

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en

Génie de l'Environnement

Dégradation De l'Azithromycine par Oxydation Fenton :Optimisation par les plans factoriels

Réalisé par

ELAGLIA Wafaà Fatima Zohra

Sous la direction de

Mme. Naima OUAZENE MCA UMBB Boumerdès

Mme. Chahinez TCHEKIKEN MCB ENP Alger

Présenté et soutenu le 06 juillet 2022

Devant le Jury :

Présidente	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP Alger
Examineurs	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP Alger
Promotrice	Mme. Naima OUAZENE	MCA	UMBB Boumerdès
Co-promotrice	Mme. Chahinez TCHEKIKEN	MCB	ENP Alger

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE



Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la

Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



Département Génie de l'Environnement
Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement

Mémoire de projet de fin d'études
Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'Etat en

Génie de l'Environnement

Dégradation De l'Azithromycine par Oxydation Fenton :Optimisation par les plans factoriels

Réalisé par

ELAGLIA Wafa à Fatima Zohra

Sous la direction de

Mme. Naima OUAZENE MCA UMBB Boumerdès

Mme. Chahinez TCHEKIKEN MCB ENP Alger

Présenté et soutenu le 06 juillet 2022

Devant le Jury :

Présidente	Mme Naima BELHANECHÉ	Professeure	ENP Alger
Examineurs	M. Yacine KERCHICH	MCA	ENP Alger
Promotrice	Mme. Naima OUAZENE	MCA	UMBB Boumerdès
Co-promotrice	Mme. Chahinez TCHEKIKEN	MCB	ENP Alger

Résumé

ملخص : تحلل أزيثروميسين بواسطة أكسدة فينتون

موضوع هذه الدراسة هو إزالة ملوث صيدلاني (أزيثروميسين) غير القابلة للتحلل الحيوي متواجد في البيئة المائي تم تطبيق عملية أكسدة فنتون ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)، وتمت مراقبة كفاءة هذا العلاج من خلال تحليل المعلمة الكلية COD. تم فحص معاملات الأس الهيدروجيني وتركيز محفز H_2O_2 و Fe^{2+} الذي تم إدخاله في وسط التفاعل. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن معدل إزالة COD يختلف باختلاف المعلمات الثلاثة ووفقاً للتفاعلات بينهما. في الواقع، ينتقل هذا المعدل من 75% إلى 50% إلى 58% على التوالي للأس الهيدروجيني 2.5 و 3.5 و 4.5. تعتمد كفاءة العملية أيضاً على تركيز المحفز، بمعدلات 64% تم الحصول عليها بعد 90 دقيقة من التفاعل بتركيز $[\text{Fe}^{2+}] = 4,7$ ممول / لتر و 44% عند $[\text{Fe}^{2+}] = 1,32$ ممول / لتر، ويعتمد أيضاً على تركيز H_2O_2 (58% لـ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02$ مول / لتر ، 67% لـ $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03$ مول / لتر).

سمح تطبيق النماذج الرياضية للتصميم التجريبي بتحليل النتائج التجريبية وتحسينها.

الكلمات الرئيسية: أكسدة فنتون ، أزيثروميسين ، إزالة COD ، نماذج رياضية

Summary: degradation of azithromycin by Fenton oxidation

The removal of azithromycin, which is one of the non-biodegradable substances increasingly present in aqueous media, was the subject of this study. The Fenton oxidation process ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) was applied, and the efficiency of this treatment was monitored by analysing the overall parameter COD. The parameters pH and concentration of H_2O_2 and Fe^{2+} catalyst introduced into the reaction medium were examined. The results obtained show that the COD removal rate varies according to the 3 parameters and according to the interactions between them. Indeed, this rate goes from 75% to 50% to 58% respectively for pH 2.5, 3.5 and 4.5. The efficiency of the process also depends on the concentration of the catalyst, with rates of 64% obtained after 90 minutes of reaction at a concentration of $[\text{Fe}^{2+}] = 4.7\text{mmol/L}$ and 44% at $[\text{Fe}^{2+}] = 1.32\text{mmol/L}$, and also depends on the concentration of H_2O_2 (58% for $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.02\text{mol/L}$, 67% for $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0.03\text{mol/L}$).

The application of mathematical models of experimental design allowed the analysis and optimisation of the experimental results.

Keywords: Fenton oxidation, azithromycin, COD removal, Mathematical Models

Résumé :

L'élimination de l'azithromycine, 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 ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$) a été appliqué, et l'efficacité de ce traitement a été suivie par l'analyse du paramètre global DCO. Les paramètres pH et concentration en H_2O_2 et en catalyseur Fe^{2+} introduites dans milieu réactionnel ont été examinés. Les résultats obtenus montrent que le taux d'élimination de la DCO varie en fonction des 3 paramètres et en fonction des interactions entre eux. En effet, ce taux passe de 75 % à 50 % à 58 % respectivement pour des pH de 2,5, 3,5 et 4,5. L'efficacité du procédé dépend également de la concentration du catalyseur, on obtient au bout de 90min de réaction des taux de 64%, à une concentration $[\text{Fe}^{2+}] = 4,7\text{mmol/L}$ et 44 % à $[\text{Fe}^{2+}] = 1,32\text{mmol/L}$, et dépend aussi de la concentration du H_2O_2 (58% pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,02\text{mol/L}$, 67% pour $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03\text{mol/L}$).

L'application des modèles mathématiques de plan d'expérience a permis d'analyser et d'optimiser les résultats expérimentaux.

Mots clés : Oxydation Fenton, Azithromycine, Elimination de la DCO, Modèles Mathématiques

Remerciements

Je tiens d'abord à remercier Dieu le tout puissant qui m'a guidé dans mon chemin de vie et qui m'a accordé tant de biens.

Ce Projet de Fin d'Etudes a été réalisé, au sein du Laboratoire dirigé par **Professeure BELHANECHÉ Naima**.

Je voudrais exprimer toute ma reconnaissance à mes Promotrices madame **OUAZENE Naima** et madame **TCHEKIKEN Chahinez**, pour l'encadrement et la bonne conduite de mes recherches, pour leur aide, leur disponibilité, leur dynamisme, la confiance qu'elles m'ont accordée, leurs précieux conseils qui ont été d'une grande importance dans la réalisation de mon travail et leur optimisme à toute épreuve.

Je tiens à exprimer aussi mes sincères remerciements et ma reconnaissance à **M. ZAHY Salah Eddine**, doctorant de l'Ecole Nationale Polytechnique pour sa collaboration et son aide dans la réalisation de mon projet de fin d'étude.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux membres du jury Pr **BELHANECHÉ Naima** pour l'honneur qu'elle me fait en présidant ce jury.

Je remercie monsieur **KERCHICH Yacine**, chef du Département Génie de l'environnement, d'avoir accepté d'examiner mon travail.

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

Je remercie chaleureusement tous les membres de ma famille qui n'ont cessé de croire en ce travail et qui m'ont été d'un grand support dans tous les moments difficiles

Je ne peux oublier tous mes camarades et aujourd'hui amis avec lesquels ces trois années resteront à jamais gravées dans ma mémoire.

Enfin, je remercie l'ECOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE qui m'a donné l'occasion de faire un grand pas dans ma vie

Dédicaces

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

A ma chère mère 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 mon père pour son amour et ses prières tout au long de mes études.

A ma chère sœur Farah pour son immense amour, son soutien et sa patience. Merci d'être là quand ça ne va pas. Merci de me prêter ton épaule quand j'en ai de besoin. Merci d'apaiser mes pleurs peu importe la situation

A ma chère sœur Asmaà pour ses encouragements et soutien moral.

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.

A ma chère Yousra ma camarade de classe, ma coloc de chambre, mon amie et ma sœur qui a toujours répondu présent, qui m'as toujours aidé et soutenu dans toutes les situations possibles et inimaginables. J'espère qu'on restera amies pour toujours.

A mes chers Maria, Dounya, Ahlem, Ramzi, Narimane, Izo, Hamza, Rania Tinhinane et Aicha, je ne peux trouver les mots justes et sincères pour vous exprimer mon affection et mes pensées. Vous êtes pour moi des frères et des amies sur qui je peux compter.

A mon groupe de filles G8 Sabi, Lydia, Tina, Kiza, Amel et Serine, en témoignage de l'amitié qui nous unit et des souvenirs de tous les moments que nous avons passés ensemble, je vous dédie ce travail et je vous souhaite une vie pleine de santé et de bonheur.

Tout cela dit, je tiens finalement à me dire, Wafaà, Merci, de tous les efforts, les sacrifices, d'avoir continué jusqu'au bout et de m'avoir satisfait.

Table Des Matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Nomenclature

Liste des abréviations

Introduction générale.....	18
I. Chapitre I : Les médicaments.....	22
I.1. Définition du médicament	23
I.1.1. Définition légale	23
I.1.2. Définition technologique du médicament	23
I.2. Composition du médicament	23
I.2.1. Le ou les Principe(s) Actif(s) (PA)	23
I.2.2. Les excipients	23
I.3. Dénomination commune internationale (DCI)	23
I.4. Formes pharmaceutiques	24
I.5. Classification des composés pharmaceutiques par classe pharmacologique.....	24
I.5.1. Les anti-inflammatoires.....	24
I.5.2. Les analgésiques.....	25
I.5.3. Les anticancéreux	25
I.5.4. Les antihypertenseurs	26
I.5.5. Les β -bloquants	26
I.5.6. Les antidépresseurs	26
I.5.7. Les antibiotiques	26
I.5.8. Les antiviraux	26
I.6. L'Azithromycine	27
I.6.1. Historique	27
I.6.2. Définition	27

Table Des Matières

I.6.3.	Nomenclature UIPAC	28
I.6.4.	Toxicité.....	28
I.6.5.	Propriétés physiques et chimiques	29
II.	Chapitre II : Problématique des polluants pharmaceutiques	30
II.1.	Les polluants émergents	31
II.2.	Les polluants pharmaceutiques.....	31
II.3.	Les voies de contamination	32
II.3.1.	Les rejets domestiques associés aux excréta.....	32
II.3.2.	Les installations industrielles de production de médicaments	32
II.3.3.	Les apports provenant de médicaments non utilisés	33
II.3.4.	Les établissements de soin, notamment les hôpitaux.....	33
II.3.5.	Les rejets associés aux résidus vétérinaires.....	33
II.4.	Impact environnemental des médicaments.....	34
II.4.1.	Les eaux.....	34
II.4.2.	Sol.....	37
II.4.3.	Air.....	38
II.5.	Impact des polluants émergents sur la santé humaine	38
II.6.	Évaluation des risques de l'azithromycine.....	39
II.7.	Traitement des eaux contaminées par les médicaments	40
II.7.1.	Procédés biologiques.....	40
II.7.2.	Procédés physico-chimiques	41
II.7.3.	Procédés chimiques	44
II.7.4.	Procédés physiques	45
III.	CHAPITRE 3 : Les procédés d'oxydation avancée	46
III.1.	Introduction.....	47
III.2.	Propriétés du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	48

Table Des Matières

III.2.1.	Propriétés physiques	48
III.2.2.	Propriétés chimiques.....	48
III.3.	Décomposition du H ₂ O ₂	48
III.3.1.	Photochimie	48
III.3.2.	Photocatalyse	49
III.3.3.	L'électrochimie.....	50
III.3.4.	Electro-Fenton	51
III.3.5.	Le système Photo-Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂ /UV	51
III.3.6.	Le système UV/H ₂ O ₂	51
III.3.7.	Ozonation.....	52
III.3.8.	Le système O ₃ /UV	53
III.3.9.	Le système peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂	54
III.3.10.	Le système photo-peroxonation O ₃ /H ₂ O ₂ /UV	55
III.3.11.	La sonolyse	55
III.4.	Oxydation Fenton.....	56
III.4.1.	Introduction	56
III.4.2.	Mécanisme réactionnel	56
III.4.3.	Application de l'oxydation Fenton	57
III.4.4.	Avantages d'oxydation Fenton.....	58
III.4.5.	Inconvénients de l'oxydation Fenton	59
III.4.6.	Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	59
IV.	Chapitre IV : Matériel et méthodes	62
IV.1.	Equipements et réactifs utilisés.....	63
IV.2.	Préparation de la suspension d'Azithromycine.....	65
IV.3.	Méthode d'analyse	65
IV.3.1.	Titration de la solution du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ de laboratoire	65

Table Des Matières

IV.3.2.	Méthode d'analyse de la DCO	67
IV.4.	Plans d'Expériences (DOE)	68
IV.4.1.	Notion d'espace expérimental	69
IV.4.2.	Présentation du logiciel Minitab	70
IV.4.3.	Plans factoriels	70
IV.4.4.	Plan de surface de réponse	71
IV.4.5.	Notion de modélisation mathématique	72
IV.4.6.	Diagramme PARETO	75
IV.4.7.	Diagramme de surface	75
V.	Chapitre IV: Résultats et discussions	76
V.1.	Procédé Fenton	77
V.2.	Plan d'expérience	78
V.2.1.	Détermination des facteurs	78
V.2.2.	Présentation des résultats	79
V.2.3.	Manipulations proposées par le Box-Behnken	80
V.3.	Influence du pH	80
V.4.	Influence du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$	83
V.5.	Effet du rapport $[H_2O_2]/[AZM]$	84
V.6.	Plan de surface (Box-Behnken)	86
V.7.	Diagramme de Pareto obtenu par le Box-Behnken	87
V.8.	Diagrammes de surface	88
V.8.1.	Diagramme pH et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ pour $[H_2O_2]/[AZM] = 170$	88
V.8.2.	Diagramme $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et $[H_2O_2]/[AZM]$ pour un pH = 2,5	88
V.8.3.	Diagramme pH et $[H_2O_2]/[AZM]$ pour $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$	90
	Conclusion Générale	93
	Références Bibliographiques	96

Table Des Matières

Annexes.....	117
Annexe 1 : Titrage de la solution de peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂ par le permanganate de potassium.....	118
Annexe 2 : Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO)	120

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'azithromycine (Farabi, 2012)	29
Tableau III-1 : Propriétés chimique du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	48
Tableau IV.1 : Réactifs utilisés	63
Tableau IV.2 : Verreries utilisées.....	64
Tableau IV.3 : Appareils utilisés.....	64
Tableau IV.4: Concentration de l'eau oxygénée dosée.....	66
Tableau V.1 : Les valeurs de la DCO et l'absorbance de la solution mère de l'AZM.....	77
Tableau V.2 : Calcul des volumes d'H ₂ O ₂ à injecter pour différents rapports [H ₂ O ₂]/[AZM] et pour une concentration [AZM] = 0,2 mmol/L	77
Tableau V.3 : Calcul des quantités du catalyseur Fe ²⁺ à injecter pour différents rapports [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺] et pour une concentration [AZM] = 0,2 mmol/L.....	78
Tableau V.4 : Le champ expérimental des facteurs étudiés	78
Tableau V.5 : Matrice d'expérience (plan factoriel)	79
Tableau V.6 : Résultats du plan de surface (Box-Behnken)	80
Tableau V.7 : Coefficients du modèle de second ordre et Valeur de p et T.*	87
Tableau V.8 : Paramètres optimums obtenus	91

Liste des figures

Figure I-1 : Structure chimique de l'azithromycine (Imperi, et al ,2014)	27
Figure I-2 : Azithromycine commercialisée en France, Etats-Unis respectivement.	28
Figure II-1 : Voies d'introduction des médicaments à usage humain et vétérinaire dans l'eau destinée à la consommation humaine (AFSSA, 2009).....	34
Figure II-2 : Voies de dissémination des bactéries résistantes dans l'environnement. (Lecompte et al.,2018).....	39
Figure II-3 : Schéma du traitement biologique aérobie à boue activée (S.Vandermeersch,2006)	41
Figure II-4 : Procédés membranaires	43
Figure II-5 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO (Edelahi, 2004).	45
Figure III-1 : Différents procédés d'oxydation avancée (Zaviska et al, 2009)	47
Figure III-2 : Traitement d'effluent par le procédé Fenton (Gogate Et Pandit, 2004).....	58
Figure III-3 : Spéciation des espèces de fer ferrique présentes dans une solution aqueuse à différents pH à une concentration de 20 mg/L calculée avec les constantes d'équilibre de T = 20°C (Flynn Jr et Charles M, 1984)	60
Figure IV-1 : Dosage de H ₂ O ₂ par MnO ₄ ⁻	66
Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage bas niveau	67
Figure IV-3 : Courbe d'étalonnage haut niveau.....	68
Figure IV-4: Méthode traditionnelle d'expérimentation. (Gillon, 1997).....	69
Figure IV-5 : Domaine du facteur (Goupy, 2006).....	70
Figure IV-6 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs (Zakaria, 2021).....	72
Figure V.1 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH.....	81
Figure V.2 : Diagramme des interactions des paramètres pH et [H₂O₂]/[Fe²⁺]	82
Figure V.3 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du [H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	84
Figure V.4 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du [H ₂ O ₂]/[AZM]	85
Figure V.5 : Diagramme de l'interaction des paramètres [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺]	85
Figure V.6 : Diagramme de Pareto des effets normalisés	88

Liste Des Figures

Figure V.7 Diagramme de surface du % élimination en fonction du pH et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ pour $[H_2O_2]/[AZM] = 170$	89
Figure V.8 Diagramme de surface d'élimination en fonction de $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ $[H_2O_2]/[AZM]$ pour pH = 2,5	89
Figure V.9 Diagramme de surface du % élimination en fonction du pH et $[H_2O_2]/[AZM]$ pour $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$.....	91

Nomenclature

Nomenclature

Symbole	Signification	Unité
A	Absorbance	/
C	Concentration	mol/L
c	Célérité de la lumière	3.10^8 m/s
E_λ	Energie du photon associée à la longueur d'onde	Joules
h	Constante de Planck	J.s
I	Intensité de la lumière incidente	cd
I_0	Intensité de la lumière transmise	cd
m	Masse	mg
l	Longueur de la cuve	cm
n	Nombre de moles	mol
R^2	Coefficient de détermination	/
V	Volume de solution	mL
v	Vitesse d'agitation	rpm
α	Seuil de signification	/
λ	Longueur d'onde	nm
ν	Fréquence du rayonnement	Hertz
c	Concentration dans un solvant non absorbant ou dont l'absorption est compensée	mol/L
ϵ	Coefficient d'extinction molaire du soluté	$L.mol^{-1}.cm^{-1}$

Liste des abréviations

Abréviations	Significations
AFSSA	Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliments
ANOVA	Analysis Of Variance
AZM	Azithromycine
BF	Filtration sur Berge
DBO	Demande Biologique en Oxygène
DCI	Dénomination Commune Internationale
DCO	Demande Chimique en Oxygène
DOE	Design Of Experiment (Plan d'expériences)
EC	Oxydation Electrochimique
EFPIA	Fédération Européenne d'Associations et d'Industries Pharmaceutiques
ErT	Erreur type
FDA	Food and Drug Administration (Agence fédérale américaine des produits alimentaires et médicamenteux)
H	Rayonnement lumineux
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
KNAPP	Knowledge Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters
MAC	Mycobacteriumavium
MF	Microfiltration
NCBI	National Center for Biotechnology Information (Centre américain pour les informations biotechnologiques)
NF	Nanofiltration
OH•	Radical hydroxyle
OI	Osmose Inverse
PA	Principe Actif
PE	Polluants émergents
Ph	Potentiel d'Hydrogène
Pka	Constante de dissociation d'une molécule
PNEC	Predicted No Effect Concentration (La concentration sans effet prévu)
POA	Procédés d'Oxydation Avancée

Liste Des Abréviations

PPCP	Pharmaceuticals and Personal Care Products (Produits pharmaceutiques et de soins personnels)
QI	Quotient intellectuel
R ²	Coefficient de détermination
SRT	Soufre Réduit Total
Step	Stations d'épuration
TA	Tension artérielle
UE	Union Européen
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra-Violet

Introduction générale

Introduction générale

L'eau est l'un des besoins fondamentaux et est nécessaire à toute vie sur terre. Elle domine une majorité de l'espace sur notre planète, couvrant environ 71% de la surface totale de la Terre. Cependant, la consommation et l'utilisation de l'eau dans les différentes industries (la production d'électricité, l'irrigation, l'exploitation minière, la fabrication de textiles et la transformation des aliments), l'agriculture, la maison et le transport, aggravée par les problèmes de changement climatique a entraîné d'importants problèmes de pollution et de perturbation du cycle de l'eau (Schwarzenbach et al., 2010).

Par conséquent, la recherche et le développement des technologies de traitement de l'eau sont de plus en plus étendus pour encourager la réutilisation de l'eau, l'amélioration de la qualité de l'eau des effluents étant l'un des principaux domaines d'intérêt. La concentration de produits chimiques et de particules dans l'eau, comme les nutriments, les métaux lourds, les micro-organismes et les polluants prioritaires sont les principaux déterminants de la qualité de l'eau. Cependant, les polluants émergents (PE) ont récemment occupé la sphère d'intérêt et de préoccupation du public, car il a été constaté que non seulement ils dégradent considérablement la qualité de l'eau, mais qu'ils posent également de grands défis aux systèmes de traitement de l'eau existants en termes d'efficacité de leur élimination (Rathi et al., 2021).

Les PE pénètrent dans l'environnement depuis leur découverte au XIXe siècle, grâce aux progrès de la science et de la technologie (Miraji et al., 2016), mais ils n'ont été identifiés que récemment comme des polluants dangereux majeurs de l'eau. Tout produit chimique naturel ou synthétique ou micro-organisme qui n'est pas régulièrement contrôlé dans l'écosystème peut avoir des effets dangereux sur la santé humaine et/ou l'environnement. Les PE comprennent des composés hautement polaires et acides/alcalins tels que les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPCP), les hormones, les dioxines, les pesticides, les tensioactifs, les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les composés alkylphénoliques, les nanomatériaux et les substances perfluorées (Naidu et al., 2016). L'utilisation intensive des PE les a rendus omniprésents dans l'environnement.

La présence des PE dans les eaux peut générer des risques élevés pour la santé humaine en raison de sa bioaccumulation (Jean et al., 2012), et aussi en créant une résistance microbienne aux médicaments.

Introduction Générale

Les PE qui ont été identifiés comme des produits chimiques perturbateurs endocriniens (PCE) sont associés à la cause de l'endométriose, des cancers de la prostate, des testicules et du sein et donnent lieu à de graves complications dans la santé reproductive des humains et des animaux. Ils sont connus pour réduire le nombre de spermatozoïdes chez les humains, conduire à la production d'œufs fragiles et compromettre le système immunitaire de la faune aquatique (Pesqueira et al., 2020).

Les technologies existantes d'élimination des PE comprennent les grandes catégories de traitement conventionnel et de traitement avancé. Quoiqu'il en soit, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) existantes utilisent des technologies de traitement qui ne sont pas en mesure d'éliminer correctement les polluants émergents, ce qui est attribué à la non-biodégradabilité des composés et à la complexité de leur structure, et parce qu'ils sont présents dans l'eau à de faibles niveaux (Alvarino et al., 2018).

Il est essentiel donc d'utiliser de nouvelles technologies pour réduire les produits pharmaceutiques dans les eaux usées. Les procédés d'oxydation avancés (POA) sont fréquemment appliqués pour l'oxydation des eaux usées industrielles contenant des matières organiques et toxiques. Ces procédés sont basés sur la production de radicaux hydroxyles qui démontrent une grande efficacité dans la décomposition des matières organiques.

Parmi les procédés d'oxydation avancés (POA), le procédé Fenton peut être utilisé comme alternative chimique pour traiter les eaux usées non biodégradables. Le système Fenton est constitué de sels ferreux combinés à du peroxyde d'hydrogène.

Dans cette étude, on s'intéresse à la dégradation de l'Azithromycine par l'oxydation Fenton à cause de sa forte utilisation sur l'échelle mondiale pendant la période du Covid, son impact environnemental et son non élimination par les stations d'épurations (STEP), puisqu'il quitte les STEP presque inchangés.

Ce travail est structuré en cinq chapitres. Le premier chapitre de ce mémoire sera consacré à une étude bibliographique sur les médicaments et leur classification, puis il sera présenté une synthèse bibliographique sur le médicament étudié l'Azithromycine.

Dans le second chapitre, on a accordé une étude bibliographique sur les distinctes voies d'introduction des médicaments dans l'environnement et leurs impacts, suivi par les différents procédés de traitement des eaux usées contaminées.

Introduction Générale

Dans le troisième chapitre, on a détaillé les divers procédés d'oxydation avancée (POA) qui sont caractérisés par la production des radicaux hydroxyles ($\bullet\text{OH}$). Puis, on a abordé particulièrement le procédé d'oxydation Fenton utilisé dans ce travail qui est un procédé qui agit par le biais de l'activation de H_2O_2 par les sels de fer.

Dans le quatrième chapitre, est présenté l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude de la dégradation de l'azithromycine par le procédé d'oxydation Fenton. En premier lieu, une étude paramétrique (étude des conditions opératoires optimales) de la dégradation par oxydation Fenton qui sera menée au moyen d'un plan factoriel. La dégradation sera suivie par la DCO. En second lieu, nous discuterons l'effet de différents paramètres expérimentaux sur la dégradation de l'AZM exploité par le biais d'un plan de surface du logiciel Minitab.

Partie 01 : Synthèse bibliographique

Chapitre I :

Généralités sur les médicaments

I.1. Définition du médicament

I.1.1. Définition légale

On entend par médicament à usage humain : « *toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou pouvant lui être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier ses fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique* » (Corone, 2007).

I.1.2. Définition technologique du médicament

Les médicaments sont composés de plusieurs substances, remplissant chacune un rôle précis, et présentes en proportions variables pour l'obtention d'une forme possédant les propriétés souhaitées (Pouchandy, 2018).

I.2. Composition du médicament

I.2.1. Le ou les Principe(s) Actif(s) (PA)

Le principe actif est substance d'une nature chimique ou naturelle présentant un effet curatif ou préventif (Hamadi et Hamel, 2018).

I.2.2. Les excipients

Les excipients sont des substances naturelles, synthétiques ou semi-synthétiques et qui rentrent dans la fabrication du médicament à l'exclusion des principes actifs, permettant la mise en forme galénique du médicament, l'amélioration de son goût, sa consistance et sa conservation et ce, sans porter un effet curatif (Pouchandy, 2018). Ils servent également à transporter le principe actif vers son site d'action et à contrôler son absorption par l'organisme (Van Hoecke, 2016).

I.3. Dénomination commune internationale (DCI)

Lorsqu'un laboratoire développe une nouvelle spécialité, celle-ci peut être identifiée de deux manières différentes :

- Par son nom de fantaisie (choisi par le laboratoire) ;

- Ou par sa Dénomination Commune Internationale (DCI) qui est la désignation par l'Organisation Mondiale de la Santé des principes actifs du médicament.

Contrairement au nom fantaisiste, la DCI reste identique dans tous les pays du monde (Andriamasindray, 2016). Elle ne correspond pas forcément au nom chimique de la molécule. Mais du fait de l'utilisation de certains suffixes, elle permet au nom le plus proche de représenter la famille à laquelle appartient la molécule et d'apporter des informations sur le mode d'action des médicaments, et donc sur leurs effets indésirables et leurs interactions (Prescrire, 2012).

Par exemple :

Noms de fantaisie (commerciaux) :

- ✓ Du Paracétamol (DCI) : Dolprone (Suisse), Dolyc (Algérie)...
- ✓ Du mébévérine (DCI) : mébévérine zentiva, Spasmopriv (France)

I.4. Formes pharmaceutiques

La forme pharmaceutique, appelée aussi forme galénique, repose sur les voies d'administration du médicament. Les plus connues sont :

- **La voie orale** : prise par la bouche, tels que les comprimés, gélules, suspensions, sirops...
- **La voie cutanée** : appliquée directement sur la peau, tels que les crèmes, gels, patches...
- **La voie injectable** : administrée par injection en seringue ou perfusion ;
- **La voie rectale** : par le rectum, tels que les suppositoires ;
- **La voie vaginale** : par le vagin, tels que les ovules et les capsules ;
- **La voie ORL** : regroupant les sprays nasals, les gouttes pour les yeux et celles pour les oreilles.

I.5. Classification des composés pharmaceutiques par classe pharmacologique

I.5.1. Les anti-inflammatoires

Ce sont des médicaments qui permettent d'atténuer les douleurs issues d'une inflammation (réponse de l'organisme à une agression extérieure) qui se manifeste par la chaleur, la rougeur et la tumeur (Vane et Botting, 1998).

- Acide Acétylsalicylique ;
- Indométacine ;
- Ibuprofène.

I.5.2. Les analgésiques

Les analgésiques suppriment la sensibilité à la douleur. Ils constituent une des classes thérapeutiques les plus utilisées dans le monde, en vertu de leurs propriétés antipyrétique et anti-inflammatoire. L'action analgésique est classiquement attribuée à une inhibition périphérique de la synthèse des prostaglandines, qui sont élaborées localement au niveau des sites lésés et enflammés et qui sont connues pour y sensibiliser les nocicepteurs (Vuillet-A-Ciles et al., 2013).

- Les analgésiques de niveau 1 :

On retrouve le paracétamol, l'aspirine et les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme l'ibuprofène.

- Les analgésiques de niveau 2 :

On retrouve les principes actifs suivants ; seuls ou associés avec du paracétamol ou de l'aspirine : tramadol, codéine qui interviennent au niveau du cerveau système nerveux central, sur des récepteurs spécifiques à l'origine de l'abolition de la douleur.

- Les analgésiques de niveau 3 :

Ce palier réunit les opiacés et opioïdes forts comme la morphine et ses dérivés. *Ils appartiennent au registre des médicaments stupéfiants, disponibles uniquement sur ordonnances sécurisées.* (Vuillet-A-Ciles et al., 2013).

I.5.3. Les anticancéreux

Ces médicaments agissent en bloquant la croissance tumorale où les cellules cancéreuses actives se multiplient et prolifèrent (Chevergne et al., 2001). Ils permettent d'inhiber ou empêcher le renouvellement rapide de matériaux utiles à la cellule maligne. A leur tour, les anticancéreux sont classés par leur utilisation : chimiothérapie, hormonothérapie ou immunothérapie (Sayagh, 2010).

I.5.4. Les antihypertenseurs

Les médicaments antihypertenseurs sont utilisés pour abaisser une tension artérielle et pour diminuer l'incidence des complications cardiovasculaires (Girerd, 2002).

I.5.5. Les β -bloquants

Les bêtabloquants sont des antagonistes compétitifs qui agissent en bloquant les récepteurs bêta-adrénergiques (Lehot et al., 1990). Leur principale indication est cardiovasculaire. Ils sont utilisés pour traiter l'angine de poitrine, l'insuffisance cardiaque, l'arythmies et l'hypertension artérielle. Ils sont utilisés localement sous forme de collyre pour traiter le glaucome. Les bêtabloquants peuvent être cardiosélectifs, c'est-à-dire des antagonistes β_1 -sélectifs, ou non sélectifs (Berthat et Cracowski, 2020).

I.5.6. Les antidépresseurs

Les antidépresseurs sont utilisés pour traiter les troubles affectifs majeurs, comme la dépression qui dure au moins deux semaines et la perte d'intérêt ou de plaisir à effectuer des activités (Grégoire, 2000).

I.5.7. Les antibiotiques

Le terme antibiotique (du grec *anti* : contre ; *bios* : vie) a été utilisé pour la première fois en 1889 pour désigner des substances synthétisées par un organisme pour en détruire un autre (Muylaert et Mainil, 2009). Un antibiotique au sens large est un agent chimiothérapeutique qui détruit ou inhibe la croissance des micro-organismes, tels que les bactéries, les champignons ou les protozoaires et qui est doué d'une bonne diffusion dans l'organisme. (Kümmerer et Henninger, 2003).

I.5.8. Les antiviraux

Les antiviraux sont des médicaments qui agissent contre la capacité du virus à se reproduire. L'administration du médicament le plus tôt possible après l'exposition à la source de l'infection peut prévenir la maladie. Une fois que les premiers symptômes apparaissent, ils atténuent les symptômes, raccourcissent l'évolution de la maladie et réduisent éventuellement le risque de complications (Bui et al. 2013).

I.6. L'Azithromycine

I.6.1. Historique

L'invention de l'azithromycine fait partie des grandes réalisations de l'histoire des sciences en Croatie. Outre sa contribution à la science et à la médecine, l'azithromycine a également permis d'améliorer la qualité de vie au niveau mondial. L'invention est due aux travaux d'une équipe de chercheurs de la société pharmaceutique croate Pliva, dirigée par le Dr Slobodan Đokić, qui a découvert l'azithromycine en 1980 (Banić, 2011). Elle a été brevetée en 1981, et a ensuite été découverte par les scientifiques de Pfizer en parcourant les documents de brevets. En 1986, Pliva et Pfizer ont signé un accord de licence qui donnait à Pfizer les droits exclusifs pour la vente de l'azithromycine en Europe occidentale et aux États-Unis. Pliva a mis son azithromycine sur le marché en Europe centrale et orientale sous la marque Sumamed en 1988, Pfizer Zithromax en 1991. Après plusieurs années, la FDA américaine a approuvé AzaSite, une formulation ophtalmique d'azithromycine, pour le traitement des infections oculaires. AzaSite est actuellement commercialisé aux États-Unis par Inspire Pharmaceuticals (Noedl et al., 2006).

I.6.2. Définition

L'azithromycine est un antibiotique de la famille des macrolides de la sous-classe des azalides. Elle est dérivée de l'érythromycine en ajoutant un atome d'azote au cycle lactone de l'érythromycine A, faisant du cycle lactone un cycle à 15 atomes, isolé à partir de *Streptomyces*. Cette molécule possède en position 9 du cycle lactonique un atome d'azote qui fournit un second site de protonation et explique la basicité de cet antibiotique, comme ses homologues macrolides (les valeurs de pKa sont comprises entre 6,0 et 9,0) et offre la possibilité de le préparer cliniquement (Khashaba 2002),

La structure chimique de l'azithromycine est donnée sur la Figure I-1

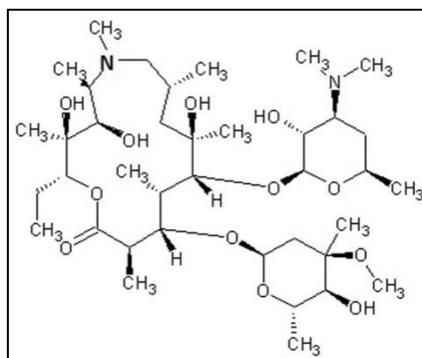


Figure I-1 : Structure chimique de l'azithromycine (Imperi, et al ,2014)

L'azithromycine est utilisée pour prévenir ou traiter l'infection à complexe mycobacteriumavium (MAC). Elle peut aussi être utilisée pour traiter d'autres sortes d'infections telles que la pneumonie bactérienne, la toxoplasmose, les maladies transmises sexuellement (chlamydia, 2003), les infections des tissus mous, les infections génito-urinaires et diverses infections bactériennes (Jelic et Antolovic, 2016). Ses propriétés pharmacocinétiques et pharmacodynamiques lui confèrent un profil clinique antibiotique très atypique (cinétique de distribution tissulaire très large, procurant des concentrations tissulaires élevées et relativement durables, permettant un traitement par une seule dose quotidienne 3 à 5 jour (au niveau respiratoire) (Fourtillan, 1995). Pour ces raisons, son utilisation s'est progressivement étendue à un grand nombre de pathologies, dont la prophylaxie pulmonaire (mucoviscidose, bronchectasie, bronchopneumopathie chronique obstructive) (Abely et al., 2015).



Figure I-2 : Azithromycine commercialisée en France, Etats-Unis respectivement.

I.6.3. Nomenclature UIPAC

La nomenclature organique selon les règles de l'UIPAC de l'azithromycine est 2R-(2R,3S,4R, 5R, 8R,10R,11R,12S, 13S, 14R)-3-(2,6-dideoxy-3-C-methyl-3-O-méthyl--1-ribo-hexopyranosyloxy)-2-ethyl-3,4,10-trihydroxy-3,5,6,8,10,12,14-heptaméthyl-11-[(3,4,6-trideoxy-3-diméthylamino)--d-xylo--hexopyranosyl-oxy-1-oxa-6-azacyclopentadecan-15-one (NCBI, 2022).

I.6.4. Toxicité

Des études de reproduction ont été réalisées, pendant la grossesse, chez le rat et la souris à des doses modérément toxiques pour la mère (par exemple, 200 mg/kg/jour). Ces doses représentent environ 4 fois la dose journalière humaine de 500 mg. Aucun effet nocif pour le fœtus dû à l'azithromycine n'a été observé. De plus, l'azithromycine n'a démontré aucun potentiel mutagène ou cancérigène dans les tests de laboratoire standard. En outre, les effets

indésirables majeurs possibles de l'utilisation de l'azithromycine incluent les arythmies cardiovasculaires et la perte d'audition (NCBI, 2022).

I.6.5. Propriétés physiques et chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'azithromycine sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Tableau I-1 : Propriétés physiques et chimiques de l'azithromycine (Farabi, 2012)

Formule	$C_{38}H_{72}N_2O_{12}$	Masse molaire	747,96 g/mol
Pression de vapeur	$8.6.10^{-27}$ mmHg à 25 °C	Point de fusion	113-115 °C
Numéro CAS	83905-01-5	pKa	8.5
Classification	Antibactérien, Antibiotique, Agent anti-infectieux, Agent gastro-intestinal, Macrolide		
Solubilité	s = 0,342mg/L		
État physique	Poudre cristalline blanche à blanc cassé		
Stabilité	Stable dans des conditions ordinaires		
Toxicité	Rat LD50 (Ora) : 1270mg/kg		
Autres noms	Azithromycin, Zithromax Sumamed, Hemomycin Zitromax		
Classification sécurité et danger chimique	 <p>Nocif ou irritant Danger pour la santé Danger pour l'environnement</p>		

Chapitre II :

Problématique des polluants pharmaceutiques

II.1. Les polluants émergents

Les polluants émergents comprennent un large éventail de divers composés et de leurs sous-produits de transformation, pouvant être des produits pharmaceutiques ou vétérinaires, soins personnels, pesticides, composés industriels, additifs alimentaires, nanomatériaux manufacturés... (Postigo et Barcelo, 2004).

Il existe plusieurs façons de définir les contaminants émergents (Petrovic et Barcelo, 2006):

- **La première** est celle des produits chimiques qui sont nouvellement établis dans l'écosystème. Par exemple, les produits chimiques industriels qui se sont formés récemment.
- **La seconde** concerne les composés qui ont pénétré dans l'environnement dans le passé mais qui ne sont détectés que récemment dans l'environnement grâce aux nouvelles techniques d'analyse de plus en plus précises et performantes.
- **La troisième** est la même que la deuxième, mais ils ont causé des effets nocifs sur les écosystèmes ou les humains.

Les sources de pollution par les produits émergents peuvent être **ponctuelles**, comme les villes et les industries, ou **diffuses**, comme l'agriculture.

Notre travail a porté sur l'étude de l'élimination d'un antibiotique dans l'eau, et dans ce qui suit, on s'intéressera particulièrement aux polluants émergents d'origine pharmaceutique

II.2. Les polluants pharmaceutiques

Les produits pharmaceutiques constituent un groupe important des contaminants émergents. Leur présence dans l'eau potable a suscité de vives inquiétudes quant au risque d'effets oestrogéniques et autres effets néfastes sur les humains, la faune et la flore (Liu et al., 2015). On estime qu'environ 4000 substances différentes sont utilisées comme ingrédients pharmaceutiques, notamment des analgésiques, antibiotiques, antidiabétiques, bêtabloquants, contraceptifs, régulateurs de lipides et antidépresseurs (Velichkova, 2014).

L'une des propriétés des produits pharmaceutiques est leur résistance à la dégradation chimique lors de leur passage dans le corps humain ou animal, afin que le principe actif puisse agir sans se dégrader. C'est cette même propriété qui fait des produits pharmaceutiques des produits lentement dégradables, voire non dégradables dans la nature. Ils présentent un risque particulier

lorsqu'ils pénètrent, persistent ou se disséminent dans l'environnement du fait de leur activité biologique critique telle que leur toxicité élevée ou la possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures (comme la reproduction) (Velichkova, 2014).

II.3. Les voies de contamination

II.3.1. Les rejets domestiques associés aux excréta

La phase consommation des médicaments par la population représente le plus grand contributeur aux émissions de médicaments de rejet. Après administration, le médicament est absorbé, métabolisé, excrété, puis :

- Soit il pénètre directement dans l'environnement → **contamination diffuse** ;
- Soit rejeté dans le réseau d'égouts et finit en station d'épuration → **pollution ponctuelle**.

Dans ce dernier cas, seule une partie des molécules pharmaceutiques de nature biodégradable arrive à être totalement ou partiellement éliminée et ce, généralement, durant le traitement secondaire en bassins d'aération. Pour exemple, les œstrogènes, notamment l'hormone de la pilule, sont éliminés à plus de 90 %. Cependant, en se dégradant, ces molécules génèrent des sous-produits dont on ignore pour la plupart la composition et l'impact sur l'environnement. Si on ajoute à cela le reste des molécules pharmaceutiques qui ne se dégradent quasiment pas, tel que le propranolol dont le taux d'abattement est inférieur à 20 %, nous pouvons conclure que les stations d'épuration sont inefficaces face à la l'élimination de ces polluants (**Gabet-Giraud, 2009**).

II.3.2. Les installations industrielles de production de médicaments

Les émissions provenant des usines de fabrication ou de conditionnement de produits pharmaceutiques sont la deuxième plus grande source de rejet de ces composés dans l'environnement. En cas de pollution accidentelle ou de traitement inadapté des eaux usées, ces rejets peuvent en effet conduire à des pics de pollution localisés, notamment dans les pays en développement (Besse, 2010).

II.3.3. Les apports provenant de médicaments non utilisés

C'est le cas des médicaments non utilisés qui sont éliminés incorrectement dans les éviers et les toilettes.

Selon la Fédération Européenne d'Associations et d'Industries Pharmaceutiques (EFPIA), les médicaments non utilisés destinés à l'homme représentent 3 à 8% des médicaments vendus. D'autres estimations de la KNAPPE sont plus pessimistes allant de 5% en Suède à 50% en France et au Royaume-Uni (KNAPPE, 2008).

II.3.4. Les établissements de soin, notamment les hôpitaux

Les hôpitaux sont responsables d'environ 20% des rejets de médicaments (Pills, 2010). Les effluents hospitaliers n'étant pas traités sur place, les substances pharmaceutiques se retrouvent dans les eaux usées de l'agglomération et atteignent les STEP urbaines.

Certains traitements ne sont prescrits qu'en milieu hospitalier, tels que de puissants antibiotiques et anti-infectieux, les produits de contraste iodés et les anticancéreux. Ceci est à l'origine de la spécificité de contamination des effluents hospitaliers (Lecompte, 2018).

Comme les effluents hospitaliers ne sont pas traités sur place (à l'exception des substances radioactives), les substances médicamenteuses pénètrent dans les eaux usées de la zone d'accumulation et atteignent la station d'épuration de la ville à travers laquelle une grande partie des substances est rejetée dans l'environnement.

II.3.5. Les rejets associés aux résidus vétérinaires

La voie d'entrée des médicaments vétérinaires est différente puisque ceux-ci peuvent être :

- Soit dispersés directement dans les écosystèmes (utilisation en aquaculture, traitement des animaux en champ, ...);
- Soit indirectement, par exemple via l'épandage de lisier contaminé.

Les produits concernés sont essentiellement des antibiotiques, des antiparasitaires et des promoteurs de croissance (Shailendra Mudgal, 2013).

La Figure II-1 illustre les différentes voies d'introduction des contaminants médicamenteux dans les eaux

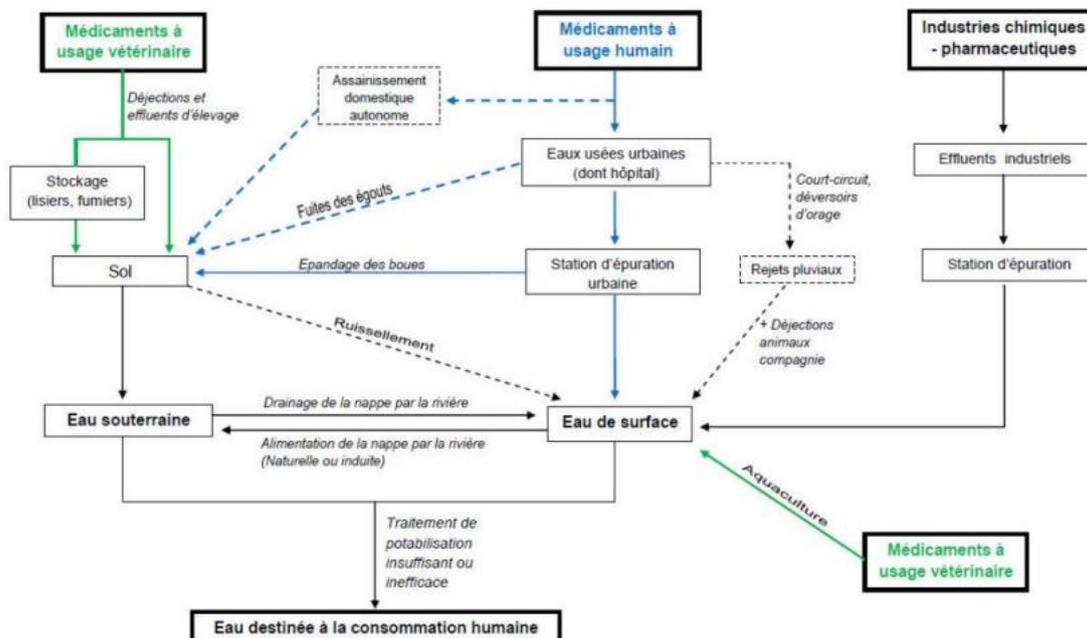


Figure II-1 : Voies d'introduction des médicaments à usage humain et vétérinaire dans l'eau destinée à la consommation humaine (AFSSA, 2009)

II.4. Impact environnemental des médicaments

II.4.1. Les eaux

II.4.1.1. Eau de surface

Les médicaments sont dilués dans l'eau de surface, ce qui entraîne une diminution de leur concentration par rapport à la concentration mesurée dans l'effluent. D'autres facteurs contribuent à la diminution de cette concentration, on site :

- Le phénomène spontané d'**autoépuration** ;
- La **photo-dégradation**. Celle-ci dépend de la nature de l'eau, de la puissance du rayonnement solaire et des molécules présentes dans l'eau dont certaines peuvent être photo-sensibles en générant des radicaux libres.

Les organismes aquatiques vivant dans ces eaux de surface contaminées peuvent devenir des cibles de bioconcentration, suivie d'une bioaccumulation dans les tissus riches en lipides selon un processus actif.

Pour pouvoir décrire les effets négatifs des produits pharmaceutiques sur les organismes aquatiques, de nombreuses études de surveillance sont réalisées. Elles ont pour but de déterminer la concentration de ces produits. Leurs concentrations dépendent du type de produit pharmaceutique et de son principe actif, ainsi que du milieu aquatique et varient approximativement de quelques dizaines à quelques centaines de nano-grammes par litre (eau de surface) à quelques dizaines de microgrammes par litre dans les eaux brutes.

Les composés que l'on retrouve le plus souvent dans les eaux de surface sont (Abdel-Shafy, 2013) :

- Presque tous les produits de contraste radiologiques ;
- Peu d'analgésiques ;
- Quelques bêta-bloquants ;
- Les antiépileptiques (carbamazépine et primidon) ;
- Les antibiotiques ;
- Les anesthésiques.

Les valeurs concernant le diclofénac varient entre 0,2 et 358 ng/L et celles concernant l'ibuprofène se situent entre 1,3 ng/L en France (Vulliet et al, 2009) et 2,85 µg/L en Espagne (Garcia-Lor et al 2011), voire même 36,78 µg/L au Costa Rica (Sponberg et al 2011).

II.4.1.2. Eaux souterraines

Cette ressource en eau est moins touchée par ce type de pollution, sauf cas particuliers où elle est affectée par les eaux de surface ou les boues d'épuration. Le transfert des contaminants de la surface aux eaux souterraines à travers le sol varie considérablement, selon :

- Les caractéristiques des sols ;
- Les réactions chimiques des polluants avec l'eau et le milieu ;
- L'activité microbienne.

Les eaux souterraines sont sensibles à la pollution par diffusion, et il faut beaucoup de temps pour produire des effets.

Certaines études montrent des concentrations très élevées de résidus de médicaments. Par exemple, une étude portant sur l'analyse de 105 puits d'eau souterraine Sacher (2001) a montré qu'un tiers des échantillons testés, comporte 39 produits pharmaceutiques des groupes bêta-bloquants, analgésiques, antiépileptiques, antirhumatismaux, antibiotiques, etc. La carbamazépine a été détectée dans 21 échantillons à une concentration allant jusqu'à 1,1 µg/L.

Par ailleurs, dans un programme de surveillance allemand portant sur 32 échantillons d'une filtration sur berge¹ et 22 échantillons d'eau de surface, le sulfaméthoxazole a été trouvé à des concentrations allant jusqu'à 0,079 µg/L et le diatrizoate jusqu'à 1,4 µg.l-1. Certaines études mettent également en évidence de très fortes concentrations de résidus de médicaments, par exemple : le spiramycine 2980 ng/L (Lopez Serna et al., 2013) ; l'acide amidotrizoïque 1100ng/L (Sacher et al., 2001) ; la lincomycine 320ng/L (Barnes et al., 2008).

II.4.1.3. Eau potable

En France, les deux tiers des prélèvements d'eau potable proviennent des eaux souterraines et le tiers restant des eaux de surface (BIPE, 2019).

Les programmes de surveillance de routine visant à tester l'eau potable pour les produits pharmaceutiques n'ont pas été mis en œuvre, comme c'est le cas pour les paramètres physico-chimiques et microbiens réglementés. En général, les données sur la présence de produits pharmaceutiques dans l'eau potable sont le résultat d'enquêtes ou de projets de recherche et d'investigations ciblés.

Les concentrations rapportées sont de l'ordre de centaines pg/L à quelques ng/L. La carbamazépine, la caféine, la sulfaméthoxazole sont des molécules le plus souvent trouvées dans ces eaux. La carbamazépine a été détectée à des concentrations allant de 1 ng/L en France (AFSSA, 2009) jusqu'à 601 ng/L au Canada (Kleywegt et al., 2011). Dans cette même dernière étude, la lincomycine, même si elle a été très rarement détectée, a été mesurée une fois à 1413 ng/L. Les AINS (diclofénac, ibuprofène, ketoprofène et naproxène) sont aussi présents dans les eaux potables mais leur niveau de concentration est très faible. L'ibuprofène et la naproxène sont dosées jusqu'à 25 et 34 ng/L au Canada (Kleywegt et al., 2011). En revanche, l'ibuprofène est trouvé seulement à 1,3 ng/L en France (Vulliet et al., 2011). Le diclofénac et la naproxène ont été mesurés à des valeurs maximales de l'ordre de 3 ng/L en France (Togola et al., 2008 ; AFSSA, 2009). 3 autres molécules sont présentes à des concentrations maximales supérieures

¹ La filtration sur berge (BF) est une étape de prétraitement de l'eau potable, où l'eau de rivière est amenée à percoler dans un passage souterrain à travers un lit de rivière et à se mélanger avec les eaux souterraines ambiantes (ou naturelles), avant d'être extraite par un puits de pompage adjacent au lit de rivière. Elle peut être appliquée comme première étape d'une approche multi-barrières dans une chaîne de traitement globale lorsque la quantité d'eau souterraine est insuffisante ou de mauvaise qualité.

à 100 ng/L : l'acétaminophène 210,1 ng/L (Togola et al., 2008), la metformine 238 ng/L en (AFSSA, 2009) et l'érythromycine 155ng/L (Kleywegt et al., 2011).

II.4.1.4. La pollution des rivières

La pollution par les eaux usées domestiques est causée par diverses sources de rejet dans l'eau des rivières urbaines (Kiguchi et al., 2016). Watts et al. (1983) ont signalé la présence de plusieurs antibiotiques (érythromycine, sulfaméthoxazole, tétracycline) et de théophylline dans des échantillons d'eau de rivière. Aheme et al. (1985) ont utilisé des techniques pour détecter la présence de méthotrexate, de progestérone, de noréthistérone et d'éthinylestradiol dans divers échantillons d'eau de rivière et d'eau potable. La dernière étude rapportait des limites de détection de 5 à 10 ng/L. De plus, dans une autre étude, Paiga et al. (2016) les auteurs ont évalué la présence de 33 drogues et de leurs métabolites dans les effluents des deux stations d'épuration (STEP) situées le long du fleuve Lis au Portugal. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens/analgésiques étaient le groupe thérapeutique qui contribuait le plus à la charge massique totale de produits pharmaceutiques entrant dans la rivière Lis, suivis par les médicaments psychiatriques et les antibiotiques. Aucune variation saisonnière n'a été observée pour les concentrations de produits pharmaceutiques détectées (Paiga et al., 2016).

II.4.1.5. La pollution des océans

De nos jours, l'acidification des océans et le rejet croissant de polluants pharmaceutiques dans les systèmes aquatiques font partie des facteurs clés des changements environnementaux affectant les écosystèmes marins. Les conclusions de Freitas et al. (2016) est que l'acidification des océans augmentera la toxicité de certains médicaments pour les organismes marins, avec des impacts évidents sur les écosystèmes benthiques côtiers pollués.

II.4.2.Sol

Les produits pharmaceutiques peuvent pénétrer dans le sol de différentes sortes :

- Par les excréments d'animaux traités avec des médicaments vétérinaires directement sur les pâturages ;
- Par l'épandage :
 - Des boues des stations d'épuration ;
 - Du fumier ;
 - Du lisier des étables.

- Par une eau contaminée lors de l'irrigation.

Ces produits pharmaceutiques peuvent par la suite être absorbés par les organismes du sol, ce qui les expose, ainsi que les organismes situés plus haut dans la chaîne alimentaire à des effets toxiques.

Carter et al. (2016) ont étudié l'influence des propriétés du sol sur l'absorption et la dépuration des produits pharmaceutiques chez le ver de terre. Les résultats démontrent que la combinaison des propriétés du sol et des propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques est importante pour prédire l'absorption des produits pharmaceutiques dans les systèmes terrestres. Or, les produits pharmaceutiques peuvent modifier la chimie du sol et celle du ver de terre, ce qui peut avoir des implications plus larges pour l'évaluation des risques.

II.4.3. Air

Les résidus des médicaments rejetés dans l'atmosphère concernent un petit nombre de produits chimiques, principalement :

- Les anesthésiques volatils utilisés dans les hôpitaux, tel que le fluothane ;
- Les médicaments qui sont éliminés par les poumons, tel que le comme l'eucalyptol ;
- Les produits formés lors de l'incinération des médicaments non utilisés ;
- Les aérosols.

Dans le cas des antibiotiques, les tensions de vapeur et les constantes de Henry sont faibles, ce qui indique qu'ils sont très peu volatiles et peu propices à se diffuser vers l'air à partir des milieux terrestres et aquatiques.

II.5. Impact des polluants émergents sur la santé humaine

Les effets des polluants émergents sur les animaux sont éprouvés, tandis que les effets directs sur l'homme sont encore à l'étude. Comme le montre la Figure II-2, les polluants émergents, même en petites quantités, présentent des risques potentiels importants pour l'homme. Parmi les polluants émergents, on cite les perturbateurs endocriniens (PE) qui, comme leur nom l'indique, ont un impact sur le système endocrinien des humains et des espèces animales en imitant, supprimant ou modifiant la fonction des hormones. La principale voie d'exposition de l'homme aux PE est la consommation d'aliments et de boissons liés à des sols, des eaux, des micro-organismes, des plantes et des animaux contaminés. Cela peut se manifester par la

bioaccumulation et la bioamplification, en particulier pour les espèces situées au sommet de la chaîne alimentaire.

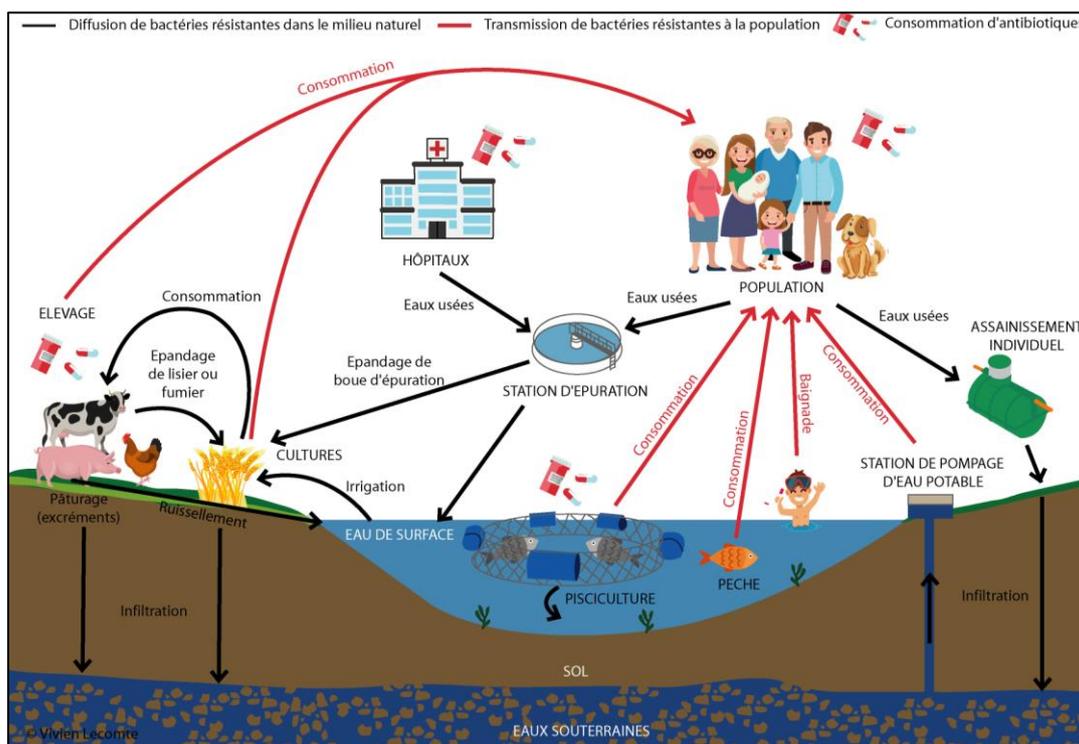


Figure II-2 : Voies de dissémination des bactéries résistantes dans l'environnement. (Lecompte et al.,2018)

De plus, les PE sont des agents exogènes qui interagissent avec les hormones naturelles à une concentration relativement faible dans le corps humain. Leurs effets se traduisent par une diminution du nombre de spermatozoïdes masculins et une augmentation des cancers des testicules, de la prostate, des ovaires et du sein, ainsi que des dysfonctionnements de la reproduction (Bolong et al., 2009). L'exposition des enfants induirait un retard de croissance cérébrale et une réduction du quotient intellectuel (QI) (Routledge et al.,1998).

Actuellement le phénomène de résistance aux antibiotiques constitue l'une des plus graves menaces qui pèse sur la santé mondiale, le mauvais usage des antibiotiques chez l'homme et chez les animaux accélère ce phénomène. La figure I.2 illustre les voies de dissémination des bactéries résistantes.

II.6. Évaluation des risques de l'azithromycine

L'azithromycine est incluse dans le programme de surveillance de l'UE au titre de la directive-cadre sur l'eau (Mars, 2015), avec des concentrations médianes et maximales mesurées dans 7 pays européens (Portugal, Espagne, Irlande, Chypre, Allemagne, Finlande, et Norvège) de 0,02

et 5 µg/L respectivement et des niveaux mesurés dans les effluents de STEP entre 0,05 et 0,6 µg/L (Loos et al., 2018), (Rodriguez-Mozaz et al, 2020). Comme attendu, l'AZM est particulièrement toxique pour les cyanobactéries avec une PNEC² proposée de 0,02 µg/L (Loos et al., 2018 ; Rodriguez-Mozaz et al, 2020), ce qui est considéré comme minimal pour sélectionner les gènes de résistance aux macrolides (Stanton et al., 2020).

Selon les estimations de (Tarazona et al, 2021), un risque potentiel pour l'environnement doit être attendu si le taux d'utilisation de l'azithromycine est supérieur à 0,016 % de la population humaine.

En outre, il faut considérer que l'utilisation chez les patients COVID-19 doit être ajoutée aux émissions dans l'environnement provenant des utilisations actuelles, qui représentent déjà une préoccupation environnementale dans certaines régions. Les traitements COVID-19 couvrant entre 0,004% et 0,05% de la population humaine feraient double emploi avec les émissions actuelles des stations d'épuration (Tarazona et al, 2021).

II.7. Traitement des eaux contaminées par les médicaments

II.7.1.Procédés biologiques

Le traitement biologique élimine les polluants émergents à l'aide de différents organismes biologiques ou de processus biologiques. L'objectif de ce traitement est de mettre en place un système d'élimination efficace des produits de décomposition (Grandelément et al., 2017). Le traitement biologique est largement utilisé car il est plus rentable que les traitements chimiques ou physiques (Samer, 2015).

² Une PNEC (**Predicted No Effect Concentration**) : c'est la plus forte concentration de la substance sans risque pour l'environnement. Elle définit donc la **toxicité** de la substance vis à vis de l'environnement.

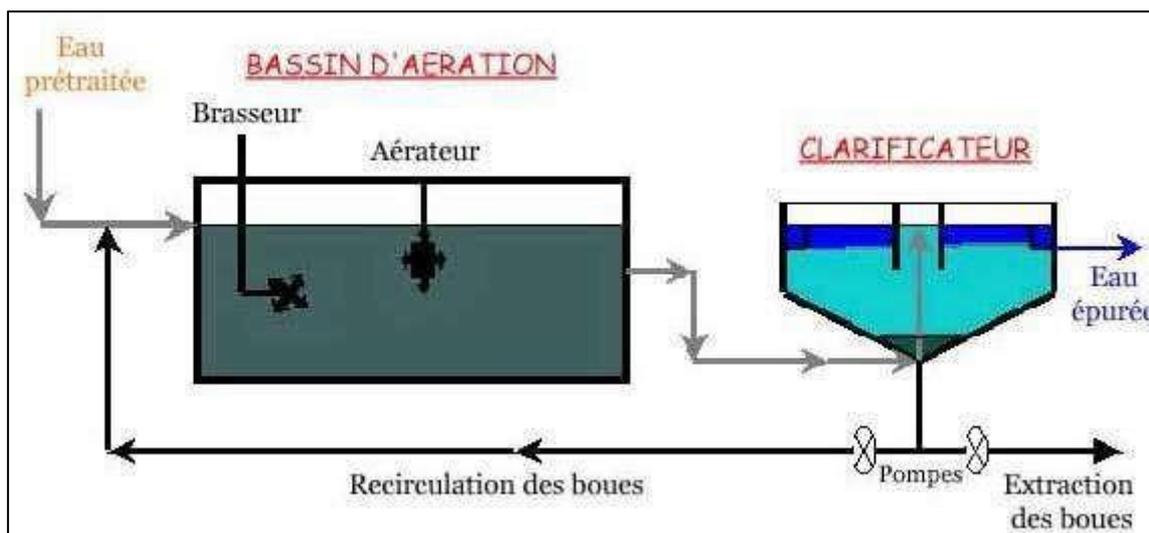


Figure II-3 : Schéma du traitement biologique aérobie à boue activée (S.Vandermeersch,2006)

Par contre, ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité. Ce traitement utilise un processus cellulaire normal et dépend des nématodes, des bactéries ou d'autres organismes dans la décomposition des déchets organiques (Mani et al., 2020). Ces traitements interviennent généralement au stade secondaire ou tertiaire du traitement et visent l'élimination significative des contaminants par biodégradation (Figure II-3). Puisque les contaminants toxiques inhibent la croissance des microorganismes, dans la plupart des cas, le mécanisme du métabolisme, aide les microorganismes à se développer et à promouvoir la dégradation des polluants émergents (Pajuelo et al., 2014). De plus, ces procédés biologiques génèrent des quantités importantes de boues biologiques à traiter. La biodégradation est favorable pour les eaux usées présentant un rapport DCO/DBO₅ < 2, par contre elle est très limitée lorsque ce rapport dépasse 5 (Dirany et al., 2010). Le rapport DCO/DBO₅, appelé degré de dégradation biochimique, sert de mesure pour la dégradabilité biochimique des polluants dans les eaux usées. La quantité de composés non dégradables biochimiquement est très élevée quand ce rapport tend vers zéro (Bliefert et Perraud, 2001).

II.7.2.Procédés physico-chimiques

Il s'agit des procédés qui regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, d'échange d'ions et des procédés de séparation solide-liquide (précipitation, coagulation, floculation et décantation).

II.7.2.1. Les procédés membranaires

a. Osmose inverse OI

Parmi les différentes technologies de dessalement, l'osmose inverse (OI) est l'une des plus efficaces nécessitant environ 3 à 10 kWh d'énergie électrique par m³ d'eau douce produite à partir d'eau de mer (Colombo, 1999). L'osmose inverse est un processus sous pression qui sépare deux solutions de concentrations différentes à travers une membrane semi-perméable (Fritzman, 2007). La vitesse à laquelle l'eau douce traverse la membrane est proportionnelle à la contrepression appliquée qui dépasse la pression osmotique naturelle. L'énergie est nécessaire pour la pressurisation initiale de l'eau d'alimentation. Pour le dessalement de l'eau saumâtre les pressions de fonctionnement vont de 15 à 30 bar, et pour le dessalement de l'eau de mer de 55 à 70 bar (Abdallah, 2005). Au fur et à mesure que l'eau douce traverse la membrane, l'eau d'alimentation devient de plus en plus concentrée d'où on aura deux compartiments un moins concentré (perméat) et un autre plus concentrés (rétentat).

Or, il existe une limite à la quantité d'eau douce qui peut être récupérée de l'eau d'alimentation sans provoquer d'encrassement. Les usines d'osmose inverse à eau de mer ont d'eau de mer ont des taux de récupération de 25 à 45%, tandis que les saumâtre ont des taux de récupération qui peuvent atteindre 90 %

b. Microfiltration

Les membranes de microfiltration (MF) ont les plus grands pores, allant de 0,1 µm à 10 µm, et la perméabilité la plus élevée, ce qui permet d'obtenir un flux d'eau suffisant à une faible pression. Les composants plus grands que la taille des pores sont éliminés par un mécanisme de tamisage. Les plus petites tailles de pore correspondent à la taille des solides en suspension, des colloïdes et des bactéries, qui sont retenus par un mécanisme de tamisage. Les germes et les virus ne sont pas éliminés. Ainsi, les membranes MF ne peuvent être utilisées comme barrière de désinfection que si des mesures sont prises contre la recroissance bactérienne. La MF est également un procédé efficace pour éliminer les particules qui peuvent poser des problèmes lors d'autres étapes de traitement (Van Der Bruggen, 2003).

c. Ultrafiltration

La taille des pores des membranes d'UF est moins élevée que celles des membranes de MF et plus élevée que celles des membranes de NF quoiqu'il y ait des chevauchements entre les domaines de l'UF et ceux de la MF et de la NF (les limites ne sont pas clairement établies). Les

membranes d'UF ont des SC entre 1000da-100000da. L'UF fonctionne en pression basse (50-500kPa) et les flux de perméation sont moins élevés qu'en MF. Les membranes d'UF permettent de séparer les colloïdes, les particules, les macromolécules. Etant donné la taille des pores qui varient entre quelques nm et une centaine de nm, certaines membranes d'UF permettent aussi la séparation des virus ainsi qu'une partie de précurseurs des trihalométhanes (THM) et une partie de la couleur (Bekkar, 2012).

d. Nanofiltration

La NF a remplacé l'osmose inverse (OI) dans de nombreuses applications en raison de sa faible consommation d'énergie et de ses taux de flux plus élevés (Gozalvez et al., 2002). Les propriétés

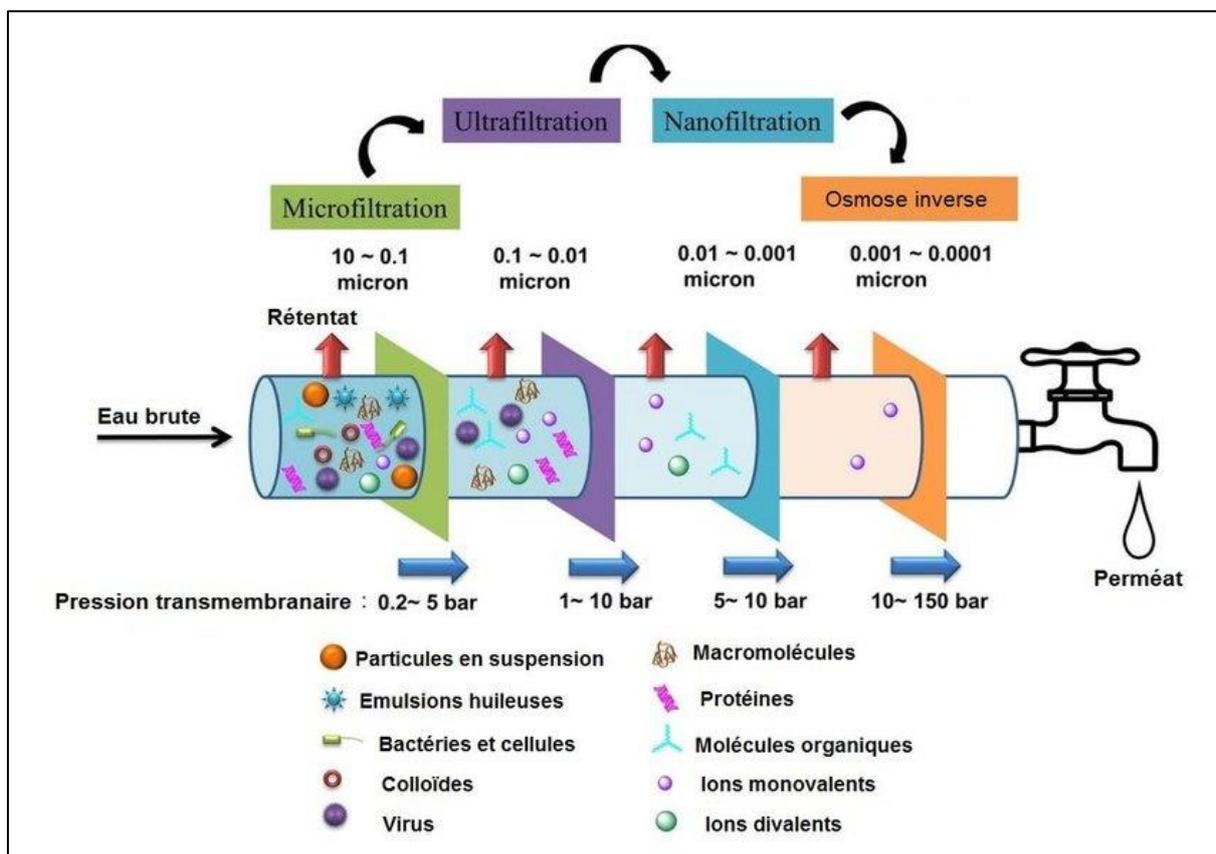


Figure II-4 : Procédés membranaires

des membranes NF se situent entre celles des membranes OI non poreuses (où le transport est régi par un mécanisme de solution-diffusion) et des membranes poreuses d'ultrafiltration (UF) poreuses (où la séparation est habituellement supposée être due à l'exclusion de taille et, dans certains cas, à des effets de charge).

La membrane NF est une technologie relativement récente dans le système de traitement des eaux usées. La taille des pores des membranes NF (nominalement ~ 1 nm) est telle que même

les petits solutés non chargés sont fortement rejetés, tandis que les propriétés électrostatiques de surface permettent aux ions monovalents d'être raisonnablement bien transmis avec des ions multivalents étant pour la plupart retenus. Ces caractéristiques rendent les membranes NF extrêmement utiles pour le fractionnement et l'élimination sélective de solutés dans des flux de processus complexes (Shon, 2013).

II.7.2.2. Adsorption

L'adsorption est un processus qui se produit lorsqu'un soluté gazeux ou liquide s'accumule sur la surface d'un solide ou d'un liquide (adsorbant), formant un film moléculaire ou atomique (l'adsorbat). L'adsorption fonctionne dans la plupart des systèmes physiques, biologiques et chimiques naturels, et elle est largement utilisée dans des applications industrielles telles que le charbon actif, les résines synthétiques et la purification de l'eau. Parmi ces méthodes, l'adsorption est actuellement considérée comme très appropriée pour le traitement des eaux usées en raison de sa simplicité et de sa coût-efficacité (Kwon et al., 2010). L'adsorption est technique couramment utilisée pour l'élimination des ions métalliques de différents effluents industriels (Gottipati et al., 2012).

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé. C'est un solide amorphe très poreux, constitué de microcristallites avec un réseau de graphite, généralement préparé sous forme de petites pastilles ou de poudre (Lakherwal, 2014).

II.7.3. Procédés chimiques

Le processus d'oxydation peut réduire efficacement la concentration de divers micropolluants, mais l'efficacité d'élimination résulte de la structure des substances polluées et du dosage de l'oxydant. Le traitement par voie chimique est basé sur des réactions d'oxydation. Il en existe 3 types :

- Le traitement par techniques d'oxydation classiques.
- Le traitement par oxydation par voie électrochimique.
- Le traitement par des techniques d'oxydation avancées (d'où des techniques électrochimiques, photochimiques, photolyse, photocatalyse) (Crini et al, 2007).

L'oxydation classique

L'oxydation classique est l'une des méthodes de traitement de l'eau les plus couramment utilisées pour les gênes de couleur, d'odeur, de goût, de matières organiques indésirables

(COD), soufre réduit total (TRS) et autres micro-organismes. Les oxydants couramment utilisés sont le chlore, l'ozone, le dioxyde de chlore, le permanganate du potassium, du peroxyde d'hydrogène et des chloramines (Loranger, 2009).

II.7.4.Procédés physiques

Le traitement physique des eaux usées consiste à éliminer les polluants émergents sans modifier les propriétés biochimiques des contaminants, car ces mécanismes de traitement ne tiennent pas compte de l'influence des agents chimiques ou biologiques. Les traitements physiques (Figure II-5) précèdent généralement les traitements biologiques ou chimiques. Parmi les stratégies de traitement physique couramment adoptées, on peut citer le dégrillage, la sédimentation, l'écémage, l'aération, le traitement thermique, etc. La technique physique est basée sur la stratégie de transfert de masse (Samsami et al., 2020). Le principal avantage de l'utilisation des techniques physiques est que celles-ci sont technologiquement simples et flexibles car elles utilisent des équipements simples et peuvent s'adapter à plusieurs formats de traitement (Crini et Lichtfouse, 2019). En outre, la génération de déchets solides est significativement faible par rapport aux autres techniques.

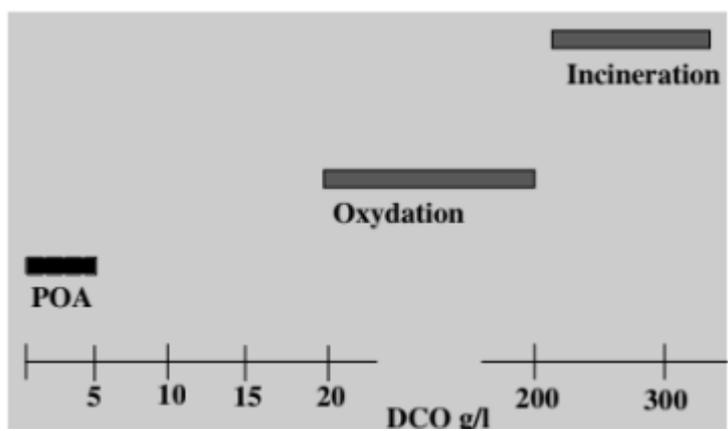


Figure II-5 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO (Edelahi, 2004).

Chapitre III :

Les procédés d'oxydation avancée

III.1.Introduction

Les POA correspondent à différents procédés ayant tous pour point commun la production de radicaux hydroxyle HO^\bullet . Avec un potentiel d'oxydation de 2,8 V, ces derniers sont connus pour être les plus puissants des oxydants. C'est pourquoi, ils sont largement utilisés pour l'élimination/destruction des PE à plusieurs fins : prétraitement de l'eau brute, traitement de l'eau potable et traitement des eaux usées (Antonopoulou et al., 2014). La production du radical hydroxyle peut être réalisée par de nombreuses voies, ce qui permet de choisir le POA adéquat en fonction des caractéristiques spécifiques du traitement nécessaire, de son application et de l'eau usée (Catrinescu et al., 2011).

Les POA peuvent être classés en fonction de la méthode de production des radicaux hydroxyles en procédés chimiques, électrochimiques, sonochimiques et photochimiques. Les combinaisons des POA avec d'autres procédés sont également fréquemment utilisés (Molinari et al., 2017 ; D. Wang et al., 2015).

Selon la façon dont les réactifs entrent en contact, les POA peuvent être des processus homogènes ou hétérogènes. Dans les processus hétérogènes, un catalyseur tel que les catalyseurs sur support métallique, les argiles, des matériaux automobiles ou de semi-conducteurs comme le TiO_2 , le ZnO , le WO_3 , le Cu_2O ou des matériaux composites sont utilisés (Enesca et al, 2016 ; Orha et al., 2017).

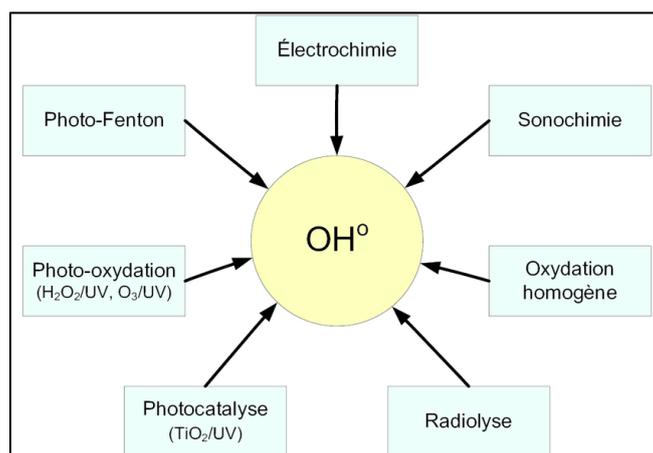


Figure III-1 : Différents procédés d'oxydation avancée (Zaviska et al, 2009)

L'efficacité de l'élimination des polluants émergents dans les procédés homogènes dépend des interactions entre les réactifs chimiques et les composés cibles, tandis que dans les processus

hétérogènes, l'adsorption des réactifs et la désorption des produits sont des facteurs déterminants (Klavarioti et al. 2009).

III.2. Propriétés du peroxyde d'hydrogène H₂O₂

III.2.1. Propriétés physiques

C'est un liquide incolore qui ressemble à l'eau à bien des égards. En effet, ses propriétés physiques en sont très similaires, sauf qu'il est 45% plus dense (1,45 g/cm³).

III.2.2. Propriétés chimiques

Elles sont regroupées dans le tableau III-1 :

Tableau III-1 : Propriétés chimique du peroxyde d'hydrogène H₂O₂

Masse molaire	34,02 g/mol
Point d'ébullition	150,20 °C à la pression atmosphérique
Chaleur spécifique	2,619 kJ/kg.K
Point de fusion	- 0,43 °C
pH	Aux environs de 4,5 (naturellement acide)

III.3. Décomposition du H₂O₂

La décomposition catalysée du H₂O₂ entraîne la formation abondante de HO•. Ceux-ci éliminent rapidement et efficacement tous les types de polluants : matières organiques, produits chimiques toxiques, résidus pharmaceutiques, déchets agricoles, engrais, herbicides, antibiotiques, colorants, etc.

Leur application dans le traitement des eaux usées réduit la DCO (Demande Chimique en Oxygène) et la DBO (Demande Biologique en Oxygène) (Covinich, et al, 2014).

III.3.1. Photochimie

Les méthodes photolytiques de dégradation des polluants dissous dans l'eau sont basées sur l'apport d'énergie aux composés chimiques sous forme de rayonnement. Celui-ci est absorbé par différentes molécules pour atteindre des états excités durant un temps nécessaire les menant

à différentes réactions chimiques. Les molécules absorbent l'énergie radiante sous forme d'unités quantifiées appelées photons, ce qui fournit l'énergie nécessaire pour exciter des électrons spéciaux et former des radicaux libres qui subissent une série de réactions en chaîne pour donner les produits de la réaction. Ces radicaux libres peuvent être générés par homolyse de liaisons faibles, ou par transfert électronique de l'état excité de la molécule organique à l'oxygène moléculaire, ce qui donne un radical superoxyde (O_2^-), ou d'autres réactifs chimiques tels que l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène de sorte que des radicaux hydroxyles soient produits. Ces méthodes photolytiques utilisent l'énergie du rayonnement UV donnée par l'équation de Planck :

$$E_{\lambda} = hv = h \frac{c}{\lambda} \quad \text{Eq.III.1}$$

Où :

- E_{λ} : l'énergie du photon associée à la longueur d'onde [J] ;
- v : la fréquence du rayonnement [Hz] ;
- h : la constante de Planck [$6,63 \cdot 10^{-34} \text{ m}^2 \cdot \text{kg/s}$] ;
- c : la célérité de la lumière [$3 \cdot 10^5 \text{ km/s}$] ;
- λ : la longueur d'onde [m].

Ainsi, la photolyse directe implique l'interaction de la lumière avec les molécules pour provoquer leur dissociation en fragments plus petits. C'est pourquoi, dans tout processus dans lequel des rayons UV sont utilisés, une photolyse peut avoir lieu (Oppenländer, 2002).

III.3.2. Photocatalyse

L'utilisation de catalyseurs photo-actifs pour les processus d'oxydation dans le traitement de l'eau a été étudiée intensivement au cours des dernières décennies (Blake, 2001 ; Dong et al., 2015 ; Vallejo et al., 2015). Bien qu'il existe de nombreux catalyseurs ayant des propriétés photocatalytiques (par exemple, TiO_2 ou ZnO), la recherche s'est principalement concentrée sur deux types de réactions basées sur la solubilité du catalyseur (Simonsen et al., 2010) :

- Les processus homogènes de photo-Fenton :



- La photocatalyse hétérogène à base de semi-conducteurs (TiO_2) :





Réac.III.3

Où :

- h^+ : charge électronique (trou positif).
- $h\nu$: rayonnement lumineux

Les UV et la lumière visible ($\lambda = 180 - 400$ nm) accélèrent le processus Fenton par photoréduction de Fe(III). Cependant, le rendement quantique pour cette réaction est relativement faible (Wadley et Waite, 2004). Par conséquent, elle est directement couplée au processus de Fenton. Les processus de photo-Fenton avec un ligand organique (par exemple le ferrioxalate) ont un rendement quantique plus élevé et donc une plus grande efficacité en raison de la forte absorption UV des polycarboxylates de Fe(III). De plus, le complexe ferrioxalate peut absorber le rayonnement jusqu'à une longueur d'onde de $\lambda < 550$ nm, ce qui le rend approprié pour les POA solaires (Hislop et Bolton, 1999).

Les avantages de la photocatalyse au TiO_2 pour l'élimination des résidus chimiques organiques comprennent les faibles coûts du catalyseur. En outre, le catalyseur est non-toxique et photochimiquement stable. La limitation de l'application de la photocatalyse hétérogène à grande échelle est principalement basée sur deux facteurs (Qu et al, 2013) :

- La séparation du catalyseur colloïdal de la suspension d'eau après le traitement ;
- Les limitations du transfert de masse à la surface du catalyseur immobilisé sur un substrat.

III.3.3. L'électrochimie

Il a été observé que l'oxydation électrochimique (EC) a le potentiel d'être un choix économique et environnemental distinct pour le traitement des eaux usées. L'EC implique la formation de radicaux hydroxyles aux sites actifs de l'anode. Elle a été utilisée pour la décontamination de divers polluants inorganiques et organiques.

L'efficacité du processus électrochimique dépend des types d'électrodes et d'électrolytes de support, du courant appliqué, de la température, du pH de la solution et enfin de la nature et de la concentration du contaminant ciblé.

Différentes anodes ont été étudiées pour le procédé EC : graphite, Pt, TiO_2 , IrO_2 , PbO_2 , plusieurs alliages à base de Ti et des électrodes en diamant dopé au bore. Bien que le matériau le plus généralement utilisé comme électrode est le fer (Fe) ou l'aluminium (Al) (Covinich, et al., 2014).

III.3.4. Electro-Fenton

Récemment, principalement en raison de sa facilité d'automatisation, de sa grande efficacité et de sa compatibilité avec l'environnement, il y a un intérêt croissant pour l'utilisation d'une dégradation électrochimique efficace des polluants organiques dans les eaux (Trasatti, 2013). En présence d'ions ferreux et dans un milieu aqueux acide, le pouvoir d'oxydation est renforcé par la production d'un agent oxydant très réactif à un électron, le radical hydroxyle (OH^\bullet), issu de la réaction de Fenton. Ce processus électro-fenton peut générer le OH^\bullet par la réduction électrochimique simultanée de dioxygène en présence de quantités catalytiques d'ions ferreux (Wang et al., 2005) :



III.3.5. Le système Photo-Fenton $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$

Dans ce procédé, en plus des réactions de Fenton ci-dessus, la formation du radical hydroxyle se produit également par les réactions suivantes :

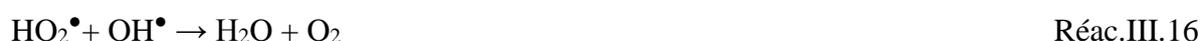
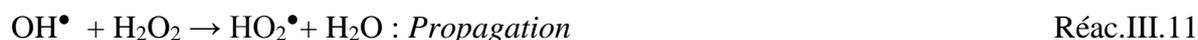


L'ajout des UV au processus de Fenton pourrait être un allié intéressant dans la décoloration des colorants en raison de sa capacité à influencer la formation directe de radicaux OH^\bullet . La vitesse de dégradation des polluants organiques pourrait être augmentée par l'irradiation de Fenton avec de la lumière UV. Celle-ci conduit non seulement à la formation de radicaux hydroxyles supplémentaires mais aussi au recyclage du catalyseur ferreux par réduction de Fe^{3+} . De cette façon, la concentration de Fe^{2+} est augmentée et la réaction globale est accélérée (Malik et.Saha, 2003)

III.3.6. Le système UV/ H_2O_2

La combinaison de l'irradiation UV et de H_2O_2 conduit au clivage homolytique de H_2O_2 en deux radicaux OH^\bullet . Cependant, le coefficient d'absorption molaire de H_2O_2 est relativement faible avec $\epsilon = 18.6 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à $\lambda = 254 \text{ nm}$, ce qui entraîne un renouvellement de $\text{H}_2\text{O}_2 < 10\%$. Si des lampes UV LP sont utilisées, des concentrations élevées de H_2O_2 sont nécessaires pour générer

suffisamment de OH^\bullet ($[\text{H}_2\text{O}_2] = 5 - 20 \text{ mg/L}$), ce qui rend nécessaire l'élimination du H_2O_2 résiduel dans une étape ultérieure. Les doses d' H_2O_2 appliquées sont principalement fixées en fonction d'aspects économiques. Cependant, à des concentrations plus élevées, le piégeage de l' OH^\bullet par le H_2O_2 peut affecter le rendement radicalaire (Buxton et al., 1988) :



L'utilisation des UV/ H_2O_2 pour l'élimination des produits chimiques organiques a été largement examinée dans des articles de journaux évalués par des pairs à l'échelle du laboratoire (Wols et Hofman-Caris, 2012 ; Wols et al., 2013 ; Keen et al., 2016) pour des qualités d'eau allant de l'eau ultrapure au lixiviat de décharge (Xiao et al., 2016 ; Ghazi et al., 2014).

Le procédé UV/ H_2O_2 dans certains procédés de traitement de l'eau potable (procédés membranaires intégrés : ultrafiltration, osmose inverse) (Drewes et Khan, 2015).

III.3.7. Ozonation

Le mécanisme d'oxydation par l'ozone O_3 est un processus complexe qui se déroule par l'une des réactions suivantes :

- **Réaction directe** avec l'ozone dissous (O_3) ;
- **Réaction indirecte** par la formation de radicaux (OH^\bullet).

L'extension des deux mécanismes tout au long de la dégradation d'un composé dépend de facteurs tels que la nature du contaminant, la dose d'ozone ou le pH du milieu.

Dans des conditions **acides** ($\text{pH} < 4$), l'ozonation **directe** prévaut :



Au contraire, à pH **basique** > 9 , la voie **indirecte** est la plus importante.

En règle générale, les taux de dégradation dans les processus d'ozonation augmentent avec le pH, car un pH élevé favorise la décomposition de l'ozone en radicaux libres comme le montre

la réaction (III.19]. Les autres réactions chimiques impliquées dans l'oxydation indirecte avec l'ozone sont les suivantes :



III.3.8. Le système O₃/UV

La combinaison O₃/UV génère de grandes concentrations de radicaux hydroxyles de manière rapide, de sorte que cette technique est adéquate pour le processus de minéralisation. Par conséquent, l'ozonation en présence d'une irradiation UV est devenue l'une des POA les plus utilisées pour la dégradation des composés organiques en général comme les acides, les alcools et les organochlorés. Un autre avantage essentiel de l'utilisation combinée des UV et de l'O₃ est le fait que la génération de bromate est inhibée. Car une fois formé, le bromate qui est considéré comme agent cancérigène, sera difficile à éliminer, et le bromure n'est pas éliminé de l'eau d'alimentation de manière rentable (EPA, 2006).

L'ozone absorbe fortement la lumière UV de longueur d'onde $\lambda = 254 \text{ nm}$. Pour expliquer la génération de radicaux hydroxyles à partir d'O₃, un processus en deux étapes a été proposé (Peyton et Glaze, 1988) :

- Dans la première étape, l'homolyse photo-induite de la molécule d'ozone a lieu selon la réaction qui suit :



- Dans la deuxième étape, la production de radicaux hydroxyles comme conséquence de la réaction de l'oxygène atomique O (1D) avec l'eau a lieu comme suit :



Où O(¹D) représente le premier état excité de l'oxygène.

Cependant, les radicaux hydroxyles se recombinent en générant du peroxyde d'hydrogène ; par conséquent, la photolyse de l'ozone en solution peut être représentée par la réaction suivante :



Les molécules de H_2O_2 générées dans cette dernière réaction peuvent subir des réactions chimiques différentes en présence d'ozone comme suit (Litter et Quici, 2010) :



Suivant les réactions :



Peyton et Glaze (1988) suggèrent que l'initiation peut se produire soit par la réaction de l'ozone avec les espèces HO^- ou HOO^- , soit par la photolyse du peroxyde d'hydrogène. La réaction avec l'eau de l'anion radicalaire ozonide, O_3^- est rapide et se décrit comme suit :



La décomposition spontanée de l'ozonide a également été proposée par la réaction suivante :



Ainsi, les radicaux hydroxyles réagissent avec les substances organiques, et la cinétique du processus est accélérée par la présence du rayonnement UV (Morkovnik et Okhlobystin, 1979).

III.3.9. Le système peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

L'action directe de l'ozone sur certains polluants typiques de l'eau est avantageuse. Cependant, bien que les polluants primaires soient entièrement dégradés par une seule ozonation, le degré de minéralisation peut être déficient (Dantas et al., 2008). L'utilisation concomitante de peroxyde d'hydrogène dans l'ozonation peut contribuer à améliorer l'efficacité du procédé, puisque la réaction $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ entraîne la génération de radicaux $\text{OH}\bullet$. Cette réaction produit des rendements de conversion élevés par rapport à l'ozonation dans les cas où la réaction directe ozone-polluant suit un régime cinétique lent en raison de problèmes de transfert de matière gaz-liquide. Dans ces circonstances, un processus d'oxydation avancé tel que celui qui peut être

atteint en ajoutant une grande quantité de peroxyde d'hydrogène à la solution aqueuse à travers laquelle l'ozone barbote est pratique (Glaze et al., 1992).

Le polluant dissous dans l'eau est susceptible d'être soumis à une auto-oxydation par deux voies simultanées (Andreozzi et al., 1999) :

- La **voie directe** : réaction moléculaire avec l'ozone ;
- La **voie indirecte** : des radicaux (réaction avec le radical hydroxyle).



III.3.10. Le système photo-peroxonation $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ /UV

Dans ce système, il existe une grande variété de processus individuels qui aboutissent à la génération de radicaux OH^\bullet . Par conséquent, il peut être considéré comme la résultante de l'intégration de différents systèmes unitaires ou binaires, à savoir la photolyse, l'ozonation seule, la photolyse UV de O_3 , le couplage $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ et la photolyse UV de H_2O_2 . Tous ces processus aboutissent à la formation de radicaux OH^\bullet par le biais d'une séquence de réactions qui sont directement ou indirectement liées à la formation de (et/ou à la réaction avec) H_2O_2 , comme le suggèrent les réactions qui suivent (Cuerda-Correa et al 2019) :



III.3.11. La sonolyse

Certains ultrasons sont connus pour produire des microbulles de cavitation³ dans des milieux liquides pendant le cycle de raréfaction des ondes acoustiques.

D'autre part, le clivage sonolytique de la liaison O-H de la molécule d'eau produit les radicaux (OH^\bullet , HO_2^\bullet , etc.). Les radicaux libres formés peuvent par la suite procéder à quelques réactions

³ La cavitation est la formation, la croissance et l'effondrement (implosion) soudaine des microbulles de gaz dans les liquides

secondaires pour produire le peroxyde d'hydrogène ou l'eau. Les fréquences des ultrasons utilisées varient de 20 à 400 MHz.



La dégradation des polluants organiques s'effectue d'une part par les radicaux libres et d'autre part par combustion dans des bulles de cavitation (≈ 3000 °C). L'effet du traitement dépend des propriétés physiques et chimiques des polluants organiques (Dalhatou, 2014).

III.4. Oxydation Fenton

III.4.1. Introduction

Le réactif de Fenton a été découvert il y a environ 100 ans, mais son application comme procédé d'oxydation pour détruire les substances organiques toxiques n'a été appliquée mise en pratique qu'à la fin des années 1960.

Les procédés de traitement des eaux usées par oxydation Fenton sont connus pour être très efficaces dans l'élimination de nombreux polluants organiques dangereux de l'eau. Le principal avantage est la destruction complète des contaminants en composés inoffensifs, par exemple le CO_2 , l'eau et les inorganiques. La réaction de Fenton entraîne la dissociation de l'oxydant et la formation de radicaux hydroxyles hautement réactifs qui attaquent et détruisent les polluants organiques (Neyens et Baeyens, 2003)

III.4.2. Mécanisme réactionnel

Les processus d'oxydation utilisant l'activation de H_2O_2 par les **sels de fer** sont désignés sous le nom d'oxydation **Fenton**. Cette réaction permet la génération de radicaux hydroxyles comme le montre la réaction suivante (Lu et al, 2001) :



La génération des radicaux implique une séquence de réaction complexe dans une solution aqueuse :



Le Fe^{3+} produit peut réagir avec H_2O_2 et le radical hydroperoxyde dans la réaction dite de Fenton, qui conduit à la régénération de Fe^{2+} (Réactions III.54 et III.56). La régénération de Fe^{2+} est également possible en réagissant avec des radicaux organiques intermédiaires (Réaction 3.59) (Weast, 1977 ; Matavos-Aramyan et al., 2017) :



La réaction globale de Fenton est donnée ci-dessous :



Cette équation indique la nécessité d'un environnement acide pour produire la quantité maximale de radicaux hydroxyles. Les niveaux de pH acides proches de 3 sont généralement optimaux pour les oxydations de Fenton (Arnold et al, 1995). À des niveaux de pH bas et en présence de substrats organiques, les radicaux hydroxyles peuvent extraire un atome d'hydrogène, initiant une oxydation radicalaire en chaîne (Lipczynska-Kochany E, et al, 1995).



La séquence des réactions 51, 52, 59 et 57 constitue le schéma actuellement accepté pour la chaîne de Fenton. Le site analyse précédente indique que le peroxyde d'hydrogène peut agir à la fois comme générateur de radicaux, comme dans la réaction 51, et comme piègeur, comme dans la réaction 56 (Neyens E, Baeyens J, 2003).

III.4.3. Application de l'oxydation Fenton

L'oxydation de Fenton a été largement appliquée au traitement de diverses eaux usées provenant des industries de l'huile d'olive (Lucas MS, Peres JA, 2009), textiles (Soares PA, et al. (2014)), papeteries (Amat AM et al (2005)), traitement du liège (Vilar VJ et al (2009)), vinicoles (Mosteo et al (2007)), ainsi que les effluents des raffineries et des dérivés pétroliers (Hasan DB et al (2012)), des boues (Pham TT, et al (2010)), des lixiviats de décharges (Umar M et al (2010)) et des sols contaminés (Yap CL et al (2011)).

La figure ci-dessous montre les différentes étapes du traitement d'effluent par le procédé Fenton :

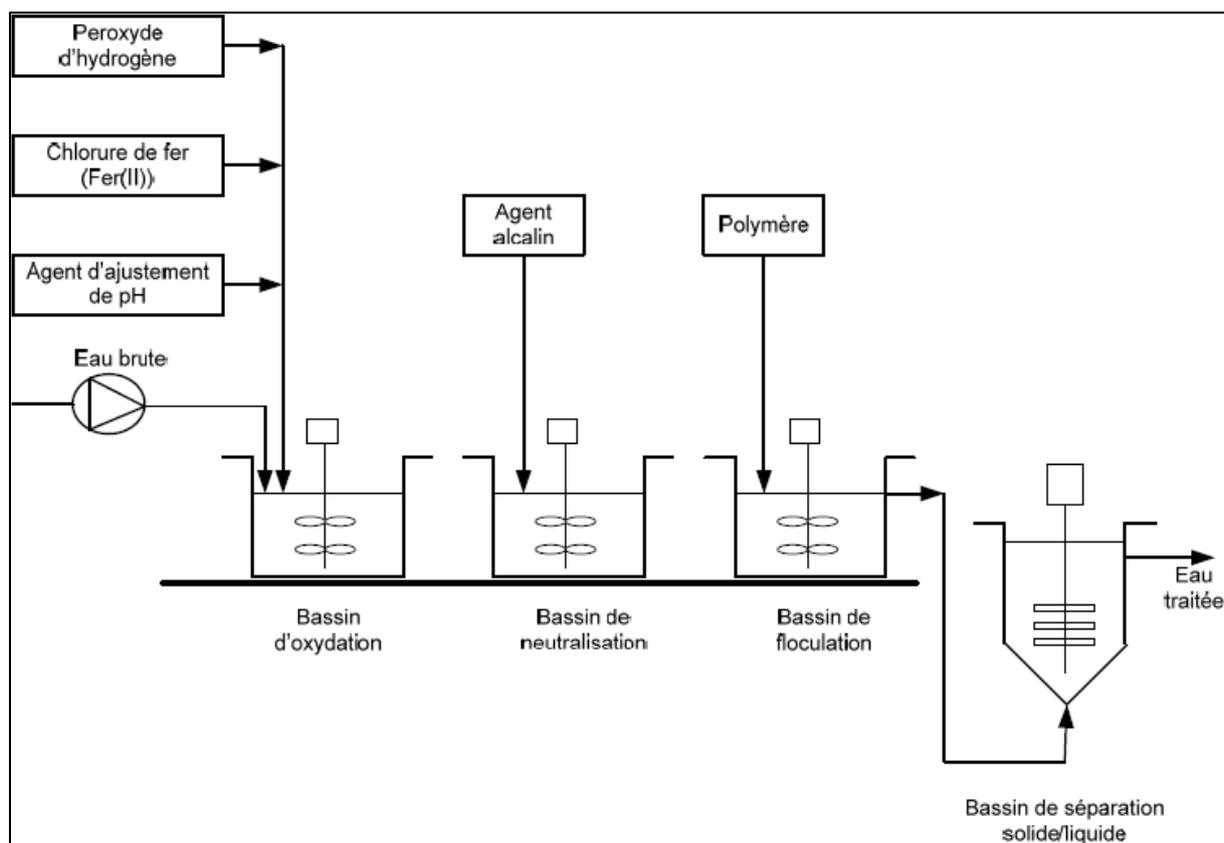


Figure III-2 : Traitement d'effluent par le procédé Fenton (Gogate Et Pandit, 2004)

III.4.4. Avantages d'oxydation Fenton

Les principales raisons de l'énorme popularité et de l'applicabilité des procédés d'oxydation de Fenton sont (Bokare et Choi, 2014) :

- L'efficacité élevée de la minéralisation permet la transformation des polluants organiques en CO_2 non toxique ;
- Grâce à la réaction rapide entre le fer et H_2O_2 , l'activation de ce dernier et la génération subséquente du radical hydroxyle sont achevées dans le temps de réaction le plus court parmi toutes les autres POA ;
- Les radicaux oxydants sont générés à pression et température ambiantes, ce qui évite la nécessité des installations complexes de réacteurs ;
- L'utilisation de réactifs bon marché, modérément réactifs et faciles à manipuler (fer et H_2O_2) rend le procédé de Fenton rentable et viable en pratique ;

- Sa nature simple et flexible permet une mise en œuvre facile en tant que système autonome ou hybride et aide à l'intégration dans les processus de traitement de l'eau existants comme la coagulation, la filtration et l'oxydation biologique (Brillas et al., 2009).

III.4.5. Inconvénients de l'oxydation Fenton

Comme tout procédé, l'oxydation Fenton présente aussi certains défauts énumérés dans ce qui suit (Brillas et al., 2009) :

- Consommation relativement importante de réactifs ;
- Production de boues due aux hydroxydes ferriques $\text{Fe}(\text{OH})_3$ et des sous-produits ;
- Nécessité d'opérer à un pH acide de voisinage 3.

III.4.6. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

III.4.6.1. Influence du pH

Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc.) fonctionnent de manière optimale pour les valeurs de pH autour de 3 (Pignatello, 1992). Pour les valeurs de pH > 4 , les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En pH $< 2,5$; l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois mécanismes (Sanz J, and al F, 2003) :

- Formation de complexes ferreux (Figure III-3) ;
- Augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des $\bullet\text{OH}$ par H_2O_2 ;
- Inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux.

III.4.6.2. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été démontré dans de nombreuses études qu'une forte concentration de catalyseur, notamment de Fe^{3+} , dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. Elle a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (52) entre $\bullet\text{OH}$ et Fe^{2+} (Neyens et Baeyens, 2003).

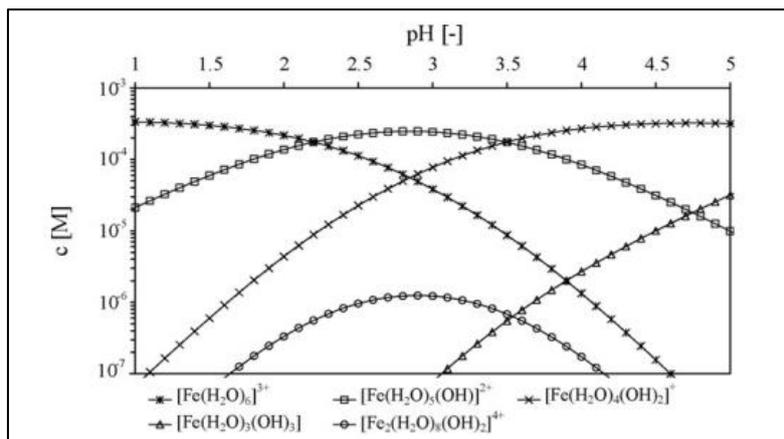


Figure III-3 : Spéciation des espèces de fer ferrique présentes dans une solution aqueuse à différents pH à une concentration de 20 mg/L calculée avec les constantes d'équilibre de T = 20°C (Flynn Jr et Charles M, 1984)

III.4.6.3. Influence de la température

Il a été constaté que ce paramètre n'avait aucun effet lors de l'oxydation de l'acide p-hydrobenzoïque de 11 à 41°C). Cela peut s'expliquer par le fait que l'étape d'initiation du mécanisme des radicaux libres ne nécessite qu'une faible énergie d'activation (Rivas et al., 2001).

Partie 02 : Résultats expérimentaux

Chapitre IV :

Matériels et méthodes

Ce chapitre présente les équipements et les réactifs chimiques utilisés ainsi que les méthodes d'analyse et le logiciel appliqués lors de l'étude de la dégradation de l'azithromycine par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{+2}/\text{H}_2\text{O}_2$).

IV.1. Equipements et réactifs utilisés

Les réactifs, verreries et équipements utilisées dans ce travail sont présentés respectivement dans les Tableau IV.1,

Tableau IV.2 : Verreries utilisées

Verrerie	Volume (ml)	Verrerie	Volume (ml)
Béchers	100	Fioles	2000 – 1000 – 250 – 100 – 25
Flacons	100 – 1000	Tubes de DCO	10
Eprouvettes	25	Entonnoirs	/
Burettes	25	Creusés	
		Dessiccateur	
Pipettes	2 – 5 – 10 – 20	Verre de montre	

Tableau IV.3.

Tableau IV.1 : Réactifs utilisés

Produits	Formule	Pureté (%)	Marque	Masse Molaire (g/mol)
Azithromycine	$\text{C}_{38}\text{H}_{72}\text{N}_2\text{O}_{12}$			747,96
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2		BIOCHEM	34,01
Sulfate de fer	$\text{Fe}_2\text{SO}_4, 7\text{H}_2\text{O}$	102.5	VWR	278,01
Permanganate de potassium	KMnO_4	99,5	BIOCHEM	158,03

Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96-98	BIOCHEM	98,07
Sulfate d'argent	Ag ₂ SO ₄	99,5	BIOCHEM	311,79
Sulfate de mercure	HgSO ₄	97	BIOCHEM	296,68
Biphthalate de potassium	KHC ₈ H ₄ O ₄	99,5	SIGMA-ALDRICH	204,22
Hydroxyde de sodium	NaOH	98-100,5	SIGMA-ALDRICH	40
Bichromate de potassium	K ₂ Cr ₂ O ₇	99	Fluka	294,19

Tableau IV.2 : Verreries utilisées

Verrerie	Volume (ml)	Verrerie	Volume (ml)
Béchers	100	Fioles	2000 – 1000 – 250 – 100 – 25
Flacons	100 – 1000	Tubes de DCO	10
Eprouvettes	25	Entonnoirs	/
Burettes	25	Creusés	
		Dessiccateur	
Pipettes	2 – 5 – 10 – 20	Verre de montre	

Tableau IV.3 : Appareils utilisés

Appareille	Marque	Appareille	Marque
pH mètre	HI2211 pH-ORP Meter	Spectrophotomètre UV-Visible	Secomam
Agitateur magnétique multiposte (10 postes)	MS-H-S10	Balance	KERN ALS 220-4N

Thermo réacteur (12 postes)	CR2200	Agitateur vortex	STUART SCIENTIFIC
Etuve	D Lab Tech		

IV.2. Préparation de la suspension d’Azithromycine

Pour la préparation d’une solution mère d’azithromycine, nous avons tenté, en premier lieu, de préparer une concentration de 1 g/L. En remarquant l’insolubilité de la poudre d’AZM, nous avons réduit la concentration, plusieurs fois, jusqu’à atteindre une concentration de 20 mg/L. Cependant, la solubilisation complète n’était toujours pas atteinte et ce, même sous agitation continue durant 48 H. Nous avons, par la suite, réduit le pH à 4 et ensuite à 1, mais cela est resté sans succès.

Après plusieurs recherches, nous avons fini par trouver que la solubilité de l’AZM est très faible (0,342 mg/L). Cela a expliqué notre difficulté à la faire solubiliser, certes, mais nous a posé un nouveau problème : si nous travaillons avec des concentrations aussi faibles, la marge d’erreur est très importante (préparation des solutions, évaluation de la concentration finale après dégradation qui sera encore plus faible...).

Fort heureusement, nous avons pu trouver un moyen d’avoir des DCO assez élevées en passant par la préparation d’une suspension comme suit (Talaiekhzani et al., 2020) :

- Dans 1000 ml d'eau distillée, ajouter 2 g d'AZM ;
- Conserver la préparation au réfrigérateur à 4 °C pendant 24 h ;
- Filtrer la préparation à travers un papier filtre pour séparer les particules décantables de l'AZM.

Nous obtenons ainsi une suspension assez homogène et concentrée.

IV.3. Méthode d’analyse

IV.3.1. Titrage de la solution du peroxyde d’hydrogène H₂O₂ de laboratoire

La concentration de H₂O₂ en milieu aqueux peut être déterminée par titrage avec du permanganate de potassium (KMnO₄) 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 :

$$n_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} \cdot n_{\text{MnO}_4^-} \quad \text{Eq.IV.1}$$

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} \cdot V_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5}{2} C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-} \Rightarrow C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{2 V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad \text{Eq.IV.2}$$

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

$$C_{\text{H}_2\text{O}_2} = \frac{5 C_{\text{MnO}_4^-} \cdot V_{\text{MnO}_4^-}}{2 V_{\text{H}_2\text{O}_2}} \quad \text{Eq.IV.3}$$

Le schéma du dosage de l'eau oxygénée est représenté sur la Figure IV-1.

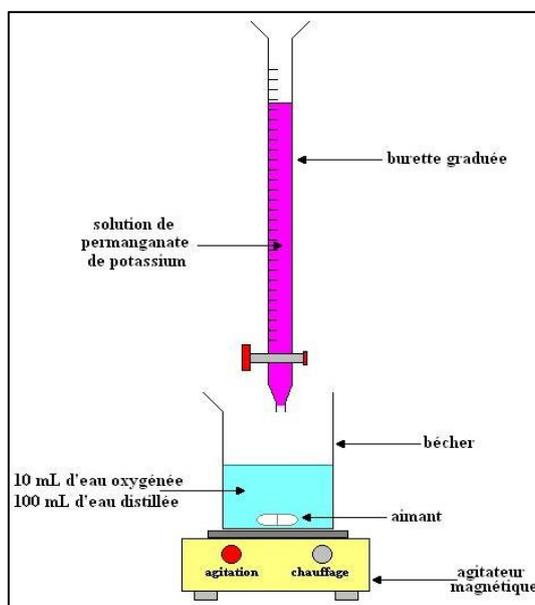


Figure IV-1 : Dosage de H_2O_2 par MnO_4^-

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.4.

Tableau IV.4: Concentration de l'eau oxygénée dosée

$V_{\text{Emoy,KMnO4}}$ (mL)	C (mol/L)	Titre volumique (L/L)		Pourcentage massique (%)	
		Expérimental	Indiqué sur l'étiquette	Expérimental	Indiqué sur l'étiquette
6,55	6,55	72,8	100	18	30

La méthode de dosage détaillée est indiquée en Annexe 1 : Titration de la solution de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 par le permanganate de potassium.

IV.3.2. Méthode d'analyse de la DCO

Pour suivre la réaction d'oxydation Fenton, et évaluer l'efficacité du procédé, nous avons mesuré le paramètre global Demande Chimique en Oxygène (DCO) des échantillons traités. Pour cela, nous avons utilisé la norme MA. 315- DCO 1.0, du Centre d'Expertises et Analyses Environnementales du Québec, dont le principe de mesure est basé sur un dosage colorimétrique à 600 nm. Le détail de la méthode est donné en Annexe 2 : Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO).

Un étalonnage approprié est nécessaire pour déterminer la valeur de la DCO des échantillons étudiés. Sur la Figure IV-2 et Figure IV-3 et sont données respectivement le courbe bas niveau et la courbe haut niveau de la DCO.

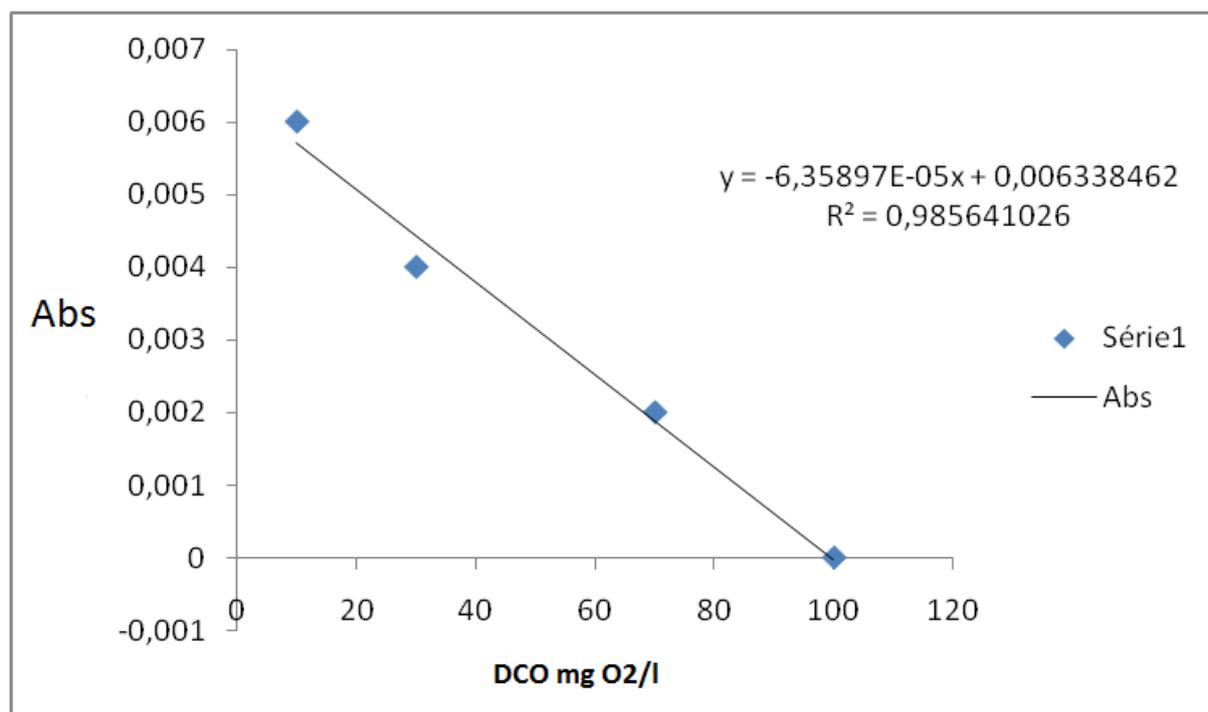


Figure IV-2 : Courbe d'étalonnage bas niveau

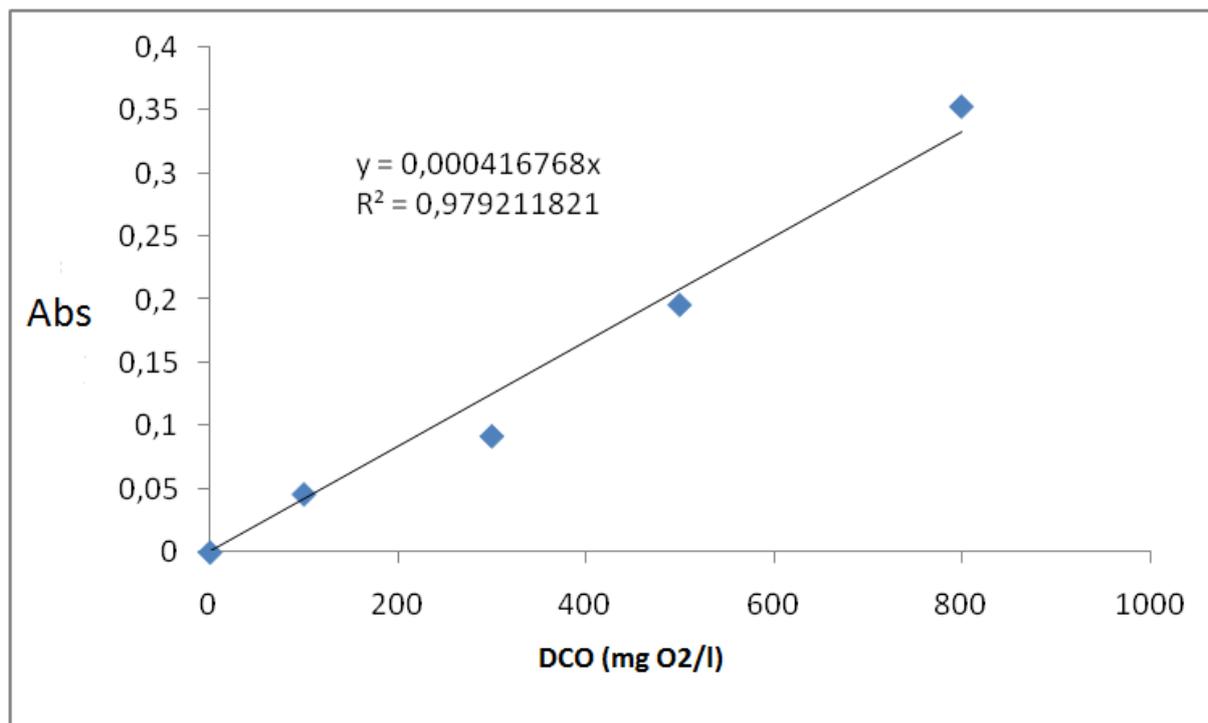


Figure IV-3 : Courbe d'étalonnage haut niveau

IV.4. Plans d'Expériences (DOE)

La dénomination « Plans d'Expériences » ou DOE (*Design Of Experiment*) recouvre différents types d'organisations des essais. L'objectif des plans d'expériences est de choisir au mieux les expériences à réaliser pour découvrir les règles d'évolution d'une grandeur d'intérêt en fonction de variables opératoires (Goupy, 1990). Elle consiste généralement à fixer le niveau de toutes les variables sauf une et de mesurer la réponse pour plusieurs valeurs de la variable mobile (Figure IV-4) (Gillon, 1997).

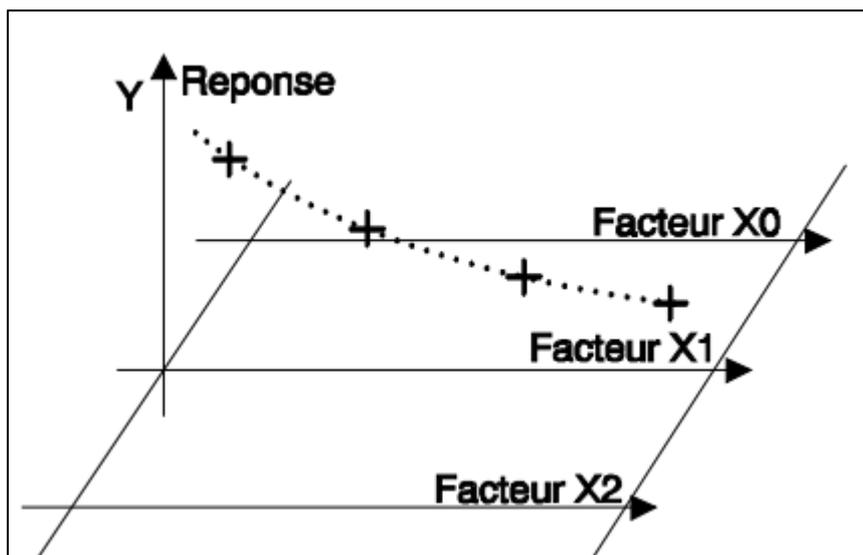


Figure IV-4: Méthode traditionnelle d'expérimentation. (Gillon, 1997)

Les principaux avantages de cette méthode sont (Gillon, 1997) :

- Diminution du nombre d'essais ;
- Possibilité d'étudier un grand nombre de facteurs ;
- Détection des interactions entre facteurs ;
- Modélisation des réponses étudiées ;
- Une précision optimum des résultats.
- Facilité de l'interprétation des résultats
- Modélisation mathématique immédiate.

IV.4.1. Notion d'espace expérimental

Un expérimentateur qui lance une étude s'intéresse à une grandeur qu'il mesure à chaque essai. Cette grandeur s'appelle la réponse, c'est la grandeur d'intérêt. La valeur de cette grandeur dépend de plusieurs variables.

Au lieu du terme « variable », on utilisera le mot facteur. La réponse dépend donc d'un ou de plusieurs facteurs. Le premier facteur peut être représenté par un axe gradué et orienté.

La valeur donnée à un facteur pour réaliser un essai est appelée niveau. Lorsqu'on étudie l'influence d'un facteur, en général, on limite ses variations entre deux bornes. La borne inférieure est le niveau bas, la borne supérieure est le niveau haut (Figure IV-5) (Goupy, 2006).

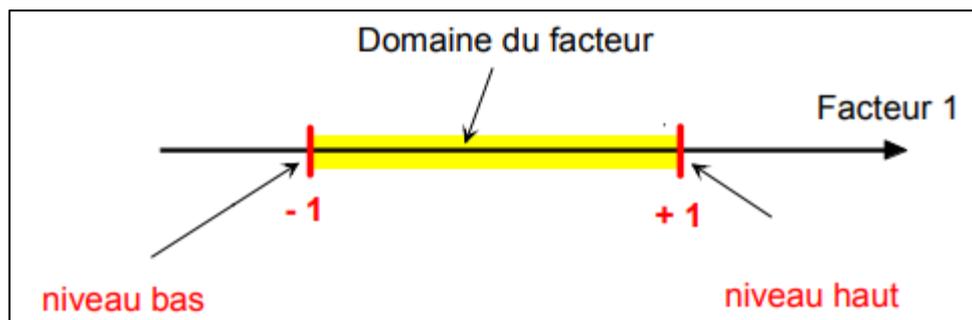


Figure IV-5 : Domaine du facteur (Goupy, 2006)

La méthode des plans d'expériences permet une interprétation rapide et sans équivoque en fournissant un modèle expérimental précis du système étudié.

Si plusieurs paramètres doivent être étudiés, il faut répéter cette technique pour chaque paramètre. Par exemple, si l'on souhaite étudier 7 paramètres à 4 niveaux, il faut donc réaliser 16384 (4^7) expériences. Ce nombre d'expériences représente un travail gigantesque et souvent irréalisable (Gillon, 1997).

IV.4.2. Présentation du logiciel Minitab

Minitab fournit de nombreux fichiers de données fondés sur des scénarios concrets couvrant différents secteurs et champs d'étude. Ils peuvent être utilisés pour :

- S'entraîner à réaliser des analyses et des interprétations ;
- Explorer différentes présentations de données ;
- Etudier des outils statistiques couramment utilisés selon le secteur étudié.

Ces fichiers de données sont organisés par domaine statistique, mais ils ne sont qu'un point de départ. Ainsi, la plupart des données des fichiers peuvent être représentées sous forme de graphiques et de nombreuses analyses sont complémentaires.

IV.4.3. Plans factoriels

La planification des expériences a été proposée à des époques variées, dans différents pays et dans différentes disciplines. Les statisticiens parlent de carrés latins, d'analyses de la variance et de plans factoriels.

Les plans factoriels complets à 2 niveaux sont notés 2^k où le 2 correspond aux niveaux maximal et minimal qui délimitent le domaine d'étude d'un facteur et k est le nombre de facteurs étudiés. Ils peuvent aussi être à 3 niveaux (maximal, minimal et moyen) pour k facteurs ; le nombre

d'expériences correspondant est dans ce cas 3^k . Le principe consiste alors à répartir, de façon optimale, les essais dans le domaine expérimental (Yahiaoui, 2015).

IV.4.4. Plan de surface de réponse

Un plan de surface de réponse est un ensemble de techniques de DOE qui vous permettent de mieux comprendre et d'optimiser votre réponse. La méthodologie du plan de surface de réponse est souvent utilisée pour mettre au point des modèles suite à la détermination de facteurs importants à l'aide de plans de criblage ou de plans factoriels, notamment si une courbure dans la surface de réponse est soupçonnée.

Une équation de surface de réponse se différencie de l'équation d'un plan factoriel par l'ajout de termes au carré (ou de termes quadratiques) qui permettent de modéliser une courbure dans la réponse et qui s'avèrent utiles de plusieurs manières :

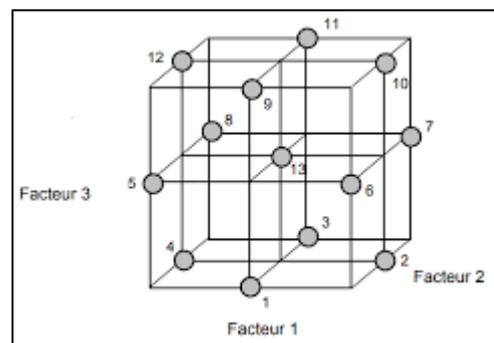
- Pour comprendre ou mapper une zone d'une surface de réponse. Les équations de surface de réponse modélisent l'influence des changements de variables d'entrée sur une réponse présentant un intérêt.
- Pour rechercher les niveaux de variables qui optimisent une réponse.
- Pour sélectionner les conditions d'utilisation conformément aux spécifications.

Par exemple, si l'on souhaite déterminer les meilleures conditions pour le moulage de pièces de plastique par injection. Une expérience factorielle ou un plan de criblage est lancé pour déterminer les facteurs importants (température, pression, vitesse de refroidissement, ...). Un plan d'expériences de surface de réponse peut être utilisé pour déterminer les paramètres optimaux de chaque facteur (Assistance Minitab, 2022).

Il existe deux principaux types de plans de surface de réponse :

IV.4.4.1. Plans composites centrés

Les plans composites centrés peuvent ajuster un modèle quadratique complet. Ils sont souvent utilisés lorsque le plan demande une expérimentation séquentielle, car ces plans peuvent intégrer des informations provenant d'une expérience factorielle correctement planifiée.



IV.4.4.2. Plan de surface (Box-Behnken)

Les points expérimentaux du plan de surface sont représentés au milieu des arêtes de chacun des côtés d'un cube. C'est un plan qui peut comporter jusqu'à quinze essais, auxquels on peut ajouter des points au centre. Un plan avec trois facteurs est illustré dans la figure ci-contre (Zakaria, 2021).

IV.4.5. Notion de modélisation mathématique

Figure IV-6 : Plan de Box-Behnken pour trois facteurs (Zakaria, 2021)

On choisit a priori une fonction mathématique qui relie la réponse aux facteurs. On prend un développement limité de la série de Taylor-Mac Laurin. Les dérivées sont supposées constantes et le développement prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé.

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \dots + \sum a_{ii} x_i^2 + a_{ij\dots z} x_i x_j \dots x_z \tag{Eq.IV.4}$$

Où :

- **y** est la réponse ou la grandeur d'intérêt. Elle est mesurée au cours de l'expérimentation.
- **x_i** représente le niveau attribué au facteur i par l'expérimentateur pour réaliser un essai.
- **a₀, a_i, a_{ij}, a_{ii}** sont les coefficients du polynôme. Ils ne sont pas connus et doivent être calculés à partir des résultats des expériences.

L'intérêt est de pouvoir calculer toutes les réponses du domaine d'étude sans être obligé de faire les expériences. Ce modèle est appelé "modèle postulé" ou "modèle a priori" (Goupy, 2006).

IV.4.5.1. Analyse mathématique des résultats d'essais

L'analyse mathématique consiste à estimer les p coefficients du modèle et les N résidus, à savoir les écarts entre les valeurs observées et les valeurs prévues par le modèle pour chacun des N traitements du plan d'expériences. La méthode des moindres carrés garantit une estimation non-biaisée des coefficients du modèle (Rabier, 2007).

IV.4.5.2. Calcul des coefficients du modèle additif

Le plan d'expériences peut se retranscrire sous la forme :

$$\{Y\} = (X) \{Coefficients\} + \{E\} \tag{Eq.IV.5}$$

Avec :

- **(Y)** le vecteur des résultats d'essais ;
- **(X)** la matrice du modèle ;
- **(Coefficients)** le vecteur des estimations des coefficients ;
- **(E)** la matrice d'erreur.

La matrice **(X)** n'étant pas souvent une matrice carrée, nous avons recourt pour résoudre ce problème à l'écriture matricielle de la méthode des moindres carrés (Goupy, 2006) présentée dans le chapitre précédent et rappelée ici, dont l'équation est :

$$\{\text{Coefficients}\} = ({}^t\text{XX})^{-1}({}^t\text{X})\{\text{Y}\} \quad \text{Eq.IV.6}$$

Cette équation fait appel au calcul du pseudo inverse de la matrice du modèle **(X)**. La matrice **(X)** étant de rang plein en colonnes (le nombre de colonnes indépendantes est inférieur au nombre de lignes), cette pseudo inverse se calcule à partir de la relation (Rotella, 1995) :

$$(\text{X}^+) = ({}^t\text{XX})^{-1}({}^t\text{X}) \quad \text{Eq.IV.7}$$

IV.4.5.3. Calcul des résidus Connaissant une estimation des coefficients du modèle

Il est possible d'utiliser ce dernier afin de prévoir la réponse pour chacun des traitements du plan d'expériences. Il suffit pour cela d'utiliser le produit scalaire entre le vecteur des estimations des coefficients et le vecteur représentant la fonction du modèle, pour une combinaison donnée, x_0 , des modalités des facteurs (Draper, 2002) :

$$\hat{y}(x_0) = {}^t f(x_0)\{\text{Coefficients}\} \quad \text{Eq.IV.8}$$

Pour une combinaison donnée, x_0 , du plan d'expériences, le résidu e_i est défini à partir de la relation :

$$e_i = y(x_0) - \hat{y}(x_0) \quad \text{Eq.IV.9}$$

La méthode des moindres carrés utilisée pour calculer les coefficients des modèles repose en partie sur l'hypothèse de normalité des résidus, il sera donc nécessaire lors de l'analyse statistique des résultats.

IV.4.5.4. Analyse de la variance

L'analyse de la variance (ANOVA) est un outil essentiel dans la détermination de la signification d'un effet ou d'un modèle mathématique. Le principe de l'analyse de la variance est basé sur le calcul de l'écart total entre les différentes mesures y_i du plan d'expériences et la moyenne de ces mesures (Angellier, 2005).

IV.4.5.5. Coefficient de détermination (R^2)

L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile : le R^2 ou R carré. Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne).

Le R^2 est donc une mesure de la qualité du modèle. S'il est égal à 1, le modèle permet de retrouver la valeur des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'en dit pas plus que la moyenne des réponses. Le R^2 est donc un bon indicateur de la qualité du modèle s'il y a plus de points expérimentaux différents que de coefficients dans le modèle postulé.

IV.4.5.6. Résidus

C'est la différence entre la réponse mesurée et la réponse calculée.

IV.4.5.7. P-value

La statistique la plus importante dans le tableau de l'analyse de la variance est la valeur de P. Cette valeur peut prendre des valeurs comprises seulement entre 0 et 1. Si elle est inférieure à 0,05, on conclut que l'effet est significatif et si elle est inférieure à 0,01, il est possible de conclure que le facteur est hautement significatif. La P-value est la probabilité qu'un coefficient soit négligeable. On calcule cette P-value à partir du rapport du coefficient à son écart-type. La probabilité d'acceptation des coefficients à une p-value de 0,10.

IV.4.5.8. Coef ErT

L'erreur type du coefficient estime la variabilité entre les estimations des coefficients obtenues si des échantillons sont prélevés dans la même population de façon répétée. Le calcul suppose que l'effectif d'échantillon et les coefficients à estimer restent identiques même après plusieurs échantillonnages (Assistance de Minitab 18, 2022).

IV.4.5.9. Valeur de t

La valeur de t mesure le rapport entre le coefficient et son erreur type.

IV.4.5.10. Seuil de signification

Le seuil de signification permet de décider si un effet est significatif sur le plan statistique. Etant donné que le seuil de signification est le seuil de la signification statistique, une valeur plus élevée augmente également les risques de commettre une erreur de type I. Une erreur de type I consiste à conclure à tort qu'un effet est significatif sur le plan statistique.

En général, un seuil de signification (noté alpha ou α) de 0,05 fonctionne bien. Un seuil de signification de 0,05 implique un risque de 5 % de déterminer qu'un effet existe alors qu'il n'en existe aucun.

Remarque : on utilise l'erreur type du coefficient pour mesurer la précision de l'estimation du coefficient. Plus l'erreur type est petite, plus l'estimation est précise. Si vous divisez le coefficient par son erreur type, vous obtiendrez une valeur de t. Si la valeur de p associée à cette statistique t est inférieure au seuil de signification, on conclut que le coefficient est significatif sur le plan statistique.

IV.4.6. Diagramme PARETO

Un diagramme de Pareto est une carte barre dans laquelle les barres sont disposées de l'effectif des occurrences le plus élevé à l'effectif des occurrences le plus faible. Un diagramme de Pareto est utilisé pour classer les défauts du plus grand au plus petit de façon à pouvoir hiérarchiser les efforts d'amélioration de la qualité (Assistance de Minitab 18, 2022).

IV.4.7. Diagramme de surface

Un diagramme de surface donne la relation entre les valeurs de réponse ajustées et deux variables continues en fonction d'une équation de modèle. Un diagramme de surface est un diagramme grillagé tridimensionnel qui permet d'établir les valeurs de réponse et les conditions d'exploitation souhaitables.

Un diagramme de surface contient les éléments suivants :

- Des prédicteurs sur les axes des X et des Y.
- Une surface continue qui représente les valeurs de réponse ajustées sur l'axe des Z.

Chapitre V :

Résultats et discussions

V.1. Procédé Fenton

La DCO de la suspension d'AZM a été déterminée selon le mode opératoire décrit dans Annexe 2 : Mesure de la demande chimique en oxygène (DCO). Les résultats obtenus pour les deux essais de DCO effectués sont donnés dans le Tableau V.1. Les valeurs étant proches, leur moyenne a été retenue dans la suite des calculs.

Tableau V.1 : Les valeurs de la DCO et l'absorbance de la solution mère de l'AZM

Solution mère	Essai 1	Essai 2	Moyenne
Absorbance	0,139	0,151	-
DCO (mg/L)	347,5	377,5	362,5

La réaction V.1 nous permet de déterminer la concentration de l'AZM qui est de 0,22 mmol/L. Sur la base de ce résultat, les volumes de peroxyde d'hydrogène à injecter ont été calculés (voir le Tableau V.2).

Le choix des rapports molaires $[H_2O_2]/[AZM]$ retenus est justifiée par la stœchiométrie de la réaction d'oxydation de l'AZM par H_2O_2 donnée ci-dessous :

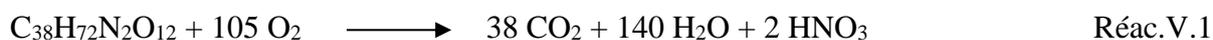


Tableau V.2 : Calcul des volumes d' H_2O_2 à injecter pour différents rapports $[H_2O_2]/[AZM]$ et pour une concentration $[AZM] = 0,2$ mmol/L

$[H_2O_2]/[AZM]$ (Rapport molaire)	120	145	170
$[H_2O_2]$ (mmol/L)	26,4	31,9	37,4
Volume de H_2O_2 (mL)	2	2,5	2,9

Les quantités de catalyseur ont été calculées sur la base d'un rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ variant dans la zone optimale de 8 à 20 (Flotron, 2004). Les résultats obtenus sont donnés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Calcul des quantités du catalyseur Fe^{2+} à injecter pour différents rapports $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ et pour une concentration $[\text{AZM}] = 0,2 \text{ mmol/L}$

$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$	8			14			20		
$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mmol/L)	26,4	31,9	37,4	26,4	31,9	37,4	26,4	31,9	37,4
$[\text{Fe}^{2+}]$ (mmol/L)	3,7	4,5	5,1	2,1	2,5	2,9	1,3	1,8	2,1
Masse de $\text{FeSO}_4,7\text{H}_2\text{O}$ (mg)	52	63	71	29,7	35	40,5	18,3	25,1	29,5

V.2. Plan d'expérience

V.2.1. Détermination des facteurs

Une matrice de l'expérience du plan composite centré a été appliquée. Elle permet de trouver les quantités optimales et prédire la réponse calculée à tous les points du domaine. Les différents facteurs, les variables codées et la matrice du protocole expérimental sont rassemblés dans le Tableau V.4

Tableau V.4 : Le champ expérimental des facteurs étudiés

Facteurs	Notations	Niveau bas (-1)	Niveau centré (0)	Niveau haut (1)
pH	x1	2,5	3,5	4,5
$[\text{Fe}^{2+}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$	x2	8	14	20
$[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{AZM}]$	x3	120	145	170

V.2.2. Présentation des résultats

Les résultats des expériences réalisées au laboratoire sont présentés dans le

Tableau V.5.

Tableau V.5 : Matrice d'expérience (plan factoriel)

Manip ^o	pH	[H ₂ O ₂][AZM]	[H ₂ O ₂][Fe ²⁺]	DCO _{i,m} (mg/L)	DCO _{f,m} (mg/L)	% Elimination
1	2,5	170	8	397,5	41,25	90
2	3,5	170	8	397,5	90	77
3	4,5	170	8	397,5	6,5	98
4	2,5	145	8	420	41,25	90
5	3,5	145	8	420	68,75	84
6	4,5	145	8	420	110	74
7	2,5	120	8	412,5	102,5	75
8	3,5	120	8	412,5	102,5	75
9	4,5	120	8	412,5	87,5	79
10	2,5	170	14	420	105	75
11	3,5	170	14	420	33,1	92
12	4,5	170	14	420	90	79
13	2,5	145	14	437,5	67,5	85
14	3,5	145	14	437,5	250	43
15	4,5	145	14	437,5	303,75	31
16	2,5	120	14	437,5	163,75	63
17	3,5	120	14	440	287,5	35
18	4,5	120	14	440	120	73
19	2,5	170	20	440	181,25	59
20	3,5	170	20	440	311,25	29
21	4,5	170	20	440	326,25	26
22	2,5	145	20	440	111,25	75
23	3,5	145	20	356,25	177,5	50
24	4,5	145	20	356,25	250	30
25	2,5	120	20	356,25	126,25	65
26	3,5	120	20	356,25	266,25	25
27	4,5	120	20	356,25	235	34

V.2.3. Manipulations proposées par le Box-Behnken

Dans le Tableau V.6 sont donnés les résultats insérés dans le plan estimé par le Box-Behnken.

Tableau V.6 : Résultats du plan de surface (Box-Behnken)

Ordre d'essai	pH	[H ₂ O ₂]/[AZM]	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	% Elimination
1	4,5	170	14	79
2	3,5	120	20	25
3	4,5	145	20	30
4	2,5	145	8	90
5	3,5	170	8	77
6	4,5	145	8	74
7	3,5	170	20	29
8	2,5	120	14	63
9	4,5	120	14	73
10	2,5	145	20	75
11	3,5	145	14	43
12	2,5	170	14	75
13	3,5	120	8	75
14	3,5	145	14	43
15	3,5	145	14	43

V.3. Influence du pH

Il est bien connu que le pH de la solution joue un rôle important dans la réaction de Fenton, puisqu'il intervient dans de nombreuses réactions du système et ce, en contrôlant l'activité du catalyseur. Il affecte ainsi le mécanisme de production des radicaux OH•.

Pour examiner l'effet de ce paramètre, le pH de la suspension d'AZM a été ajusté à la valeur désirée pour chaque expérience en ajoutant de l'acide sulfurique et éventuellement de l'hydroxyde de sodium. Les moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH, calculées par Minitab, sur la base des valeurs du plan factoriel, sont représentées sur la Figure V.1.

Généralement la plage de pH de 2 à 4,5 est propice à une élimination optimale de la DCO (Lopez et al., 2004 ; Deng, 2007 ; Mohajri, 2010). Un pH plus élevé a tendance à diminuer l'efficacité d'élimination de la DCO principalement en raison de la formation de complexes de Fe (III) qui précipitent entre la plage de pH de 6 à 10 (Gregry et Duan, 2010).

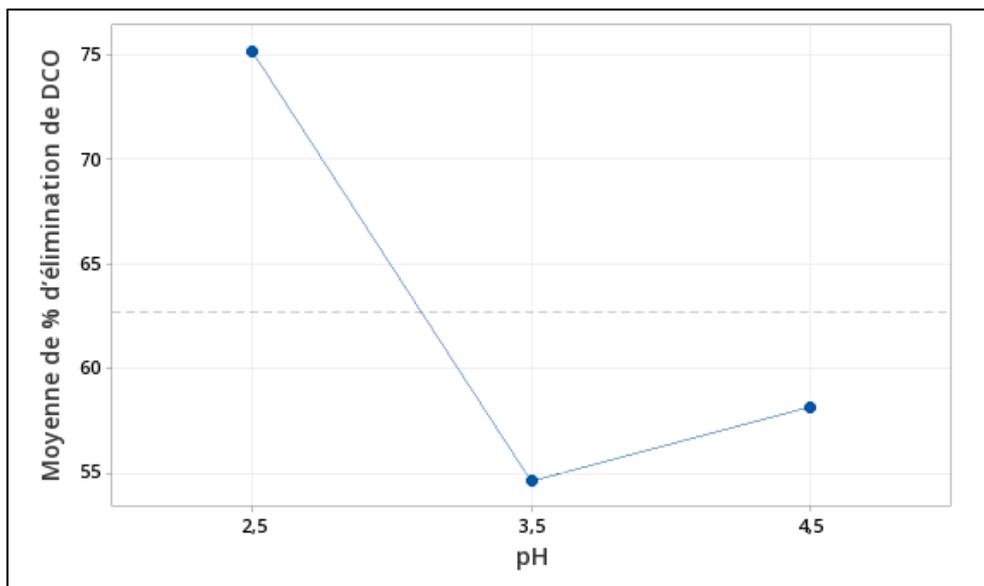


Figure V.1 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du pH

A pH acide, le fer ferreux est essentiellement présent sous la forme de l'ion Fe^{2+} libre (hydraté), et la réduction du peroxyde d'hydrogène par Fe^{2+} génère des radicaux hydroxyles (réaction V.2) (Flotron, 2004).



En effet, un milieu acide favoriserait la génération d'une quantité maximale des radicaux hydroxyles pour oxyder les composés organiques (Dignac et al., 2000).

Ce qui explique que la moyenne maximale des taux d'abattement de la DCO qui atteint les 72% soit observée à $pH = 2,5$ (le plus bas).

Le Fe^{3+} généré par le système de réactions est fortement susceptible d'être hydrolysé en milieu neutre et faiblement acide ($pH > 3,5$) pour former des complexes ferriques hydroxylés (Lin et Lo, 1997). Le Fe^{3+} est donc généralement présent sous la forme d'hydrocomplexes polynucléaires (Flotron, 2004) de la forme $[(OH)_x(H_2O)_{6-x}]^{(3-x)n+}_n$, avec $2 < n < 15$.

La structure et les proportions de ces complexes formés dépendent principalement des concentrations relatives en fer (III) et en ions hydroxyles dans la solution ainsi que du pH du

milieu (Flotron, 2004). Ces complexes ne réagissent pas avec le peroxyde d'hydrogène et peuvent être responsables de la diminution de l'efficacité du réactif de Fenton.

Par ailleurs, la présence des hydrocomplexes polynucléaires dans le milieu confère au réactif de Fenton une certaine aptitude à la coagulation. En fait, cet effet de coagulation chimique est observé dans les systèmes où le fer est en excès par rapport au peroxyde d'hydrogène. Lorsque c'est, au contraire, le peroxyde d'hydrogène qui est en excès par rapport au fer, l'oxydation chimique est privilégié dans le milieu (Neyens et Baeyens 2003).

En effet, le tracé du diagramme des interactions ($\text{pH} \times [\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$) montre clairement l'effet de la concentration de fer à $\text{pH} = 4,5$ (Figure V.2). Le procédé de coagulation est plus intense pour les concentrations élevées en fer. Ce qui pourrait expliquer la tendance de la courbe sur la figure 5.2. En effet le taux d'abattement de la DCO tend à augmenter avec l'augmentation du pH dans la plage 3,5 – 4,5 pour atteindre une valeur proche de 90% à $\text{pH} = 4,5$.

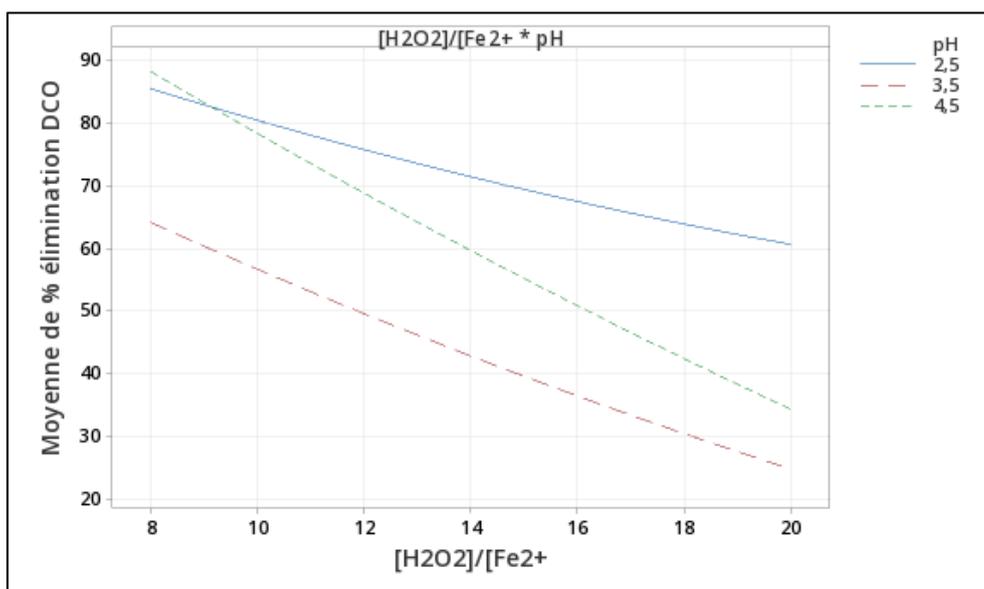


Figure V.2 : Diagramme des interactions des paramètres pH et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

Dans ces conditions, l'abattement de la DCO serait principalement dû au processus de coagulation et/ou d'adsorption des particules d'Azithromycine sur les hydrocomplexes et non au processus de Fenton.

Le plus bas taux d'abattement de la DCO est observé à $\text{pH} = 3,5$ avec une valeur de 25% contre 60% obtenue à $\text{pH} = 2,5$ et 34% obtenue à $\text{pH} = 4,5$, cela pourrait être attribué à la diminution de la concentration des radicaux hydroxyles dans le milieu avec l'augmentation du pH de 2,5 à 3,5 ce qui conduit à une baisse de l'efficacité de l'oxydation. Par ailleurs,

l'augmentation du pH favorise la coagulation floculation des particules d'azithromycine et ainsi une augmentation du taux d'abattement de la DCO à pH = 4,5.

V.4. Influence du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$

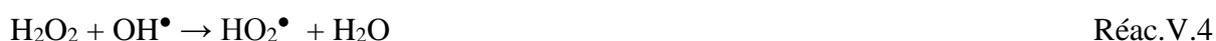
L'efficacité de l'oxydation Fenton dépend fortement du rapport de la concentration des réactifs $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$. L'augmentation de la concentration de fer accélère la cinétique de la réaction sans influencer le rendement et l'augmentation de la concentration de H_2O_2 entraîne une augmentation de l'efficacité de dégradation sans influencer la cinétique (Pimentel, 2008). Une augmentation de la concentration des deux réactifs peut donc entraîner une dégradation optimale avec une cinétique rapide. Cependant, un excès de réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la cinétique de dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton (Chergui, 2010).

Le catalyseur $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ accélère la réaction d'oxydation, donc plus sa concentration Un excès de la concentration de Fe^{2+} induit à la consommation le H_2O_2 réduisant son taux d'utilisation (Kaichouhet al., 2004).

Sur la Figure V.3, qui montre l'effet du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ sur l'efficacité de l'abattement de la DCO, on peut voir que l'augmentation du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$ dans un intervalle de 8 à 20, correspondant à la diminution de la quantité de catalyseur Fe^{2+} mise en réaction, n'est pas en faveur de la réaction d'oxydation Fenton. En effet, le taux d'abattement de la DCO diminue de 64 à 26 % respectivement pour un rapport de 8 et 20.

Une constatation similaire a été soulignée lors de l'étude des mécanismes réactionnels du système Fenton (Chen, 2004).

Cette tendance peut être expliquée par le fait que lorsque la teneur en H_2O_2 est trop élevée, un excès de H_2O_2 oxydera rapidement Fe^{2+} en Fe^{3+} affectant ainsi la génération des radicaux hydroxyles OH^\bullet (Wang, 2015).



Ce qui réduit considérablement la concentration du radical OH^\bullet dans le milieu réactionnel et limite par conséquent l'efficacité du système, comme indiqué sur la Figure V.3.

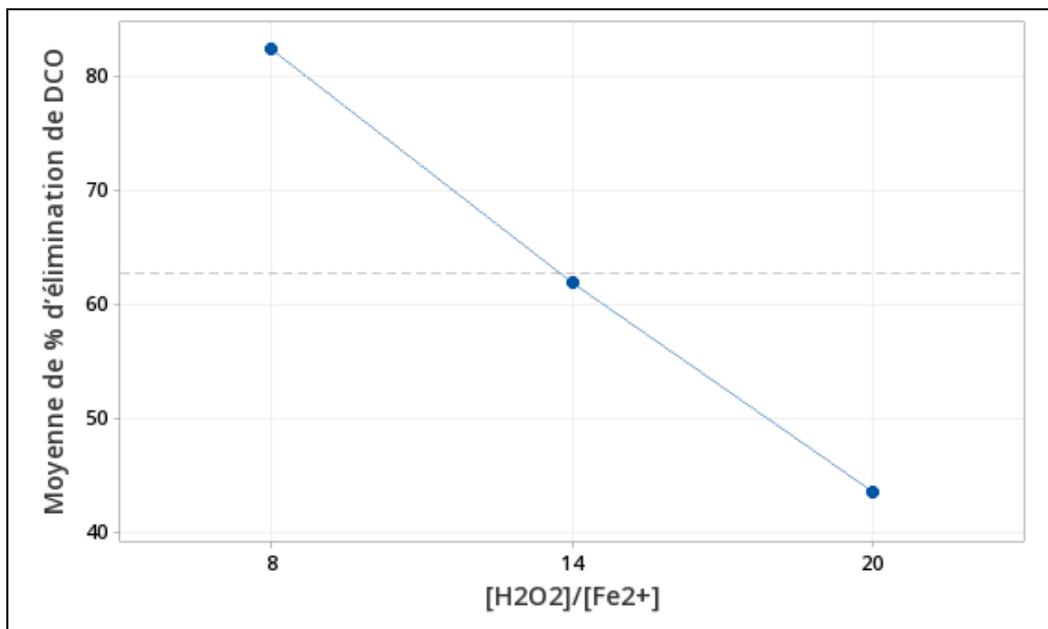


Figure V.3 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

V.5. Effet du rapport $[H_2O_2]/[AZM]$

Une augmentation du rapport $[H_2O_2]/[AZM]$ favorise une élimination plus importante de l'antibiotique, en raison d'une plus grande génération de radicaux OH^\bullet à partir de la décomposition de H_2O_2 .

Cependant, si la quantité initiale de peroxyde est très élevée, un effet inhibiteur se produit ; une situation qui peut être attribuée au piégeage des radicaux OH^\bullet dû à l'excès de H_2O_2 , telle qu'elle est présentée dans la réaction V.4.

Le H_2O_2 peut réagir avec OH^\bullet en générant le radical hydro peroxyde (HO_2), qui est un agent oxydant plus faible, réduisant le nombre de radicaux hydroxyles disponibles pour l'élimination des polluants (Affam, 2013).

Dans la plage du rapport $[H_2O_2]/[AZM]$ retenue dans ce travail, on constate, sur la Figure V.4, une courbe pratiquement plate pour les rapports 120 à 145 avec un taux d'abattement entre 58 et 62,5%. Une tendance à la hausse est constatée pour le rapport 170 avec un taux d'abattement de 67%.

Ceci pourrait s'expliquer par le fait que l'augmentation de la concentration de H_2O_2 dans le milieu conduirait à l'augmentation du nombre de radicaux hydroxyles pour le même nombre de molécules organiques, conduisant ainsi à une amélioration de l'efficacité du procédé.

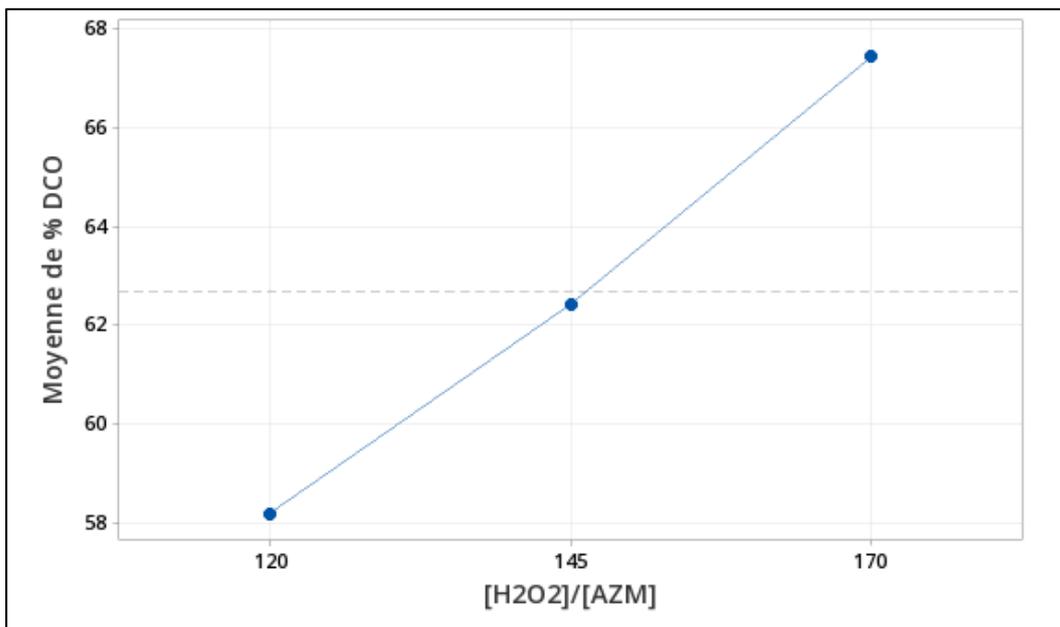


Figure V.4 : Graphique des moyennes des pourcentages d'élimination de la DCO en fonction du [H₂O₂]/[AZM]

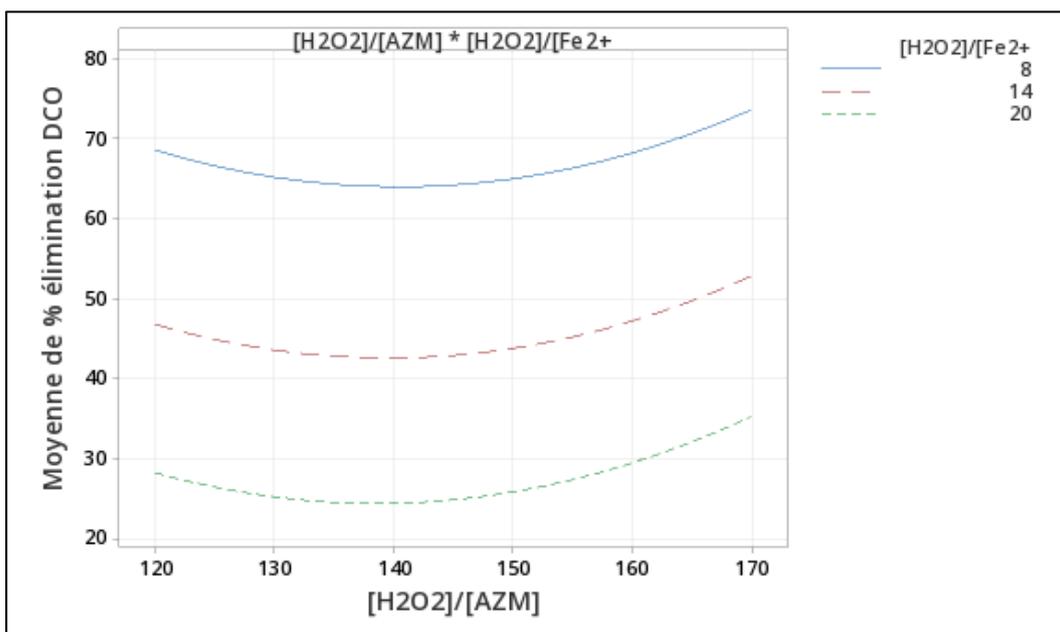


Figure V.5 : Diagramme de l'interaction des paramètres [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺]

Par ailleurs, le graphe représentant l'interaction des paramètres [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺], donné sur la figure 5.4 montre clairement l'effet favorable du catalyseur sur la cinétique d'oxydation Fenton, en effet au bout de 90 minutes de réaction le taux d'abattement de la DCO dépasse les 60% dans toute la plage du rapport [H₂O₂]/[AZM] pour les

concentration élevées de fer, alors qu'il ne dépasse pas valeur 35% pour de plus petites concentrations en fer.

V.6. Plan de surface (Box-Behnken)

L'analyse statistique des résultats a permis de déterminer un polynôme (équation V.1) qui relie le facteur de réponse (taux d'abattement de la DCO) aux paramètres expérimentaux évalués.

Par ailleurs, les conditions qui favorisent, une élimination optimale du polluant cible ont été fixées à pH = 2,5, $[Fe^{2+}] = 65\text{mg L}^{-1}$ et $[H_2O_2]_{\text{initial}} = 0,03 \text{ mol/L}$.

$$\begin{aligned} \% \text{ d'élimination DCO} = & 526 - 138,6 \text{ pH} - 2,91 \frac{[H_2O_2]}{[AZM]} - 0,79 \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \\ & + 22,63 \text{ pH} * \text{pH} + 0,0110 \frac{[H_2O_2]}{[AZM]} * \frac{[H_2O_2]}{[AZM]} + 0,045 \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} * \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \\ & - 0,06 \text{ pH} * \frac{[H_2O_2]}{[AZM]} - 1,21 \text{ pH} * \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} + 0,0033 \frac{[H_2O_2]}{[AZM]} * \frac{[H_2O_2]}{[Fe^{2+}]} \end{aligned} \quad \text{Eq.V.1}$$

Les trois variables indépendantes (x_1 , x_2 et x_3) sont normalisées au moyen de la relation suivante :

$$x_i = \frac{X - \underline{x}}{\sigma} \quad \text{Eq.V.2}$$

Où :

- X représente la valeur non codée ;
- \underline{x} est la moyenne ($\underline{x} = (X_{\text{max}} + X_{\text{min}})/2$) et $\sigma = (X_{\text{max}} - X_{\text{min}})/2$.

Dans le Tableau V.7, nous rapportons les valeurs des coefficients avec la signification de chaque terme. Un modèle significatif a été obtenu avec une valeur T de 2,306 et la probabilité correspondante $< 0,05$ (seuil de signification). Le coefficient de détermination R^2 de 0,85 a été obtenu pour le modèle ajusté.

Les coefficients pour les paramètres pH, $[H_2O_2]/[AZM]$ et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sont différents. Les erreurs type associées aux coefficients pour pH, $[H_2O_2]/[AZM]$ et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ sont égales. De même pour les coefficients des paramètres au carré et les interactions entre eux. En effet, l'erreur type la plus faible est celle des coefficients pour les paramètres. Par conséquent, le modèle permet d'estimer les coefficients pour les paramètres pH, $[H_2O_2]/[AZM]$ et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ avec davantage de précision.

Tableau V.7 : Coefficients du modèle de second ordre et Valeur de p et T.*

Terme	Coeff	Coef ErT	Valeur de T	Valeur de p
Constante	43,00	7,79	5,52	0,003
pH	-5,88	4,77	-1,23	0,273
[H2O2]/[AZM]	3,00	4,77	0,63	0,557
[H2O2]/[Fe2+]	-19,63	4,77	-4,11	0,009
pH*pH	22,63	7,03	3,22	0,023
[H2O2]/[AZM]*[H2O2]/[AZM]	6,88	7,03	0,98	0,373
[H2O2]/[Fe2+]*[H2O2]/[Fe2+]	1,62	7,03	0,23	0,826
pH*[H2O2]/[AZM]	-1,50	6,75	-0,22	0,833
pH*[H2O2]/[Fe2+]	-7,25	6,75	-1,07	0,332
[H2O2]/[AZM]*[H2O2]/[Fe2+]	0,50	6,75	0,07	0,944

Le coefficient pour le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ est le plus proche de zéro, et l'erreur type est faible. La valeur de p obtenue est inférieure au seuil de signification courant. L'estimation du coefficient pour le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ étant plus précise. Par contre, on voit que pour le coefficient pour le rapport $[H_2O_2]/[AZM]$, l'erreur type est presque aussi importante que la valeur du coefficient lui-même. La valeur de p obtenue étant plus élevée que le seuil de signification courant.

V.7. Diagramme de Pareto obtenu par le Box-Behnken

La Figure V.6 correspond au diagramme de Pareto qui indique l'ampleur et la signification de l'effet de chaque facteur et interaction sur la variable de réponse (Giraldo et al., 2010).

Ainsi, un effet positif (+) signifie que l'élimination du polluant organique augmente avec la présence de des niveaux élevés du paramètre respectif ; tandis qu'un effet négatif (-) signifie que la dégradation augmente sous de faibles niveaux de facteur respectif.

Selon la Figure V.6, le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et pH sont les facteurs les plus significatifs pour l'élimination en DCO.

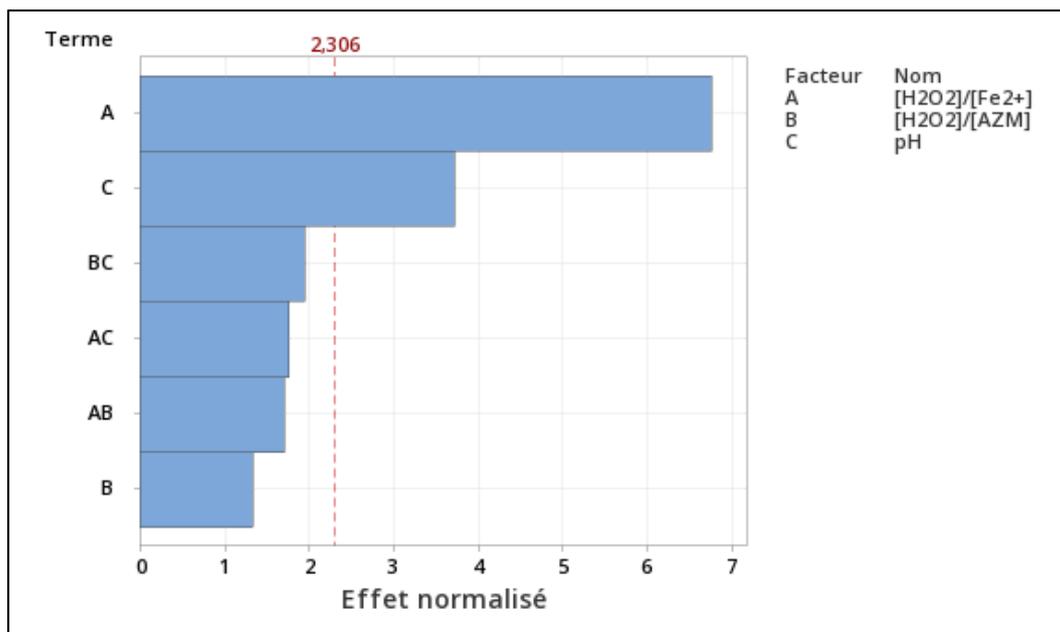


Figure V.6 : Diagramme de Pareto des effets normalisés

V.8. Diagrammes de surface

Les différents diagrammes de surface du pourcentage d'élimination en fonction des trois paramètres pH, [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺] sont représentés dans ce qui suit en fixant à chaque fois une valeur optimale de pH, [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺].

V.8.1. Diagramme pH et [H₂O₂]/[Fe²⁺] pour [H₂O₂]/[AZM] = 170

Le diagramme de surface représentant le pourcentage d'élimination de la DCO en fonction du pH et du rapport [H₂O₂]/[Fe²⁺] pour [H₂O₂]/[AZM] = 170, donné sur la Figure V.7 montre que pour un rapport optimal de peroxyde d'hydrogène de 170 maintenu constant, on remarque qu'on a une meilleure élimination pour des rapports faibles de [H₂O₂]/[Fe²⁺] (concentration plus élevée du catalyseur (Fe²⁺) qui diminue pour une plage de pH proche de 3,5. Ce qui coïncide avec l'effet de pH et du [H₂O₂]/[Fe²⁺] sur le % élimination DCO expliqué précédemment.

V.8.2. Diagramme [H₂O₂]/[Fe²⁺] et [H₂O₂]/[AZM] pour un pH = 2,5

Le diagramme de surface représentant le pourcentage d'élimination de la DCO en fonction [H₂O₂]/[AZM] et [H₂O₂]/[Fe²⁺] pour un pH = 2,5, donné sur la Figure V.8 montre que pour un pH optimal de 2,5 maintenu constant, on remarque qu'on a une diminution de % élimination avec la diminution des rapports de [H₂O₂]/[AZM] et des rapports [H₂O₂]/[Fe²⁺]. Ce qui coïncide avec l'effet du [H₂O₂]/[Fe²⁺] et du [H₂O₂]/[AZM] sur le % élimination DCO expliqué

précédemment. On remarque aussi que l'optimal estimé est bien au point 170, 8, 2,5 dépassant les 90%.

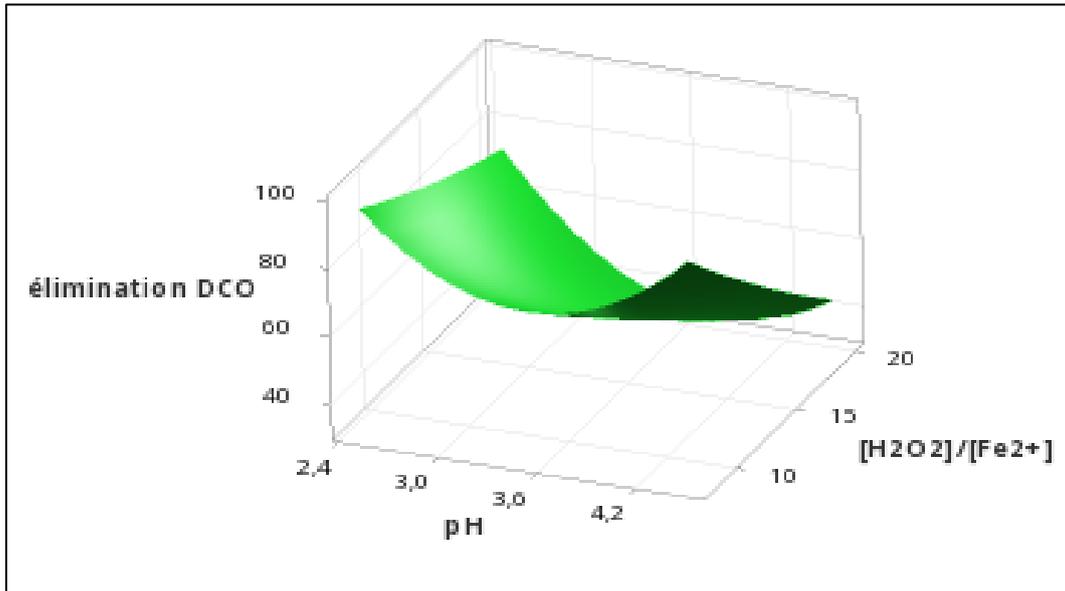


Figure V.7 Diagramme de surface du % élimination en fonction du pH et $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ pour $[H_2O_2]/[AZM] = 170$

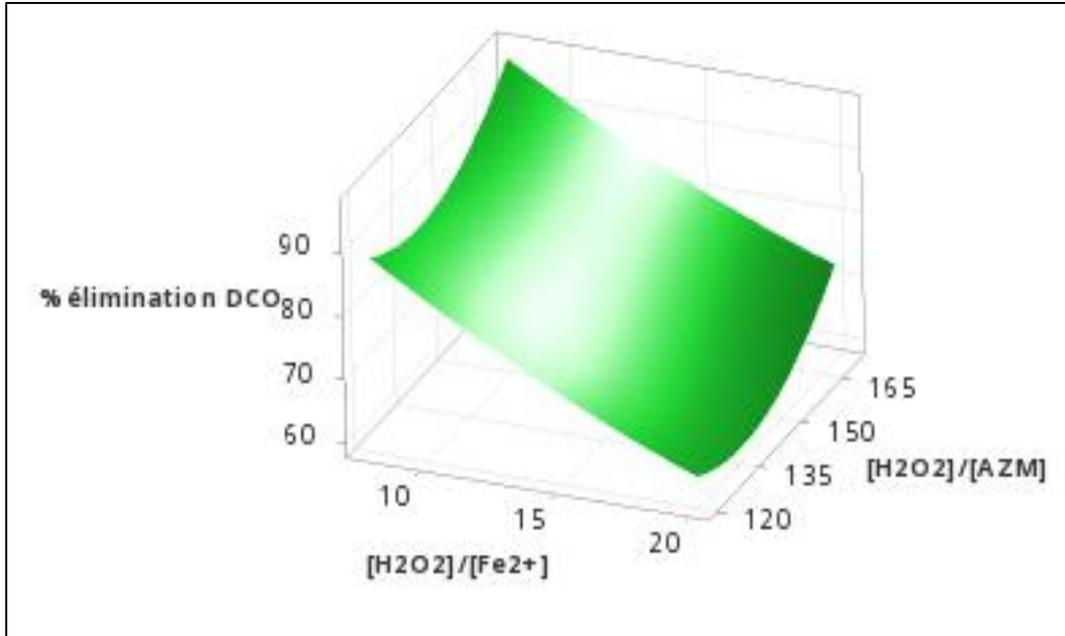


Figure V.8 Diagramme de surface d'élimination en fonction de $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ $[H_2O_2]/[AZM]$ pour pH = 2,5

V.8.3. Diagramme pH et $[H_2O_2]/[AZM]$ pour $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$

Le diagramme de surface représentant le % élimination DCO en fonction du pH et $[H_2O_2]/[AZM]$ pour $[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 8$, donné sur la figure 5.7 montre que pour un rapport optimal de fer de 8 maintenu constant, on remarque qu'on a une meilleure élimination pour des rapports élevés de $[H_2O_2]/[AZM]$ qui diminue pour une plage de pH proche de 3,5. Ce qui coïncide avec l'effet de pH et du $[H_2O_2]/[AZM]$ sur le % élimination DCO expliqué précédemment.

On observe aussi que pour un faible rapport de $[H_2O_2]/[AZM]$ on estime une meilleure élimination pour un pH de 4,5 que pour un pH de 2,5. En effet à pH 4,5 le procédé qui permet l'élimination de la DCO est plus la coagulation floculation que l'oxydation, ce procédé est favorisé par les rapports $[H_2O_2]/[AZM]$ les plus faibles donc pour les concentrations en AZM les plus élevées, ce qui peut être expliqué en se basant sur la théorie des collisions. C'est-à-dire qu'en augmentant la charge de l'antibiotique par unité de volume la probabilité de collision entre les particules est logiquement améliorée, entraînant ainsi une augmentation de l'efficacité de la coagulation floculation et ainsi l'augmentation du taux d'élimination de la DCO.

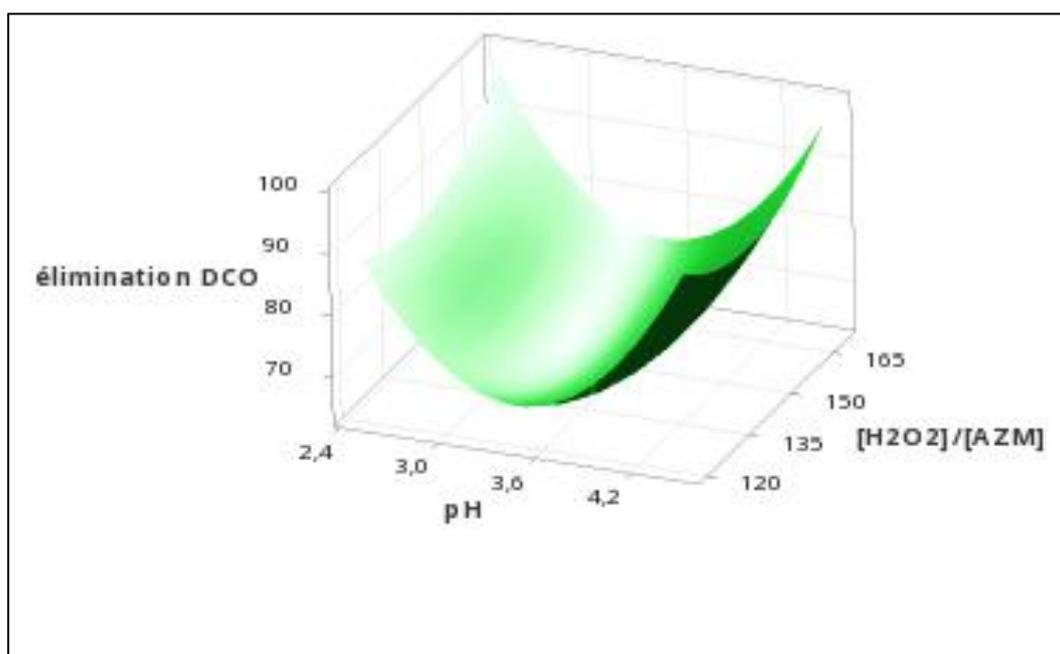


Figure V.9 Diagramme de surface du % élimination en fonction du pH et $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{AZM}]$ pour $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 8$

Aussi, d'après ce diagramme de surface les paramètres optimums, qui donnent le maximum de l'élimination de la DCO coïncident avec les coordonnées 170, 8 et 2,5 qui confirment le résultat des optimums estimés par le plan factoriel par le Box Behnken.

Tableau V.8 : Paramètres optimums obtenus

Paramètre	pH	$[\text{H}_2\text{O}_2]/i/[\text{AZM}]_i$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_i/[\text{Fe}^{2+}]_i$	% Elimination
Valeur estimée par le Box- Behnken	2,5	170	8	96,375
Valeur expérimentale	2,5	170	8	90
Valeur expérimentale	4,5	170	8	98
Valeur expérimentale	2,5	145	8	90
11	3,5	170	14	92

Conclusion Générale

Conclusion Générale

La présence de polluants émergents, tels que les produits pharmaceutiques, dans les milieux aquatiques a fait l'objet d'une attention considérable en raison de leurs effets potentiels sur la santé humaine et les nuisances environnementales provoquées. En vue de remédier à ce problème les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tel que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée.

Ce mémoire a porté sur l'étude de la dégradation de l'Azithromycine par le procédé d'oxydation Fenton ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), dans l'objectif de déterminer les paramètres optimums du système réactionnel. Ainsi, l'influence de la concentration du H_2O_2 , du Fe^{2+} et du pH a été examinée, une analyse et une modélisation des résultats expérimentaux ont été réalisées par le biais du logiciel Minitab en étudiant les résultats obtenus expérimentalement et/ou estimées par le plan factoriel et le Box-Behnken du plan d'expérience.

Tout d'abord, nous avons élaboré un plan factoriel afin de minimiser les essais et les produits utilisés.

Les points essentiels relevés sont présentés ci-dessous ;

- L'efficacité du traitement de l'azithromycine par le procédé Fenton est montrée
- L'utilisation du logiciel Minitab comme outil de calcul pour l'exploitation des résultats de laboratoire offre une multitude de renseignements et de possibilités de calcul sur les facteurs d'influence ainsi que les interactions entre eux et ceci en un temps record, nous n'avons présenté dans ce travail que les résultats les plus évidents.
- Les paramètres optimums obtenus par Minitab $[\text{Fe}^{2+}] = 65 \text{ mg/L}$, en $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,03 \text{ mol/L}$ et en $\text{pH} = 2,5$, donnent un taux de dégradation de l'antibiotique de 90% et 96% obtenus respectivement par l'expérience et par le calcul respectivement, après 90min de réaction.
- Le traitement de l'AZM par le procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) montre que le rendement d'élimination et le taux d'abattement de la DCO augmentent avec l'augmentation des concentrations en catalyseur ainsi qu'en $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Un excès des deux réactifs peut avoir un comportement de facteur limitant car Fe^{2+} et H_2O_2 peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles diminuant le taux de dégradation par inhibition de la réaction d'oxydation.

Conclusion Générale

- Selon le diagramme de Pareto établi, le rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ et pH sont les facteurs les plus significatifs pour l'élimination en DCO.
- L'analyse statistique des résultats a permis de déterminer un polynôme qui relie le facteur de réponse (taux d'abattement de la DCO) aux paramètres expérimentaux évalués.

Comme suite à ce travail, il sera très intéressant de :

- Valider expérimentalement les résultats de calcul en les appliquant à d'autres concentrations d'AZM
- Effectuer une étude cinétique dans les conditions optimales du système pour établir les lois de vitesse de la dégradation de la molécule.
- Effectuer une étude cinétique de la libération des nitrates au cours de la dégradation pour tenter de comprendre le mécanisme réactionnel de la réaction
- Suivre la biodégradabilité au cours de l'oxydation
- Extrapoler les résultats du laboratoire à l'échelle pilote
- Réaliser des combinaisons de traitement pour minimiser les coûts et synthétiser des catalyseurs réutilisables pour éliminer l'étape de post traitement du fer dissous et, éventuellement, de neutralisation de l'acide.

Références bibliographiques

Références Bibliographiques

A

- ABDALLAH, Salah, ABU-HILAL, Mohammad, et MOHSEN, Mousa. Performance of a photovoltaic powered reverse osmosis system under local climatic conditions. *Desalination*, 2005, vol. 183, no 1-3, p. 95-104.
- ABDEL-SHAIFY, Hussein I. et MOHAMED-MANSOUR, Mona S. Issue of Pharmaceutical Compounds in water and wastewater: sources, impact and elimination. *Egyptian Journal of Chemistry*, 2013, vol. 56, no 5, p. 449-471.
- ABELY, Michel, JUBIN, Virginie, BESSACI-KABOUYA, Katia, et al. Consensus national sur la prescription de l'azithromycine dans la mucoviscidose. *Revue des Maladies Respiratoires*, 2015, vol. 32, no 6, p. 557-565.
- AFFAM, Augustine Chioma et CHAUDHURI, Malay. Degradation of pesticides chlorpyrifos, cypermethrin and chlorothalonil in aqueous solution by TiO₂ photocatalysis. *Journal of environmental management*, 2013, vol. 130, p. 160-165.
- AFSSA. Agence Française de Sécurité Sanitaire des Aliment. Synthèse des résultats de campagnes d'analyses de résidus de médicaments dans les eaux effectuées par les drass dans trois bassins pilotes, 2009 , 95 p.
- AHERNE, G. Wynne. Immunoassays in the analysis of water. *International journal of environmental analytical chemistry*, 1985, vol. 21, no 1-2, p. 79-88.
- ALVARINO, Teresa, SUAREZ, Sonia, LEMA, Juan, *et al.* Understanding the sorption and biotransformation of organic micropollutants in innovative biological wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 2018, vol. 615, p. 297-306. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.09.278>.
- AMAT, Ana María, ARQUES, Antonio, LOPEZ, María Fernanda, et al. Solar photocatalysis to remove paper mill wastewater pollutants. *Solar energy*, 2005, vol. 79, no 4, p. 393-401.
- AMMI SAID, Abdallah. Valorisation des ressources hydriques et production de l'eau purifiée par les procédés membranaires. 2019. Thèse de doctorat. Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB) Alger.

Références Bibliographiques

- ANDREOZZI, Roberto, CAPRIO, Vincenzo, INSOLA, Amedeo, et al. Advanced oxidation processes (AOP) for water purification and recovery. *Catalysis today*, 1999, vol. 53, no 1, p. 51-59.
- ANDRIAMASINDRAY, David. Quels sont les obstacles à la prescription en dénomination commune internationale par les internes de médecine générale en ville?. 2016. Thèse de doctorat. Université Paris Diderot (France).
- ANGELLIER, Hélène. Nanocristaux d'amidon de maïs cireux pour applications composites. 2005. Thèse de doctorat. Université Joseph-Fourier-Grenoble I (France).
- ANTONOPOULOU, Maria, EVGENIDOU, E., LAMBROPOULOU, D., *et al.* A review on advanced oxidation processes for the removal of taste and odor compounds from aqueous media. *Water research*, 2014, vol. 53, p. 215-234.
- ARNOLD, Scott M., HICKEY, William J., et HARRIS, Robin F. Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product quantification. *Environmental science & technology*, 1995, vol. 29, no 8, p. 2083-2089.
- Assistance de Minitab 18. Tableau des coefficients pour la fonction Ajuster le modèle linéaire général [en ligne][consulté le 20 Mai 2022]disponible sur site web <https://support.minitab.com/fr>.
- AZIZ, AR Abdul, DAUD, Wan MohdAshri Wan, et al. Oxidative mineralisation of petroleum refinery effluent using Fenton-like process. *Chemical engineering research and design*, 2012, vol. 90, no 2, p. 298-307.

B

- BABUPONNUSAMI, Arjunan et MUTHUKUMAR, Karuppan. A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014, vol. 2, no 1, p. 557-572.
- BANIĆ TOMIŠIĆ, Zrinka. The Story of Azithromycin. *Kemija u industriji: Časopiskemičaraikemijskih inženjera Hrvatske*, 2011, vol. 60, no 12, p. 603-617.
- BARNES, Kimberlee K., KOLPIN, Dana W., FURLONG, Edward T., et al. A national reconnaissance of pharmaceuticals and other organic wastewater contaminants in the United States—I) Groundwater. *Science of the total environment*, 2008, vol. 402, no 2-3, p. 192-200.

Références Bibliographiques

- BEKKAR YOUSSEF, Hariz et AOUN, Laib. Etude et modélisation des procédés membranaires dans le traitement des eaux de surface. 2012.
- BELLIN, Jérémy, CRACOWSKI, Jean-Luc, et al. Chapitre 6 - β -bloquants. Pharmacologie cardiovasculaire et respiratoire (Deuxième Édition). Elsevier Health Sciences, 2020.p.57-61.
- BESSE, Jean-Pierre. Impact environnemental des médicaments à usage humain sur le milieu récepteur : évaluation de l'exposition et des effets biologiques pour les écosystèmes d'eau douce. 2010 .Thèse Université de Metz-Cemagref.
- BLAKE, Daniel. Bibliography of Work on the Heterogeneous Photocatalytic Removal of Hazardous Compounds from Water and Air--Update Number 4 to October 2001. National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, CO (United States), 2001.
- BLIEFERT, Claus et PERRAUD, Robert. Environmentchemistry: air, water, soils, wastes; Chimie de l'environnement: air, eau, sols, déchets. 2001.
- BOKARE, Alok D. et CHOI, Wonyong. Review of iron-free Fenton-like systems for activating H₂O₂ in advanced oxidation processes. Journal of hazardous materials, 2014, vol. 275, p. 121-135.
- BOLONG, Nurmin, ISMAIL, A. F., SALIM, MohdRazman, et al. A review of the effects of emerging contaminants in wastewater and options for their removal. Desalination, 2009, vol. 239, no 1-3, p. 229-246.
- BOXALL, Alistair BA, RUDD, Murray A., BROOKS, Bryan W., et al. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?. Environmental health perspectives, 2012, vol. 120, no 9, p. 1221-1229.
- BRILLAS, Enric, SIRÉS, Ignasi, et OTURAN, Mehmet A. Electro-Fenton process and related electrochemical technologies based on Fenton's reaction chemistry. Chemical reviews, 2009, vol. 109, no 12, p. 6570-6631.
- BUI, Van Hoi, et al. Contribution à l'étude de la présence et du devenir des résidus de médicaments dans les compartiments aquatiques. 2013. Thèse de doctorat. Bordeaux 1 (France).
- BUXTON, George V., GREENSTOCK, Clive L., HELMAN, W. Phillips, et al. Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and

Références Bibliographiques

hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\text{O}^-$ in aqueous solution. *Journal of physical and chemical reference data*, 1988, vol. 17, no 2, p. 513-886.<https://doi.org/10.1063/1.555805>.

C

- CARTER, Laura J., RYAN, Jim J., et BOXALL, Alistair BA. Effects of soil properties on the uptake of pharmaceuticals into earthworms. *Environmental pollution*, 2016, vol. 213, p. 922-931.
- CATRINESCU, Cezar, ARSENE, Daniela, et TEODOSIU, Carmen. Catalytic wet hydrogen peroxide oxidation of para-chlorophenol over Al/Fe pillared clays (AlFePILCs) prepared from different host clays. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2011, vol. 101, no 3-4, p. 451-460.
- CHAUVERGNE, Jacques et HOERNI, Bernard. *Chimiothérapie anticancéreuse*. Elsevier Masson, 2001.
- CHEN, Shengbing, HE, Shaohua, LOU, Jinsheng, et al. Oxidation mechanism and application of Fenton reagent. *Environmental Science and Technology*, 2004, vol. 3, p. 045.
- CHERGUI, Souâd. *Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de Fenton: application à la dépollution des rejets industriels*. 2010. Thèse de doctorat. Université Paris-Est (France).
- COLOMBO, Daniel, DE GERLONI, Mario, et REALI, Mario. An energy-efficient submarine desalination plant. *Desalination*, 1999, vol. 122, no 2-3, p. 171-176.
- CORONE, François. Le nouvel article L. 2133-1 du Code de la santé publique sur la publicité alimentaire. *LEGICOM* [en ligne]. 2007, 38(2), 5. ISSN 2272-8090 [consulté le 10 Mai 2022]. Disponible sur : doi:10.3917/legi.038.0005
- COVINICH, Laura G., BENGOCHEA, Dora I., FENOGLIO, Rosa J., *et al.* Advanced oxidation processes for wastewater treatment in the pulp and paper industry: a review. *American Journal of Environmental Engineering*, 2014, vol. 4, no 3, p. 56-70.
- CRINI, Grégorio et LICHTFOUSE, Eric. Advantages and disadvantages of techniques used for wastewater treatment. *Environmental Chemistry Letters*, 2019, vol. 17, no 1, p. 145-155. CRINI, Grégorio, MONTIEL, Antoine J., et BADOT, Pierre-Marie. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.

Références Bibliographiques

- CUERDA-CORREA, Eduardo Manuel, ALEXANDRE-FRANCO, María F., et FERNÁNDEZ-GONZÁLEZ, Carmen. Advanced oxidation processes for the removal of antibiotics from water. An overview. *Water*, 2019, vol. 12, no 1, p. 102.

D

- DALHATOU, Sadou. Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels: cas des savonneries. 2014. Thèse de doctorat. Université de Grenoble (France).
- DANTAS, Renato F., CONTRERAS, Sandra, SANS, Carme, et al. Sulfamethoxazole abatement by means of ozonation. *Journal of hazardous materials*, 2008, vol. 150, no 3, p. 790-794.
- DENG, Yang. Physical and oxidative removal of organics during Fenton treatment of mature municipal landfill leachate. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 146, no 1-2, p. 334-340.
- DIGNAC, Marie-France, DERENNE, Sylvie, GINESTET, Philippe, et al. Determination of structure and origin of refractory organic matter in bio-epurated wastewater via spectroscopic methods. Comparison of conventional and ozonation treatments. *Environmental science & technology*, 2000, vol. 34, no 16, p. 3389-3394.
- DIRANY, Ahmad, SIRÉS, Ignasi, OTURAN, Nihal, et al. Electrochemical abatement of the antibiotic sulfamethoxazole from water. *Chemosphere*, 2010, vol. 81, no 5, p. 594-602.
- DONG, Shuying, FENG, Jinglan, FAN, Maohong, *et al.* Recent developments in heterogeneous photocatalytic water treatment using visible light-responsive photocatalysts: a review. *Rsc Advances*, 2015, vol. 5, no 19, p. 14610-14630.
- DRAPER, Norman R. Applied regression analysis bibliography update 2000–2001. 2002.
- DREWES, Jorg et KHAN, Stuart James. Contemporary design, operation, and monitoring of potable reuse systems. *Journal of Water Reuse and Desalination*, 2015, vol. 5, no 1, p. 1-7.

E

Références Bibliographiques

- EDELAHI, Mohamed Chakib. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées. 2004. Thèse de doctorat. Université de Marne la Vallée (France).
- ENESCA, Alexandru, BANETO, Mazabalo, PERNIU, Dana, *et al.* Solar-activated tandem thin films based on CuInS₂, TiO₂ and SnO₂ in optimized wastewater treatment processes. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2016, vol. 186, p. 69-76.
- EPA, ENVIRONMENTAL PROTECTION ENVIRONMENTAL AGENCY OFFICE OF WATER (4204). Mai 1998. United States EPA 833-F-98-002

F

- FLOTRON, Vanina. La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux: application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduaires. 2004. Thèse de doctorat. INAPG (AgroParisTech) (France).
- FLYNN JR, Charles M. Hydrolysis of inorganic iron (III) salts. *Chemical Reviews*, 1984, vol. 84, no 1, p. 31-41.
- FOURTILLAN, J. B. Propriétés pharmacocinétiques des nouveaux macrolides. A propos de l'azithromycine. *Médecine et Maladies Infectieuses*, 1995, vol. 25, no 11, p. 1142-1152.
- FREITAS, Rosa, ALMEIDA, Ângela, CALISTO, Vânia, *et al.* The impacts of pharmaceutical drugs under ocean acidification: new data on single and combined long-term effects of carbamazepine on *Scrobicularia plana*. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 541, p. 977-985.
- FRITZMANN, Clemens, LÖWENBERG, Jonas, WINTGENS, Thomas, *et al.* State-of-the-art of reverse osmosis desalination. *Desalination*, 2007, vol. 216, no 1-3, p. 1-76.

G

- GABET-GIRAUD, Virginie. Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans l'eau de surface. 2009. Thèse de doctorat. Lyon 1 (France).

Références Bibliographiques

- GALLARD, H., DE LAAT, J., et LEGUBE, B. Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mechanisms and simulation; Influence du pH sur la vitesse doxydation de composes organiques par $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$. Mecanismes reactionnels et modelisation. New Journal of Chemistry, 1998, vol. 22.
- GARCÍA-GALÁN, M. Jesús, GARRIDO, Teresa, FRAILE, Josep, et al. Application of fully automated online solid phase extraction-liquid chromatography-electrospray-tandem mass spectrometry for the determination of sulfonamides and their acetylated metabolites in groundwater. Analytical and bioanalytical chemistry, 2011, vol. 399, no 2, p. 795-806.
- GEISSEN, Violette, MOL, Hans, KLUMPP, Erwin, et al. Emerging pollutants in the environment: a challenge for water resource management. International soil and water conservation research, 2015, vol. 3, no 1, p. 57-65.
- GEISSEN, Violette, RAMOS, Francisco Que, DE J BASTIDAS-BASTIDAS, Pedro, et al. Soil and water pollution in a banana production region in tropical Mexico. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, 2010, vol. 85, no 4, p. 407-413.
- GHAZI, Niloufar M., LASTRA, Andres A., et WATTS, Michael J. Hydroxyl radical (OH) scavenging in young and mature landfill leachates. Water research, 2014, vol. 56, p. 148-155.. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.03.001>.
- GILLON, Frédéric. Modélisation et optimisation par plans d'expériences d'un moteur à commutations électroniques. 1997. Thèse de doctorat. Université des Sciences et Technologie de Lille-Lille I (France).
- GIRAUD, V. Gabet. Distribution d'estrogènes et de bêtabloquants dans les stations d'épuration des eaux résiduaires et dans les eaux de surface. 2009. Thèse de doctorat. Université Claude Bernard, Lyon I (France).
- GIRERD, Xavier, HANON, Olivier, PANNIER, Bernard Charles, et al. Évolution dans l'usage des traitements antihypertenseurs en France entre 2002 et 2012: enquêtes FLAHS. In : Annales de Cardiologie et d'Angéiologie. Elsevier Masson, 2013. p. 210-214.
- GLAZE, William H., BELTRAN, Fernando, TUHKANEN, Tuula, et al. Chemical models of advanced oxidation processes. Water Quality Research Journal, 1992, vol. 27, no 1, p. 23-42.

Références Bibliographiques

- GOGATE, Parag R. et PANDIT, Aniruddha B. A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions. *Advances in environmental research*, 2004, vol. 8, no 3-4, p. 501-551.
- GOUPY, Jacques L. Étude comparative de divers plans d'expériences. *Revue de statistique appliquée*, 1990, vol. 38, no 4, p. 5-44.
http://www.numdam.org/item/RSA_1990__38_4_5_0/
- GOUPY, Jacques. *Plans d'expériences*. Ed. Techniques Ingénieur, 2006.
- GOZALVEZ-ZAFRILLA, José Marcial., LORA, Jaime, MENDOZA, José Antonio, et al. Modelling of a low-pressure reverse osmosis system with concentrate recirculation to obtain high recovery levels. *Desalination*, 2002, vol. 144, no 1-3, p. 341-345.
- GRANDELÉMENT, Camille, SEYSSIECQ, Isabelle, PIRAM, Anne, et al. From the conventional biological wastewater treatment to hybrid processes, the evaluation of organic micropollutant removal: a review. *Water research*, 2017, vol. 111, p. 297-317. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.01.005>.
- GRÉGOIRE, Jean-Pierre, QUÉBEC (PROVINCE). COMITÉ PERMANENT DE LUTTE À LA TOXICOMANIE, et CHABOT, Isabelle. *L'usage des médicaments psychotropes chez les travailleurs: prévalence, déterminants et conséquences*. Comité permanent de lutte à la toxicomanie, 2000.
- GREGORY, John et DUAN, Jinming. Hydrolyzing metal salts as coagulants. *Pure and applied chemistry*, 2001, vol. 73, no 12, p. 2017-2026.
- GUEDIDI, Hanen. *Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques*. 2015. Thèse de doctorat. Université de Tunis El Manar.

H

- HALLING-SØRENSEN, Bent, NIELSEN, Søren Nors, LANZKY, P. F., et al. Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review. *Chemosphere*, 1998, vol. 36, no 2, p. 357-393.
- HAMADI, Karima et HAMEL, Nacera. *Le recours à l'utilisation des médicaments génériques en milieu hospitalier en Algérie : Cas du CHU de Tizi-Ouzou*. 2019. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri.

Références Bibliographiques

- HASAN, Diya'uddeen Basheer, AZIZ, AR Abdul, et DAUD, Wan MohdAshri Wan. Using D-optimal experimental design to optimize remazol black B mineralisation by Fenton-like peroxidation. *Environmental technology*, 2012, vol. 33, no 10, p. 1111-1121.
- HISLOP, Kelly A. et BOLTON, James R. The Photochemical generation of hydroxyl radicals in the UV- vis/Ferrioxalate/H₂O₂ System. *Environmental science & technology*, 1999, vol. 33, no 18, p. 3119-3126.

I

- IMPERI, Francesco, LEONI, Livia, et VISCA, Paolo. Antivirulence activity of azithromycin in *Pseudomonas aeruginosa*. *Frontiers in microbiology*, 2014, vol. 5, p. 178.

J

- JELIĆ, Dubravko et ANTOLOVIĆ, Roberto. From erythromycin to azithromycin and new potential ribosome-binding antimicrobials. *Antibiotics*, 2016, vol. 5, no 3, p. 29.

K

- KAICHOUH, Ghizlaine, OTURAN, Nihal, OTURAN, Mehmet A., et al. Degradation of the herbicide imazapyr by Fenton reactions. *Environmental Chemistry Letters*, 2004, vol. 2, no 1, p. 31-33.
- KEEN, Olya S., LOVE, Nancy G., AGA, Diana S., et al. Biodegradability of iopromide products after UV/H₂O₂ advanced oxidation. *Chemosphere*, 2016, vol. 144, p. 989-994.
- KHASHABA, Pakinaz Y. Spectrofluorimetric analysis of certain macrolide antibiotics in bulk and pharmaceutical formulations. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, vol. 27, no 6, p. 923-932.
- KIGUCHI, Osamu, SATO, Go, et KOBAYASHI, Takashi. Source-specific sewage pollution detection in urban river waters using pharmaceuticals and personal care products as molecular indicators. *Environmental science and pollution research*, 2016, vol. 23, no 22, p. 22513-22529.
- KIRSHNAN, Radhika. *Advanced oxidation process development*, 2017, volume2

Références Bibliographiques

- KLAVARIOTI, Maria, MANTZAVINOS, Dionissios, et KASSINOS, Despo. Removal of residual pharmaceuticals from aqueous systems by advanced oxidation processes. *Environment international*, 2009, vol. 35, no 2, p. 402-417.
- KLEYWEGT, Sonya, PILEGGI, Vince, YANG, Paul, et al. Pharmaceuticals, hormones and bisphenol A in untreated source and finished drinking water in Ontario, Canada—occurrence and treatment efficiency. *Science of the Total Environment*, 2011, vol. 409, no 8, p. 1481-1488.
- KNAPPE, Knowledge Need Assessment on Pharmaceutical Products in Environmental Waters. Final project report, Specific Support Action Project, Priority, 2008, vol. 1, no 6.3.
- KRUITHOF, Joop C., KAMP, Peer C., et MARTIJN, Bram J. UV/H₂O₂ treatment: a practical solution for organic contaminant control and primary disinfection. *Ozone: Science and Engineering*, 2007, vol. 29, no 4, p. 273-280. <https://doi.org/10.1080/01919510701459311>.
- KÜMMERER, Klaus et HENNINGER, A. Promoting resistance by the emission of antibiotics from hospitals and households into effluent. *Clinical microbiology and infection*, 2003, vol. 9, no 12, p. 1203-1214.
- KWON, Jang-Soon, YUN, Seong-Taek, LEE, Jong-Hwa, et al. Removal of divalent heavy metals (Cd, Cu, Pb, and Zn) and arsenic (III) from aqueous solutions using scoria: kinetics and equilibria of sorption. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, vol. 174, no 1-3, p. 307-313.

L

- LAKHERWAL, Dimple. Adsorption of heavy metals: a review. *International journal of environmental research and development*, 2014, vol. 4, no 1, p. 41-48.
- LECOMTE, Vivien, BERTRAND-KRAJEWSKI, Jean-Luc, BOUCHEZ, Agnès, et al. SIPIBEL: un site pilote pour l'étude des effluents hospitaliers et urbains. Les grands enseignements après cinq ans de suivi et de recherche. *Environnement, Risques&Santé*, 2018, vol. 17, no 1, p. 59-74.
- LEE, Wen Yuh et ARNOLD, Connie R. Chronic toxicity of ocean-dumped pharmaceutical wastes to the marine amphipod *Amphithoevalida*. *Marine pollution bulletin*, 1983, vol. 14, no 4, p. 150-153.

Références Bibliographiques

- LEHOT, Jean Jacques, FOËX, Pierre, et DURAND, Pierre Georges. Bêta-bloquants et anesthésie. In : Annales françaises d'anesthésie et de réanimation. Elsevier Masson, 1990. p. 137-152.
- LIN, Sheng H. et LO, Cho C. Fenton process for treatment of desizing wastewater. *Water research*, 1997, vol. 31, no 8, p. 2050-2056.
- LIPCZYNSKA-KOCHANY, Ewa, SPRAH, Gregor, et HARMS, Susan. Influence of some groundwater and surface waters constituents on the degradation of 4-chlorophenol by the Fenton reaction. *Chemosphere*, 1995, vol. 30, no 1, p. 9-20.
- LITTER, Marta et QUICI, Natalia. Photochemical advanced oxidation processes for water and wastewater treatment. *Recent Patents on Engineering*, 2010, vol. 4, no 3, p. 217-241.
- LIU, An, GOONETILLEKE, Ashantha, et EGODAWATTA, Prasanna. Role of rainfall and catchment characteristics on urban stormwater quality. Springer, 2015. <http://dx.doi.org/10.1007/978-981-287-459-7>.
- LOOS, Robert, MARINOV, Dimitar, SANSEVERINO, Isabella, et al. Review of the 1st Watch List under the Water Framework Directive and recommendations for the 2nd Watch List. Publications Office of the European Union, 2018, p. 265.
- LOPEZ, Antonio, PAGANO, Michele, VOLPE, Angela, et al. Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate. *Chemosphere*, 2004, vol. 54, no 7, p. 1005-1010.
- LÓPEZ-SERNA, Rebeca, JURADO, Anna, VÁZQUEZ-SUÑÉ, Enric, et al. Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain. *Environmental Pollution*, 2013, vol. 174, p. 305-315.
- LORANGER, Éric. Traitement des eaux de procédés par des techniques de séparation physico-chimique. 2009. Thèse de doctorat. Université du Québec à Trois-Rivières (Canada).
- LU, Ming-Chun, LIN, Chien-Jung, LIAO, Chih-Hsiang J., et al. Influence of pH on the dewatering of activated sludge by Fenton's reagent. *Water Science and Technology*, 2001, vol. 44, no 10, p. 327-332.

Références Bibliographiques

- LUCAS, Marco S. et PERES, José A. Treatment of olive mill wastewater by a combined process: Fenton's reagent and chemical coagulation. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2009, vol. 44, no 2, p. 198-205.

M

- MAILLOT, Gwenaëlle. État des lieux et impact de la contamination des milieux hydriques par les rejets hospitaliers de médicaments anticancéreux. 2012.
- MALIK, Pradip Kumar et SAHA, Shyamal Kumar. Oxidation of direct dyes with hydrogen peroxide using ferrous ion as catalyst. *Separation and purification technology*, 2003, vol. 31, no 3, p. 241-250.
- MANI, Sujata, CHOWDHARY, Pankaj, et ZAINITH, Surabhi. Microbes mediated approaches for environmental waste management. In : *Microorganisms for Sustainable Environment and Health*. Elsevier, 2020. p. 17-36.
- MATAVOS-ARAMYAN, Sina, MOUSSAVI, Mohsen, *et al.* Advances in Fenton and Fenton based oxidation processes for industrial effluent contaminants control-a review. *Int. J. Environ. Sci. Nat. Resour*, 2017, vol. 2, no 4, p. 1-18.
- MIRAJI, Hossein, OTHMAN, Chande, NGASSAPA, Faustin Nazareno, *et al.* Research trends in emerging contaminants on the aquatic environments of Tanzania. *Scientifica*, 2016, vol. 2016. [https:// doi.org/10.1155/2016/3769690](https://doi.org/10.1155/2016/3769690).
- MOHAJERI, Soraya, AZIZ, Hamidi Abdul, ISA, Mohamed Hasnain, *et al.* Influence of Fenton reagent oxidation on mineralization and decolorization of municipal landfill leachate. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2010, vol. 45, no 6, p. 692-698.
- MOLINARI, Raffaele, LAVORATO Cristina, ARGURIO, Pietro, Recent progress of photocatalytic membrane reactors in water treatment and in synthesis of organic compounds. A review, *Catalysis Today*, vol 281, no 1, 2017, p. 144-164, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>.
- MORKOVNIK, A. F. et OKHLOBYSTIN, O. Yu. Inorganic radical-ions and their organic reactions. *Russian Chemical Reviews*, 1979, vol. 48, no 11, p. 1055.
- MOSTEO, R., ORMAD, M. P., et OVELLEIRO, J. L. Photo-Fenton processes assisted by solar light used as preliminary step to biological treatment applied to winery wastewaters. *Water science and technology*, 2007, vol. 56, no 2, p. 89-94.

Références Bibliographiques

- MUYLAERT, Adeline et MAINIL, Jacques. Résistance bactériennes aux antibiotiques, les mécanismes et leur "contagiosité". In : Annales de Médecine vétérinaire. ULg-Université de Liège, 2013. p. 109-123.

N

- NAIDU, Ravi, JIT, Joytishna, KENNEDY, Bruce, *et al.* Emerging contaminant uncertainties and policy: the chicken or the egg conundrum. *Chemosphere*, 2016, vol. 154, p. 385-390. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.03.068>.
- NATIONAL CENTER FOR BIOTECHNOLOGY INFORMATION. Azithromycin (Compound). PubChem [en ligne]. 7 mai 2021 [consulté le 2 avril 2022]. Disponible sur : <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov>
- NEYENS, E. et BAEYENS, Jan. A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, vol. 98, no 1-3, p. 33-50.
- NOEDL, Harald, KRUDSOOD, Srivicha, CHALERMATANA, Kobsiri, *et al.* Azithromycin combination therapy with artesunate or quinine for the treatment of uncomplicated *Plasmodium falciparum* malaria in adults: a randomized, phase 2 clinical trial in Thailand. *Clinical infectious diseases*, 2006, vol. 43, no 10, p. 1264-1271.

O

- OPPENLÄNDER, Thomas. Photochemical purification of water and air: advanced oxidation processes (AOPs)-principles, reaction mechanisms, reactor concepts. John Wiley & Sons, 2007.
- ORHA, Corina, PODE, Rodica, MANEA, Florica, *et al.* Titanium dioxide-modified activated carbon for advanced drinking water treatment. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, vol. 108, p. 26-33.

P

- PAIGA, Paula, SANTOS, Lucia HMLM, RAMOS, Sandra, *et al.* Presence of pharmaceuticals in the Lis river (Portugal): Sources, fate and seasonal variation. *Science of the Total Environment*, 2016, vol. 573, p. 164-177.

Références Bibliographiques

- PAJUELO, Eloisa, RODRÍGUEZ-LLORENTE, I. D., LAFUENTE, Alejandro, et al. Engineering the rhizosphere for the purpose of bioremediation: an overview. *CAB Reviews*, 2014, vol. 9, no 001, p. 1-17. <https://doi.org/10.1079/PAVSNNR20149001>.
- PESQUEIRA, Joana FJR, PEREIRA, M. Fernando R., et SILVA, Adrián MT. Environmental impact assessment of advanced urban wastewater treatment technologies for the removal of priority substances and contaminants of emerging concern: a review. *Journal of cleaner production*, 2020, vol. 261, p. 121078. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121078>.
- PETROVIC, Mira et BARCELÓ, Damià. Liquid chromatography–mass spectrometry in the analysis of emerging environmental contaminants. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, vol. 385, no 3, p. 422-424.
- PEYTON, Gary R. et GLAZE, William H. Destruction of pollutants in water with ozone in combination with ultraviolet radiation. 3. Photolysis of aqueous ozone. *Environmental science & technology*, 1988, vol. 22, no 7, p. 761-767.
- PHAM, Thi Thanh Ha, BRAR, Satinder K, TYAGI, R. D., et al. Influence of ultrasonication and Fenton oxidation pre-treatment on rheological characteristics of wastewater sludge. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, vol. 17, no 1, p. 38-45.
- PHARMACY PROFESSIONAL SPECIALTY GROUP. Monographie de ZithromaxMC (azithromycine) [en ligne]. Kirkland, Québec, Canada : Pfizer Canada Inc, 2003 [consulté le 3 avril 2022]. Disponible sur : https://hivclinic.ca/main/drugs_fact_files/azithromycin-french.pdf
- PIGNATELLO, Joseph J. Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide. *Environmental Science & Technology*, 1992, vol. 26, no 5, p. 944-951.
- PILLS, PROJET DE COOPÉRATION EUROPÉENNE PILLS. Les résidus pharmaceutiques dans le système aquatique-un défi pour l'avenir. Novembre 2010
- PIMENTEL, Marcio, OTURAN, Nihal, DEZOTTI, Marcia, et al. Phenol degradation by advanced electrochemical oxidation process electro-Fenton using a carbon felt cathode. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2008, vol. 83, no 1-2, p. 140-149.

Références Bibliographiques

- POSTIGO, Cristina et BARCELÓ, Damià. Synthetic organic compounds and their transformation products in groundwater: occurrence, fate and mitigation. *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 503, p. 32-47.
- POURAN, Shima Rahim, AZIZ, AR Abdul, et DAUD, Wan MohdAshri Wan. Review on the main advances in photo-Fenton oxidation system for recalcitrant wastewaters. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, vol. 21, p. 53-69.
- Prescrire Rédaction “La fabrique des DCI. Première partie. Un processus officiel d’attribution des dénominations communes internationales” *Rev Prescrire* 2012 ; 32 (345) : 536-540.
- PROUCHANDY, Cécile. Les médicaments génériques et biosimilaires. 2018. Thèse de doctorat. Université De Picardie Jules Verne (France).

Q

- QU, Xiaolei, ALVAREZ, Pedro JJ, et LI, Qilin. Applications of nanotechnology in water and wastewater treatment. *Water research*, 2013, vol. 47, no 12, p. 3931-3946.

R

- RABIER, François. Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. 2007. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (France).
- RAMAKRISHNA, Gottipati et SUSMITA, Mishra. Application of response surface methodology for optimization of Cr (III) and Cr (VI) adsorption on commercial activated carbons. *Research Journal of Chemical Sciences* ISSN, 2012, vol. 2231, p. 606X.
- RATHI, B. Senthil, KUMAR, P. Senthil, et SHOW, Pau-Loke. A review on effective removal of emerging contaminants from aquatic systems: current trends and scope for further research. *Journal of Hazardous Materials*, 2021, vol. 409, p. 124413. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.124413>.
- RODRIGUEZ-MOZAZ, Sara, VAZ-MOREIRA, Ivone, DELLA GIUSTINA, Saulo Varela, et al. Antibiotic residues in final effluents of European wastewater treatment plants and their impact on the aquatic environment. *Environment International*, 2020, vol. 140, p. 105733.

Références Bibliographiques

- ROSAL, Roberto, RODRÍGUEZ, Antonio, PERDIGÓN-MELÓN, José Antonio, et al. Occurrence of emerging pollutants in urban wastewater and their removal through biological treatment followed by ozonation. *Water research*, 2010, vol. 44, no 2, p. 578-588.
- ROTELLA, Frédéric et BORNE, Pierre. *Théorie et pratique du calcul matriciel*. Editions technip, 1995.
- ROUTLEDGE, Edwin J., PARKER, Joanne, ODUM, Jenny, et al. Some alkyl hydroxy benzoate preservatives (parabens) are estrogenic. *Toxicology and applied pharmacology*, 1998, vol. 153, no 1, p. 12-19.

S

- SACHER, Frank, LANGE, Frank Thomas, BRAUCH, Heinz-Jürgen, et al. Pharmaceuticals in groundwaters: analytical methods and results of a monitoring program in Baden-Württemberg, Germany. *Journal of chromatography A*, 2001, vol. 938, no 1-2, p. 199-210.
- SAMER, Mohamed. Biological and chemical wastewater treatment processes. *Wastewater treatment engineering*, 2015, vol. 150, p. 212.
- SAMSAMI, Shakiba, MOHAMADIZANIANI, Maryam, SARRAFZADEH, Mohammad-Hossein, et al. Recent advances in the treatment of dye-containing wastewater from textile industries: Overview and perspectives. *Process safety and environmental protection*, 2020, vol. 143, p. 138-163.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.05.034>.
- SANZ, Juso, LOMBRANA, José Ignacio, DE LUIS, Ana M., et al. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemistry Letters*, 2003, vol. 1, no 1, p. 45-50.
- SAYAGH, Sanae. *Chimiothérapie cytotoxique et thérapie ciblée étude des effets indésirables hématologiques*. 2010. Thèse de doctorat. Université Mohammed V-Souissi (Maroc).
- SCHAFF, Ségolène. *Résidus médicamenteux : Prise en compte dans la prescription du devenir environnemental des résidus médicamenteux*. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine (France).

Références Bibliographiques

- SCHWARZENBACH, René, EGLI, Thomas, HOFRTETTER, Thomas, GUNTEN, Urs von WEHRLI, Bernhard. Global Water Pollution and Human Health. Annual Review of Environment and Resources, 2010, vol.35, p. 109-136.
- SHAIENDRA MUDGAL, A., DE TONI, A., SHAIENDRA MUDGAL, O., et al. Study on the environmental risks of medicinal products. Final Report Prepared for Executive Agency for Health and Consumers Photo Credit, 2013.
- SHON, Hokyong, PHUNTSO, Sherub, CHAUDHARY, Sagar D., et al. Nanofiltration for water and wastewater treatment—a mini review. Drinking Water Engineering and Science, 2013, vol. 6, no 1, p. 47-53.
- SIMONSEN, Morten E., MUFF, Jens, BENNEDSEN, Lars R., *et al.* Photocatalytic bleaching of p-nitrosodimethylaniline and a comparison to the performance of other AOP technologies. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2010, vol. 216, no 2-3, p. 244-249.
- SOARES, Petrick A., SILVA, Tânia FCV, MANENTI, Diego R., et al. Insights into real cotton-textile dyeing wastewater treatment using solar advanced oxidation processes. *Environmental Science and Pollution Research*, 2014, vol. 21, no 2, p. 932-945.
- SPONGBERG, Alison L., WITTER, Jason D., ACUÑA, Jenaro, et al. Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters. *Water research*, 2011, vol. 45, no 20, p. 6709-6717.
- STANTON, Isobel C., MURRAY, Aimee K., ZHANG, Lihong, et al. Evolution of antibiotic resistance at low antibiotic concentrations including selection below the minimal selective concentration. *Communications biology*, 2020, vol. 3, no 1, p. 1-11.

T

- TALAIEKHOZANI, Amirreza, JOUDAKI, Sahar, BANISHARIF, Farhad, et al. Comparison of azithromycin removal from water using UV radiation, Fe (VI) oxidation process and ZnO nanoparticles. *International journal of environmental research and public health*, 2020, vol. 17, no 5, p. 1758.
- TARAZONA, José V., MARTÍNEZ, Marta, MARTÍNEZ, María-Aránzazu, et al. Environmental impact assessment of COVID-19 therapeutic solutions. A prospective analysis. *Science of The Total Environment*, 2021, vol. 778, p. 146257.

Références Bibliographiques

- THIELE-BRUHN, Sören. Erratum: Thiele-Bruhn (2003): Pharmaceutical antibiotic compounds in soils—a review; issue 166 (2), 145–167. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 2003, vol. 166, no 4, p. 546-546.
- TOGOLA, Anne et BUDZINSKI, Hélène. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography a*, 2008, vol. 1177, no 1, p. 150-158.
- TOGOLA, Anne. Présence et devenir des substances pharmaceutiques dans les écosystèmes aquatiques. 2006. Thèse de doctorat. Bordeaux 1 (France).
- TP SPECTROPHOTOMETRIE : pKa d'un indicateur coloré, Lycée F.BUISSON PTSI», [En ligne]. Disponible sur : <https://docplayer.fr/>.
- TRASATTI, Sergio. Electrochemistry and environment: The role of electrocatalysis, *International Journal of Hydrogen Energy*, 1995, vol 20, no 10, p. 835-844, [https://doi.org/10.1016/0360-3199\(95\)00014-5](https://doi.org/10.1016/0360-3199(95)00014-5).
- TROVÓ, Alam G., NOGUEIRA, Raquel FP, AGÜERA, Ana, *et al.* Degradation of sulfamethoxazole in water by solar photo-Fenton. Chemical and toxicological evaluation. *Water research*, 2009, vol. 43, no 16, p. 3922-3931.

U

- UMAR, Muhammad, AZIZ, Hamidi Abdul, et YUSOFF, Mohd Suffian. Trends in the use of Fenton, electro-Fenton and photo-Fenton for the treatment of landfill leachate. *Waste management*, 2010, vol. 30, no 11, p. 2113-2121.

V

- VALLEJO, Marta, SAN ROMÁN, M. Fresnedo, ORTIZ, Inmaculada, *et al.* Overview of the PCDD/Fs degradation potential and formation risk in the application of advanced oxidation processes (AOPs) to wastewater treatment. *Chemosphere*, 2015, vol. 118, p. 44-56.
- VAN DER BRUGGEN, Bart, VANDECASTEELE, Carlo, VAN GESTEL, Tim, *et al.* A review of pressure-driven membrane processes in wastewater treatment and drinking water production. *Environmental progress*, 2003, vol. 22, no 1, p. 46-56.

Références Bibliographiques

- VAN HOECKE, Hélène. Excipients à effet notoire des médicaments à action systémique en médecine bucco-dentaire. 2016. Thèse de doctorat. Université de Lorraine (France).
- VAN VLIET, Michelle TH, FLÖRKE, Martina, et WADA, Yoshihide. Quality matters for water scarcity. *Nature Geoscience*, 2017, vol. 10, no 11, p. 800-802. <https://doi.org/10.1038/ngeo3047>.
- VANDERMEERSCH, Sophie. Étude comparative de l'efficacité des traitements d'épuration des eaux usées pour l'élimination des micro-organismes pathogènes. Université libre de Bruxelles, 2006.
- VANE, John R. et BOTTING, Regina M. Anti-inflammatory drugs and their mechanism of action. *Inflammation Research*, 1998, vol. 47, no 2, p. 78-87.
- VELICHKOVA, Filipa Aleksandrova. Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. 2014. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse (France).
- VILAR, Vítor JP, MALDONADO, Manuel I., OLLER, I., et al. Solar treatment of cork boiling and bleaching wastewaters in a pilot plant. *Water Research*, 2009, vol. 43, no 16, p. 4050-4062.
- VUILLET-A-CILES, Hadrien, BUXERAUD, Jacques, et NOUAILLE, Yves. Les médicaments de la douleur: les antalgiques de palier I. *Actualités Pharmaceutiques*, 2013, vol. 52, no 527, p. 21-26.
- VULLIET, Emmanuelle, CREN-OLIVÉ, Cécile, et GRENIER-LOUSTALOT, Marie-Florence. Occurrence of pharmaceuticals and hormones in drinking water treated from surface waters. *Environmental Chemistry Letters*, 2011, vol. 9, no 1, p. 103-114.

W

- WADLEY, Susan et WAITE, David. Fenton processes in water and wastewater treatment.
- WALLING, Cheves. Fenton's reagent revisited. *Accounts of chemical research*, 1975, vol. 8, no 4, p. 125-131.
- WANG, Aimin, QU, Jiuhui, RU, Jia, et al. Mineralization of an azo dye Acid Red 14 by electro-Fenton's reagent using an activated carbon fiber cathode. *Dyes and Pigments*, 2005, vol. 65, no 3, p. 227-233.

Références Bibliographiques

- WANG, Ding, BOLTON, James R., ANDREWS, Susan A., et al. Formation of disinfection by-products in the ultraviolet/chlorine advanced oxidation process. *Science of the Total Environment*, 2015, vol. 518, p. 49-57., <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2015.02.094>.
- WANG, Li Dong et DONG, Ya Rong. Study on pretreatment of azithromycin wastewater technology. In : *Advanced materialsresearch*. Trans Tech Publications Ltd, 2015. p. 821-824.
- WEAST, Robert C., *Hand Book of Chemistry and physics*, 1977, CRC Press, Ohio, US.
- WOLS, Bas A., HOFMAN-CARIS, Roberta C.H.M. Review of photochemical reaction constants of organic micropollutants required for UV advanced oxidation processes in water. *Water research*, 2012, vol. 46, no 9, p. 2815-2827.
- WOLS, Bas A., HOFMAN-CARIS, Robeta C. H. M., HARMSEN, Danny J.H., et al. Degradation of 40 selected pharmaceuticals by UV/H₂O₂. *Water research*, 2013, vol. 47, no 15, p. 5876-5888.

X

- XIAO, Yongjun, ZHANG, Lifeng, ZHANG, Wei, et al. Comparative evaluation of iodoacids removal by UV/persulfate and UV/H₂O₂ processes. *Water Research*, 2016, vol. 102, p. 629-639.

Y

- YAHIAOUI, Idris. Les plans d'expériences Initiation à la construction et l'analyse des plans factoriels complets à deux niveaux et du plan composite centré. Université A. MIRA de Bejaia, 2015.
- YAP, Chiew Lin, GAN, Suyin, et NG, HoonKiat. Fenton based remediation of polycyclic aromatic hydrocarbons-contaminated soils. *Chemosphere*, 2011, vol. 83, no 11, p. 1414-1430.
- YAP, Hui Cheng, PANG, Yean Ling, LIM, Steven, et al. A comprehensive review on state-of-the-art photo-, sono-, and sonophotocatalytic treatments to degrade emerging contaminants. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2019, vol. 16, no 1, p. 601-628.

Références Bibliographiques

- YAZDANBAKHSI, Ahmad Reza, MOHAMMADI, Amir Sheikh, SARDAR, Mahdiah, et al. COD removal from synthetic wastewater containing azithromycin using combined coagulation and a Fenton-like process. *Environmental engineering and management journal*, 2014, vol. 13, no 12, p. 2929-2936.

Z

- ZAKARIA, Chenouf. Optimisation du traitement de l'eau cimentaire à l'aide de la méthode des plans d'expériences. 2021. Thèse de doctorat. Faculté des Sciences et Technologies Mohamed El Bachir El Ibrahimi de Bordj Bou Arréridj.
- ZAVISKA, François, DROGUI, Patrick, MERCIER, Guy, *et al.* Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: Application à la dégradation des polluants réfractaires. *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 2009, vol. 22, no 4, p. 535-564.

Annexes

Annexe 1 : Titration de la solution de peroxyde d'hydrogène H₂O₂ par le permanganate de potassium

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

➤ Dosage de l'eau oxygénée

Mettre dans le bécher :

- 5 ml d'eau oxygénée diluée 100 fois ;
- 2 ml d'acide sulfurique 1N ;
- 10 ml 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 : $V_e = 6,5$ ml.

➤ Dilution de l'eau oxygénée

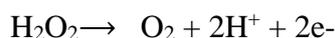
Une dilution au 1/100 est effectuée à partir de la solution commerciale d'eau oxygénée commerciale.

➤ 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 :



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 :



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

$$[H_2O_2] = \frac{\text{Titre volumétrique}}{11,2} \Rightarrow \text{Titre volumique} = [H_2O_2] \cdot 11,2$$

$$\text{Titre volumétrique}_{[H_2O_2]} \text{Titre} = 6,4 \times 11,2 = 72,8 \text{ L/L}$$

b. Le pourcentage massique (%)

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

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

Pour notre composé (H_2O_2) :

$$W = \frac{m_{H_2O_2}}{m_{H_2O_2} + m_{H_2O}} \times 100 \quad \Longrightarrow \quad \frac{[H_2O_2] \cdot V_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2}}{[H_2O_2] \cdot V_{H_2O_2} \cdot M_{H_2O_2} + m_{H_2O}} \times 100$$

$$W = \frac{6,5 \times 1 \times 34}{6,5 \times 1 \times 34 + 1000} \times 100 = 18 \%$$

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 haut niveau

Dissoudre 10,2 g de $K_2Cr_2O_7$, préalablement séché à $105^\circ C$ 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.

- Solution de digestion bas niveau

Diluer la solution haut niveau 10 fois.

- 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 $120^\circ C$ 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 $4^\circ C$.

- 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.

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

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 ₂ SO ₄ (mL)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5

➤ **Préparation des étalons pour la méthode à bas niveau**

Fiole	0	1	2	3	4
[Solution fille] (mg/L)	0	10	30	70	100
Volume final (ml)	100	100	100	100	100
Volume à prélever de la solution à 1000 (mg/L)	0	1	3	7	10
Volume H ₂ SO ₄ (mL)	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 ;

Annexes

- 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 $\lambda = 600$ nm, (420 nm bas niveau)