eng.*, vol. 130, p. 967–974, 2004.

## Bibliographie

---

- [56] **M. Pérez-Moya, H. Mansilla et M. Graells**, «A practical parametrical characterization of the Fenton and the photo-Fenton sulfamethazine treatment using semi-empirical modelling», *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 86, p. 826–831, 2011.
- [57] **M. S. Lucas et J. P. Peres**, «Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: kinetic study», *Journal of Hazard Mater*, vol. 168, p. 1253–1259, 2009.
- [58] **M. Rodríguez, S. Malato, C. Pulgarin, S. Contreras, D. Curco et J. Gimenez**, «Optimizing the solar photo-Fenton process in the treatment of contaminated water. Determination of intrinsic kinetic constants for scale-up», *Solar Energy*, vol. 79, p. 360–368, 2005.

# Annexe 1 : Titration de la solution de peroxyde d'hydrogène $\text{H}_2\text{O}_2$ par le permanganate de potassium

La méthode de dosage utilisée est la méthode de dosage par manganométrie.

### ➤ Dilution de l'eau oxygénée

Une dilution au 1/100 est effectuée à partir de la solution commerciale d'eau oxygénée commerciale.

### ➤ Dosage de l'eau oxygénée

Mettre dans le bécher :

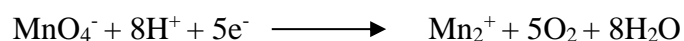
- 5ml d'eau oxygénée diluée 100 fois ;
- 2ml d'acide sulfurique 1N ;
- 10ml d'eau distillé.

Le mélange est incolore. C'est la solution à titrer :

- Mettre dans la burette une solution aqueuse violette de permanganate de potassium de concentration connue  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L ;
- Verser la solution titrante dans le mélange à titrer jusqu'à l'apparition d'une légère teinte rose-violacée.
- Répéter le dosage deux à trois fois.
- Lire sur la burette la valeur du volume équivalent :  $V_e = 6,4$  ml.

### ➤ Réaction et équation bilan du dosage

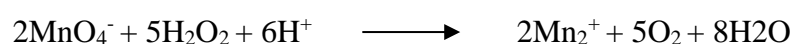
Par réaction avec le peroxyde d'hydrogène, les ions permanganates sont réduits, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple  $\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}$  :



Par réaction avec les ions permanganate, le peroxyde d'hydrogène est oxydé, en milieu acide, selon la demi-réaction électronique associée au couple  $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}_2$



L'équation bilan de la réaction de dosage est donc :



## Annexes

Les ions permanganate violets ajoutés réagissent et se transforment en ions manganèse incolores. Le liquide du bécher reste donc incolore tant qu'il contient des molécules de peroxydes d'hydrogène. Lorsque le liquide prend une teinte violacée, c'est qu'il ne reste plus de peroxyde d'hydrogène : les ions permanganates ne peuvent pas réagir. On a atteint l'équivalence.

### ➤ Calcul du titre volumique et le pourcentage massique % de l'eau oxygénée

#### a- Le titre volumique

Le titre volumique de l'eau oxygénée est le volume de dioxygène mesuré en litre que peut théoriquement dégager un litre d'eau oxygénée par décomposition totale.

Pour une eau oxygénée à  $n$  mol/L de peroxyde d'hydrogène, 1 L d'eau peut dégager  $n/2$  mol de dioxygène :

La réaction de dismutation de  $H_2O_2$  donne :



$$22,4 \cdot n/2 = 11,2 n \text{ [L]}.$$

$$[H_2 O_2] = \frac{\text{Titre volumétrique}}{11,2} \Rightarrow \text{Titre volumique} = [H_2 O_2] \cdot 11,2$$

$$\text{Titre volumique}_{[H_2 O_2]} = 6,4 \times 11,2 = 71,68 \text{ L/L}$$

#### b- pourcentage massique (%)

Le pourcentage massique indique la proportion d'un composé dans un mélange donné, il est exprimé par :

$$W = \frac{m_i \text{ (g/mol)}}{m_{\text{totale}} \text{ (g/mol)}} \times 100$$

Pour notre composé ( $H_2O_2$ ) :

$$W = \frac{m_{H_2 O_2}}{m_{H_2 O_2} + m_{H_2 O}} \times 100 \Rightarrow W = \frac{[H_2 O_2] \cdot V_{H_2 O} \cdot M_{H_2 O_2}}{[H_2 O_2] \cdot V_{H_2 O} \cdot M_{H_2 O_2} + m_{H_2 O}} \times 100$$

$$W = \frac{6,4 \times 1 \times 34}{6,4 \times 1 \times 34 + 1000} \times 100 = 17,8 \%$$

# Annexe 2 : Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)

La détermination de la demande chimique en oxygène dans les effluents : méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium, MA. 315- DCO 1.0, du Centre d'Expertises et Analyses Environnementales du Québec, a été retenue dans ce travail.

### ➤ Réactifs et étalons

Tous les réactifs utilisés sont de qualité analytique.

### ➤ Préparation des solutions

#### ▪ Solution de digestion

Dissoudre 10,2 g de  $K_2Cr_2O_7$ , préalablement séché à 105°C pendant 2 heures, dans environ 500 ml d'eau. Ajouter doucement 167 ml de  $H_2SO_4$  et 33,3 g de  $HgSO_4$ . Agiter jusqu'à dissolution complète, laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### ▪ Réactif acide

Verser 23,4 g d' $Ag_2SO_4$  dans une bouteille de 4,25 Kg de  $H_2SO_4$ . Laisser reposer 1 à 2 jours afin que l' $Ag_2SO_4$  soit complètement dissous.

La solution doit être conservée à l'obscurité.

#### ▪ Solution d'acide sulfurique 9N

Diluer 250 ml de  $H_2SO_4$  dans environ 500 ml d'eau distillée. Laisser refroidir et compléter à 1000 ml avec de l'eau distillée.

#### ▪ Solution étalon de 10000 mg/L $O_2$

Sécher le biphthalate de potassium ( $KHC_8H_4O_4$ ) au four à 120°C pendant 2 heures et laisser refroidir au dessiccateur.

Dissoudre 2,125g de biphthalate de potassium dans environ 200 ml et compléter à 250 ml avec de l'eau distillée. Cette solution se conserve 2 ans à environ 4 °C.

#### ▪ Solution fille (1000 mg/L $O_2$ ) à partir de la solution mère (10000 mg/L $O_2$ )

Dans une fiole de 500ml mettre :

- 500 ml d'eau distillée ;
- 50 ml de la solution mère.

## Annexes

### ➤ Préparation des étalons pour la méthode à haut niveau

#### Préparation des étalons

Fiole	0	1	2	3	4	5
[Solution fille] (mg/L)	0	100	200	300	500	800
Volume final (ml)	100	100	100	100	100	100
Volume à prélever de la solution à 1000 (mg/L)	0	10	20	30	50	80
Volume H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (ml)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

### ➤ Protocole d'analyse

Préparation des échantillons

Les solutions étalons et les échantillons sont traités de la même façon.

- Homogénéiser l'échantillon ;
- Prélever à l'aide d'une pipette 2,5 ml d'échantillon et l'introduire dans un tube du DCO ;
- Ajouter lentement 1,5 ml de la solution de digestion à l'aide d'une burette dans chaque éprouvette ;
- Ajouter lentement 3,5 ml du réactif acide, visser fermement le bouchon. Par la suite mélanger à l'aide d'un agitateur vortex ;
- Mettre les tubes dans un thermoréacteur (DCO mètre) pendant 2 heures à  $150 \pm 2^\circ\text{C}$ .
- Retirer du DCO mètre et laisser refroidir à température ambiante ;
- Faire passer l'échantillon au spectrophotomètre pour une longueur d'onde  $\lambda = 600 \text{ nm}$ .



## Annexe 3 :

# Le code Matlab de la régression non-linéaire de Gauss-Newton

Cas 1 : pour une concentration initiale de paracétamol 100 mg/L

```
function NewtonMethod

    %c'est un vecteur de dimension 2x1 contenant les paramètres choisis
    initialement
    c(1,1) = 68;
    c(2,1) = 0.0133;
    %R = y - (c(1).*(1-exp(-c(2).*t))); -> forme de l'équation à minimiser
    %dR1 = (1-exp(-c(2).*t)); -> forme de la première dérivée en
c(1)
    %dR2 = -t.*c(1).*exp(-c(2).*t); -> forme de la seconde dérivée en c(2)
    %données expérimentales
    t = [0 ; 5 ; 10 ; 15 ; 30 ; 60;180];
    Taux = [0 ; 5.26 ; 12.28 ; 18.42 ; 31.58 ; 55.26;67.5];

    %il y aura 4 itérations
    for inc = 1:4
        %calcul du jacobien
        J(1:length(t),1) = exp(-c(2).*t)-1;
        J(1:length(t),2) = -t.*c(1).*exp(-c(2).*t);

        %calcul des résidus
        R = Taux-(c(1).*(1-exp(-c(2).*t)));

        % calcul de l'incrément de Delta
        Delta = -inv(J.'*J)*(J.'*R);
        %incrément de paramètres
        c = c+Delta;
    end
    %calcul de la RMSE
    rmse = (sum(R.^2)/length(R))^0.5;

    %calcul de l'écart type (standard déviation)
    stdv = (sum(R.^2)/(length(R)-length(c)))^0.5;

    %évaluation des données ajustées
    ta = 0:30:180;Da = (c(1).*(1-exp(-c(2).*ta)));
    %affichage des résultats
    fprintf('\ntaux max = %f\nk = %f\n\n', c);fprintf('rmse = %f\n', rmse);
    fprintf('stdv = %f\n\n', stdv);

    %affichage du graphique
    figure
    h = plot(t, Taux, 'or', ta, Da, 'b'); legend(h, {'Données
    expérimentales' 'Meilleur ajustement'}, 'location', 'southeast')
    title('Ajustement avec la méthode de Gauss-Newton');
    xlabel('t(min)');ylabel('Données à ajuster "taux (%)");
```

## Annexes

**Remarque :** pour les concentrations initiales de paracétamol 200 mg/L et 400 mg/L, on a appliqué le même script, sauf qu'il faut introduire le Taux et  $c(1,1)$  et  $c(2,1)$  qui correspond à chaque concentration.

**Résultats obtenus de la modélisation avec le code MatLab :**

$[P]_0$ (mg/L)	$\tau_{max}$ (%)	$k$ ( $\text{min}^{-1}$ )
<b>100</b>	70.21	0.022
<b>200</b>	63.15	0.018
<b>400</b>	56.12	0.020

## Le code Java de la régression non-linéaire de Gauss-Newton

```
/* ===== */
/*          pgm.js          */
/* ----- */
/* 2021/04/26 -          */
/* ----- */
/* Methode Gauss-Newton.          */
/* ===== */
/* ===== */
/* Donnees.          */
var XY = [
    [0, 0],
    [5, 0.090909092],
    [10, 0.200000001],
    [15, 0.272727274],
```

## Annexes

```
[30, 0.472727273],
[60, 0.690909091]
];          /* Tableau 2D de points (Xi, Yi) */
var Const = [0.9, 0.01];      /* Valeurs initiales des constantes */
const Precision = 1 / 1000;   /* Precision relative du calcul */
/* ===== */
/* Methodes.                  */
/* ----- */
/* Methode des moindres carres (fonction principale). */
mmc = function()
{
  var nb, no;                /* Nombre et numero d'iteration */
  var end;                   /* V si met fin à l'iteration */
  var trouve;                /* V si trouve solution */
  var errRate;               /* Erreur relative */
  var scResidu0;             /* Somme carres residus initiale */
  var Jacob;                 /* Matrice Jacobienne */
  var Residu;                /* Vecteur des residus */
  var Grad;                  /* Matrice Gradient */
  var scResidu;              /* Somme des carres des residus */
  var i;                     /* Pour parcourir les constantes */
  console.log(' Constantes initiales:');
  for (i = 0; i < Const.length; i += 1)
    console.log('Constante ' + (i + 1) + ' : ' + Const[i]);
  console.log('-----');
  errRate = 9999999;
  scResidu0 = ObtientSCResidu();
  console.log('Somme des carres des residus INITIALE : ' + scResidu0);
  console.log('Erreur relative INITIALE : Undefined');
  console.log('-----');
  nb = 20;
  no = 0;
  end = false;
```

## Annexes

---

```
trouve = false;
while ((no < nb) && (end == false) && (errRate > Precision))
{
    Jacob    = ObtientJacob();
    Residu   = ObtientResidu();
    Grad     = ObtientGradient(Jacob);
    Const    = math.subtract(Const, math.multiply(Grad, Residu));
    scResidu = ObtientSCResidu();
    if (!isNaN(scResidu) && (scResidu > 0))
    {
        errRate = math.abs(scResidu - scResidu0) / scResidu0;
        console.log('Somme des carres des residus (iteration ' + (no + 1) + ') :' + scResidu);
        console.log('Erreur relative (iteration ' + (no + 1) + ') :' + errRate);
        console.log('-----');
        if (errRate > Precision)
            scResidu0 = scResidu;
        else
        {
            console.log(' Constantes solution:');
            for (i = 0; i < Const.length; i += 1)
                console.log('Constante ' + (i + 1) + ' : ' + Const[i]);
            end    = true;
            trouve = true;
        }
    }
    else
        end = true;
    no = no + 1;
}
if (trouve == false)
    console.log('Solution non trouvee: Nombre d\'iterations insuffisant ou Valeurs initiales des constantes
irrealistes');
} /* mmc */
```

## Annexes

---

---


```
/* ----- */
/* Retourne la matrice Jacobienne. */
ObtientJacob = function()
{
  var Jacob;          /* Matrice Jacobienne */
  var i;              /* Pour parcourir tableau des pnts */
  Jacob = [];
  for (i = 0; i < XY.length; i += 1)
  {
    var ligne;        /* Une ligne de matrice Jacobienne */
    var elem, elem2; /* elements de matrice Jacobienne */
    ligne = [];
    elem = math.exp(-Const[1] * XY[i][0]) - 1;
    elem2 = -Const[0] * XY[i][0] * math.exp(-Const[1] * XY[i][0]);
    ligne.push(elem, elem2);
    Jacob.push(ligne);
  }
  return(Jacob);
} /* ObtientJacob */
/* ----- */
/* Retourne le vecteur des residus. */
ObtientResidu = function()
{
  var Residu;         /* Vecteur des residus */
  var i;              /* Pour parcourir tableau des pnts */
  var elem;           /* element du Vecteur des residus */
  Residu = [];
  for (i = 0; i < XY.length; i += 1)
  {
    elem = XY[i][1] - Const[0] * (1 - math.exp(-Const[1] * XY[i][0]));
    Residu.push(elem);
  }
  return(Residu);
}
```

## Annexes

---

```
    } /* ObtientResidu */
    /* ----- */
    /* Retourne la somme des carres des residus.          */
    ObtientSCResidu = function()
    {
        var scResidu;          /* Somme des carres des residus */
        var i;                 /* Pour parcourir tableau des pnts */
        var terme;            /* Term de la somme des carres */
        scResidu = 0;
        for (i = 0; i < XY.length; i += 1)
        {
            terme = XY[i][1] - Const[0] * (1 - math.exp(-Const[1] * XY[i][0]));
            scResidu = scResidu + math.square(terme);
        }
        return(scResidu)
    } /* ObtientSCResidu */
    /* ----- */
    /* Retourne la matrice Gradient.                    */
    ObtientGradient = function(Jacob)
    {
        var Grad;             /* Matrice Gradient */
        var M1, M2, M3;       /* Pour calculs intermediares */
        M1 = math.transpose(Jacob);
        M2 = math.multiply(M1, Jacob);
        M3 = math.inv(M2);
        Grad = math.multiply(M3, M1);
        return(Grad);
    } /* ObtientGradient */
```

## Annexe 4 : Fiche technique de la poudre de paracétamol utilisée

 <b>安丘市鲁安药业有限责任公司</b> <b>ANQIU LU'AN PHARMACEUTICAL CO., LTD.</b> No. 35, Weixu North Road, Anqiu, Shandong China Tel: 86-536-4390033 Fax: 86-536-4390033 E-mail: <a href="mailto:luan@luanpharm.com">luan@luanpharm.com</a> <a href="http://www.luanpharm.com">Http://www.luanpharm.com</a>			
Certificate of Analysis			
Product:		Paracetamol 3000 KG PARACETAMOL	
Batch No.:		1410953	
Quantity:		3000kg	
Packing:		25kg/fibre drum	
Manufacturing Date:		2014.08.24	
Expiry Date:		2018.08.24	
Standard:		BP2013	
Tests	Specification	Test Reference	Analysis Results
Appearance:	A white or almost white crystalline powder, odorless, slight bitterness.	BP monograph for Paracetamol	Conforms
Solubility**:	Sparingly soluble in water, freely soluble in alcohol; very slightly soluble in methylene chloride.	BP monograph for Paracetamol	Conforms
Identification (a):	Melting point: 168-172°C	BP Appendix V A	170°C
Identification (c):	Infra - red spectrum conforms to that of the reference standard.	BP Appendix II A	Conforms
Related Substances:	Impurity J: 4-Chloroacetanilide ≤10ppm Impurity K: 4-Aminophenol ≤50ppm Impurity F: 4-nitrophenol ≤0.05% Any other impurity: ≤0.05% Total of other impurity: ≤0.1%	BP monograph for Paracetamol, HPLC method	ND* ND ND 0.005% 0.015%
Loss on Drying:	≤0.5%	BP Appendix IX D	0.12%
Sulfated ash:	≤0.1%	BP Appendix IX A	0.03%
Heavy Metals:	≤20ppm	BP Appendix VI method B	<20ppm
Assay:	99.0-101.0%	BP monograph for Paracetamol, Titration method)	100.0%
Conclusion:	It conforms to BP2013.		
QA Manager:	1011	Analyst:	Checker:

\*: ND means not detected.  
 \*\*: Skip test.  
 Manufacturer: Anqiu Lu'an Pharmaceutical Co., Ltd. *Issued on behalf of*  
 Anqiu Lu'an Lab Limited  
 Tel: 101-381200327680