

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure
et de la Recherche Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique



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

PROJET DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME D'INGENIEUR
D'ETAT EN GENIE DE L'ENVIRONNEMENT

Présenté par: Mlle Isma Amina LAMARA

Thème

**Contribution à la dégradabilité de rejets de
laboratoire pharmaceutique**

Soutenu le 08/07/2010 devant le jury composé de :

Président:	Mr R.KERBACHI	Professeur, ENP
Examineurs:	Mr H.Grib	Maitre de Conférence, ENP
Promotrice:	Mlle J. ARRAR	Maitre de Conférence, ENP
Invité:	Mlle L. EL MIRE	Ingénieur Environnement, SAIDAL

Promotion 2010

« On fait la science avec des faits, comme on fait une maison avec des pierres : mais une accumulation de faits n'est pas plus une science qu'un tas de pierres n'est une maison ».

Henri Poincaré

DEDICACES

Je dédie ce modeste ouvrage

A mes parents , qui ont éclairé mon chemin et qui m'ont encouragé et soutenu
tout au long de mes études.

A ma chère sœur Samia, a mon cher frère Mohamed qui ont toujours été
présents pour moi, et qui m'ont toujours aidé et protégé.

A Jasmin qui a collaborée, malgré elle, à la réalisation de ce travail.

A tous mes amis, camarades, et à toutes les personnes ayant contribué de près ou
de loin à la réalisation de cet ouvrage.

REMERCIEMENTS

J'exprime toute ma gratitude à ma promotrice Mlle J. ARRAR, pour la totale confiance qu'elle m'a accordée, ainsi que le soutien qu'elle m'a apportée pour la réalisation de ce modeste travail.

Je tiens à remercier Mr R.KERBACHI, qui me fait un grand honneur en acceptant de présider ce jury.

Je remercie très sincèrement, Mr H. GRIB qui a accepté de participer à la valorisation de ce travail.

Je tiens à remercier aussi Mlle EL MIRE qui m'a offert l'opportunité de travailler sur un sujet de l'entreprise SAIDAL Biotic.

J'adresse également mes remerciements, à tous mes enseignants, qui m'ont donnée les bases de la science.

Enfin, j'adresse mes plus sincères remerciements à tous mes proches et amis qui m'ont toujours soutenu et encouragé au cours de la réalisation de ce mémoire.

MERCI A TOUS.

Table des matières :

Liste des tableaux

Liste des figures

Introduction générale.....1

Chapitre I : Etude Bibliographique

I-1 Généralités sur les résidus de laboratoire

I-1.1 Définition.....3

I-1.2 Nomenclature.....3

I-1.3 Classification.....4

I-2 Traitement des résidus de laboratoire.

I-2.1 Caractérisation des résidus.....6

I-2.1.1 Potentiel Hydrogène.....6

I-2.1.2 Demande chimique en oxygène.....6

I-2.1.3 Demande biologique en oxygène.....7

I-2.1.4 Population bactérienne.....7

I-2.1.5 Oxygène dissous.....7

I-2.1.6 Influence sur la consommation en azote et phosphore.....8

I-2.2 Traitement applicables.....8

I-2.2.1 Traitement physico-chimique.....10

I-2.2.2 Traitement biologique.....14

I-3 Le procédé de Fenton.

I-3.1 H.J.H Fenton.....	16
I-3.2 Principe du procédé.....	16
I-3.3 Procédé Fenton	17
I-3.3.1 Procédé de Fenton classique.....	18
I-3.3.2 Procédé d'électro-Fenton.....	18
I-3.3.3 Procédé de photo-Fenton.....	18
I-3.4 Contraintes du procédé.....	19

I-4 L'entreprise SAIDAL

I-4.1 Historique.....	19
I-4.2 Présentation de Saidal Biotic.....	20
I-4.3 Présentation de l'unité d'El Harrach.....	20
I-4.3.1 Situation géographique.....	20
I-4.3.2 Organigramme de l'unité.....	21
I-4.3.3 Activités de l'établissement.....	21
I-4.3.4 Gamme de production.....	21
I-4.4 Gestion de la qualité.....	23
I-4.4.1 principe.....	23
I-4.4.2 Assurance de la qualité.....	24
I-4.4.3 Autorisation de mise sur le marché d'un nouveau médicament.....	24
I-4.4.4 Les bonnes pratiques de fabrication.....	24
I-4.4.5 Contrôle de la qualité.....	24
I-4.5 Le laboratoire contrôle qualité.....	25

Chapitre II : Matériels et méthodes

II-1. Constitution des rejets.....	27
II-2 Caractérisation	
II-2.1 Potentiel Hydrogène.....	27
II-2.2 Demande chimique en oxygène.....	27
II-2.3 Demande biologique en oxygène.....	29
II-2.4 Dénombrement bactérien.....	31
II-2.5 Dosage des nutriments	
II-2.5.1 Dosage de l'azote ammoniacal.....	32
II-2.5.2 Dosage du phosphore.....	33
II-3 Traitement des rejets de laboratoire de contrôle	
II-3.1 Traitement biologique.....	34
II-3.2 Traitement par oxydation avancée.....	35
II-4 Distillation	
II-4.1 Protocole de distillation.....	36
II-4.2 Caractérisation.....	37

Chapitre III : Résultats et interprétations

III-1 Caractérisation.....	39
III-2 Traitement des rejets LAVIDA et HEPTAGYL	
III-2.1 Traitement biologique du LAVIDA.....	41
III-2.2 Réaction Fenton.....	43
III-2.2.1 Rapport H_2O_2/Fe^{2+} optimum.....	43
III-2.2.2 Influence de la teneur en Fer.....	47

III-2.2.3 Demande chimique en oxygène des réactifs Fenton.....	50
III-3 Distillation.....	54
Conclusion Générale.....	59

Références bibliographique

Annexes

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I-1 : Classification des effluents liquides pharmaceutiques.

Tableau I-2 : Les différents procédés membranaires.

Tableau I-3 : Gamme de production de l'unité.

Tableau II-1 : Facteur de multiplication pour DBO correspondant au volume de l'échantillon.

Tableau II-2 : Volume de prise d'essai en fonction de la concentration en orthophosphates attendue.

Tableau III-1 : Caractéristiques des rejets.

Tableau III-2 : Les rapports DBO/DCO.

Tableau III-3 : Evolution des teneurs en azote ammoniacal et en phosphore dans le cas du traitement biologique du LAVIDA dilué à 33%.

Tableau III-4 : Evolution de la flore microbienne dans le cas du traitement biologique du LAVIDA dilué à 33%.

Tableau III-5 : Rapport utilisés pour les réactions.

Tableau III-6 : Evolution de la DCO en fonction du rapport molaire.

Tableau III-7 : Valeurs de DCO corrigées pour le LAVIDA et l'HEPTAGYL.

Tableau III-8 : Evolution de la DCO pour des rapports molaires constants.

Tableau III-9 : Caractérisation du distillat et résidu de la distillation du rejet LAVIDA.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Pictogrammes indicatifs du critère de dangerosité.

Figure I.2 : Les différents procédés de traitement selon la nature et la forme de la pollution.

Figure I.3 : Schéma d'une installation d'incinération.

Figure I.4 : Schéma d'un système à boue activée.

Figure I.5 : Schéma représentatif d'une lagune.

Figure I.6: Organigramme Sidal Biotic EL HARRACH.

Figure I.7 : Sirop Heptagyl.

Figure II.1 : DCO-mètre.

Figure II.2 : DBO-mètre.

Figure II.3 : Ensemencement sur boîte de Pétri.

Figure II.4 : Dispositif pour la réaction Fenton.

Figure II.5 : Dispositif de distillation .

Figure II.6 : Dispositif de distillation expérimental.

Figure III.1 : Consommation en Phosphore et en Azote ammoniacal.

Figure III.2 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas du LAVIDA.

Figure III.3 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas de l'HEPTAGYL.

Figure III.4 : Rendement en DCO pour le rejet LAVIDA

Figure III.5 : Rendement en DCO pour le rejet HEPTAGYL.

Figure III.6 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas du LAVIDA.

Figure III.7 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas de l'HEPTAGYL.

Figure III.8 : Rendement en DCO pour le rejet LAVIDA

Figure III.9 : Rendement en DCO pour le rejet HEPTAGYL.

Figure III.10 : Evolution de la DCO en fonction du rapport molaire.

Figure III.11 : Influence des réactifs Fenton sur la DCO pour un rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ de 5.

Figure III.12 : Influence des réactifs Fenton sur la DCO pour rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{FeSO}_4$ de 10.

Figure III.13 : Evolution de la DCO.

Figure III.14 : Rendement en DCO.

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

Introduction générale :

La planète où nous vivons est le seul foyer que l'on connaisse, la protéger ainsi que ses ressources revient à préserver notre existence et notre survie.

Seulement, avec l'explosion industrielle de ces dernières décennies, cette tâche est de plus en plus difficile.

Les activités industrielles sont source de diverses pollutions représentant une menace pour l'environnement, la faune et la flore, et la santé des êtres humains.

Pour prévenir tout ces risques, un certain nombre de lois, décrets et autres normes ont été élaborés dans le but d'assurer une bonne gestion des différents déchets arrivés en fin de vie.

Parmi ces industries, le secteur pharmaceutique représente une menace considérable compte tenu de la nature des rejets générés tout au long du processus de fabrication allant du déchet banal au spécial dangereux.

La dangerosité de ces rejets, spécialement les rejets liquides, réside dans le fait que ces derniers possèdent un caractère toxique pouvant inhiber toute activité biologique du milieu récepteur, ainsi que la présence des principes actifs dans l'environnement pouvant conduire au développement de résistances des microorganismes, virus et bactéries.

Durant ce travail, nous allons nous intéresser spécialement aux rejets liquides issus du contrôle qualité des médicaments produits, pour lesquels un traitement spécifique est nécessaire afin d'éliminer ou du moins de limiter leurs effet notoire.

Ce mémoire se décompose en trois parties. La première partie consacrée à la recherche bibliographique porte sur les spécificités des caractères nécessaires des rejets de laboratoire et autres pour l'identification de la nature du rejet, les différents traitements envisageables dans le cadre du traitement des rejets liquides, et enfin une présentation de l'entreprise SAIDAL.

Ensuite, un chapitre présentant le matériel et les méthodes utilisés pour la réalisation de l'ensemble des essais effectués, suivi d'un dernier chapitre contenant les résultats de la caractérisation, le choix des traitements ainsi que les résultats des essais réalisés pour ces derniers.

Enfin, une conclusion générale résumant l'essentiel du travail ainsi que quelques suggestions de traitements.

CHAPITRE I :

ÉTUDE

BIBLIOGRAPHIQUE

I-1 Généralités sur les résidus de laboratoire :

I-1.1 Définition :

Un rejet ou un déchet est défini suivant le dictionnaire comme étant : « un résidu inutilisable ».

C'est donc tout produit, matière ou substance dont l'usage n'est plus possible et dont on veut se débarrasser.

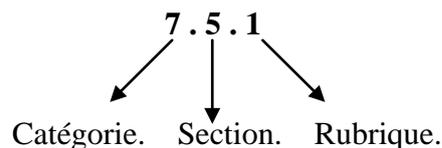
En Algérie, les déchets et spécialement les déchets industriels sont officiellement définis par la Loi N°01-19 du 12/12/2001 relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets comme suit : « Tout résidu d'un processus de production, de transformation ou d'utilisation et plus généralement toute substance, ou produit et tout bien meuble dont le propriétaire ou le détenteur se défait, projette de se défaire, ou dont il a l'obligation de se défaire ou de l'éliminer » [1].

I-1.2 Nomenclature :

La nomenclature des déchets est une classification systématique des déchets par :

- Attribution d'un numéro de code structuré comme suit :
 - 1^{er} chiffre : représente la catégorie qui retrace le secteur d'activité d'où le procédé est issu.
 - 2^{ème} chiffre : représente la section qui retrace l'origine ou la nature du déchet appartenant à la catégorie.
 - 3^{ème} chiffre : représente la rubrique qui retrace la désignation du déchet.

Comme exemple de ce code on peut citer celui des eaux de lavage et liqueurs mères, qui est présent dans le tableau I-1 :



- Identification de la classe des déchets à laquelle appartient le déchet concerné indiquant l'appartenance à la classe des déchets :
 - Déchets ménagers assimilés (MA).
 - Déchets inertes (I).

- Déchets spéciaux (S).
- Déchets spéciaux dangereux (SD).
- Identification de la dangerosité des déchets spéciaux dangereux concernés selon des critères de dangerosité [2].

I-1.3 Classification :

La classification des déchets est un élément très important en matière de gestion, son but doit être d'ordre :

- Technique : pour mieux maîtriser les problèmes de transport, stockage, traitement et élimination finale.
- Financier : application du principe pollueur/payeur.
- Légal : pour cerner les responsabilités causales relatives à la sécurité des populations ou de la protection de l'environnement.

En Algérie, la classification des déchets est régie par le décret exécutif n° 06-104 correspondant au 28.02.2006 fixant la nomenclature des déchets, y compris les déchets spéciaux dangereux [3].

Dans le tableau I-1 on retrouve la classification des effluents liquides pharmaceutiques suivant la loi en vigueur.

Selon les critères de dangerosité, on distingue les produits :

- **Irritants** : substances ou médicaments corrosifs qui par contact immédiat, prolongé, ou répété avec la peau ou les muqueuses peuvent provoquer une réaction inflammatoire ;
- **Nocifs** : les déchets qui par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée peuvent entraîner la mort ou des risques aigus ou chroniques ;
- **Toxiques** : les substances ou déchets qui par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, en petites quantités ont des effets néfastes et mauvais pour la santé sur toute forme de vie ;
- **Dangereux pour l'environnement** : substances ou déchets qui représentent ou peuvent présenter des risques immédiats ou différés pour une ou plusieurs composantes de l'environnement, susceptibles de modifier la composition de la nature de l'eau, du sol ou de l'air, du climat, de la faune ou des micro-organismes.

Tableau I-1 : Classification des effluents liquides pharmaceutiques [3].

Code	Désignation	Classe	Critère de dangerosité
7.5.1	Eaux de lavage et liqueurs mères	SD	Irritante
7.5.2	Solvants liquides de lavage et liqueurs mères organiques halogénés	SD	Nocive
7.5.3	Autres solvant liquides de lavage et liqueurs mères organiques	SD	Nocive
7.5.4	Résidus de réaction et résidus de distillation halogénés	SD	Toxique
7.5.5	Autres résidus de réaction et résidus de distillation	SD	Toxique
7.5.6	Boues provenant du traitement in-situ des effluents contenant des substances dangereuses	SD	Dangereux pour l'environnement
7.5.7	Boues provenant du traitement in-situ des effluents autres que celles visées au dessus	D	Dangereux pour l'environnement
7.5.99	Déchets non spécifiques		

La dangerosité des différents déchets, ainsi que celle des produits chimiques, peut être identifiée par le pictogramme présent sur l'étiquette du contenant. Une large gamme de pictogramme existe, quelque uns sont présentés dans la figure suivante.



Toxique Irritant Corrosive Nocif Dangereux pour l'environnement.

Figure I-1 : Pictogrammes indicatifs du critère de dangerosité.

I-2 Traitement des résidus de laboratoire :

Les résidus de laboratoire doivent répondre aux lois en vigueur en Algérie et obéir aux normes limitant le taux de rejets des différents composants. C'est pour cela, et vu leur caractère toxique, un traitement avant rejet dans l'environnement ou dans les réseaux d'assainissement est obligatoire. Au préalable, une caractérisation est nécessaire.

I-2.1 Caractérisation des résidus :

I-2.1.1 Potentiel Hydrogène :

Le potentiel hydrogène (ou pH) mesure l'activité chimique des ions hydrogènes (H^+) (appelés aussi couramment protons) en solution. Notamment, en solution aqueuse, ces ions sont présents sous la forme de l'ion oxonium. Cette mesure permet de connaître le caractère acide ou basique de la solution. Ainsi, dans un milieu aqueux à 25 °C, une solution avec un pH :

- inférieur à 7 est acide ;
- supérieur à 7 est basique ;
- égal à 7 est neutre.

I-2.1.2 Demande chimique en oxygène :

La demande chimique en oxygène (DCO) est la quantité d'oxygène consommée par les matières existant dans l'échantillon et oxydable en présence d'acide sulfurique dans des conditions opératoires définies. La mesure de la DCO correspond à une estimation des matières oxydables présentes dans l'eau, quelle que soit leur origine organique ou minérale (fer ferreux, nitrites, ammonium, sulfures et chlorures). Dans la technique, le rôle du catalyseur est de faciliter l'oxydation mais celle-ci n'est cependant pas totale en présence de composés organiques stables (urée, pyridine, dérivés aromatiques, etc.). La fiabilité de la technique est très discutée en présence de chlorures[4].

En présence de chlorures, l'ajout du sulfate de mercure ($HgSO_4$) est nécessaire en vue de les complexer et d'éviter la correction nécessaire pour tenir compte de leur DCO [5].

I-2.1.3 Demande biologique en oxygène :

La demande biochimique en oxygène est la mesure de la quantité d'oxygène requise pour les microorganismes pour oxyder la matière organique biodégradable. C'est un paramètre très utilisé dans le contrôle de la pollution organique provenant des effluents industriels et urbains [6].

Le rapport DCO/DBO permet de qualifier la biodégradabilité d'un effluent ou d'un résidu :

- $DCO/DBO < 2$: effluent facilement biodégradable ;
- $2 < DCO/DBO < 4$: effluent moyennement biodégradable ;
- $DCO/DBO > 4$: effluent difficilement biodégradable [6].

I-2.1.4 Population bactérienne :

Le dénombrement bactérien permet d'évaluer le nombre de bactéries et organismes présent au sein de l'échantillon analysé. En fonction du milieu utilisé pour cette analyse, l'information obtenue sera soit globale, donc une estimation de l'ensemble des micro-organismes vivants, et ceci dans le cas de l'utilisation de la gélose nutritive, soit des informations plus détaillées sur un ou plusieurs types de micro-organismes en utilisant une gélose ou un milieu nutritif bien déterminé.

I-2.1.5 Oxygène dissous :

L'oxygène pénètre dans les liquides par diffusion de l'air environnant, aération, ou encore comme déchet de la photosynthèse. Les liquides absorbent une quantité d'oxygène nécessaire pour que la pression partielle de ce dernier et celle de l'air ou la phase gazeuse en contact avec lui soient en équilibre.

La dissolution de l'oxygène permet d'assurer la présence, dans le milieu, des conditions nécessaires pour le développement de la biomasse.

Sa mesure est importante puisque c'est un paramètre qui nous renseigne sur la qualité de vie au sein du liquide. Si le taux d'oxygène dissous est trop faible, cela entrainera l'asphyxie de la biomasse, par contre un taux élevé provoquera une embolie .

La mesure de l'oxygène dissous se faisait autrefois selon la technique de Winkler, mais de nos jours l'utilisation de la méthode électrochimique est plus recommandée.

En pratique, par exemple, l'eau à température de 20 °C et pression atmosphérique de 1013mbar contient à l'état saturé environ 9 mg/L d'oxygène. Dans l'éthanol il peut s'en trouver 40 mg/L et dans la glycérine seulement 2 mg/L [7].

I-2.1.5 Influence sur la consommation en azote et phosphore :

Dans l'environnement, un ensemble complexe de processus chimiques, biologiques, géologiques et physiques régulent le cycle des différents éléments et composés chimiques. Les différents compartiments de l'environnement (eaux, biosphère, atmosphère, sol, roches) sont interdépendants [8]. Un excès ou un déficit de l'un de ces éléments provoquera une perturbation dans le système.

La population microbienne, qui joue un rôle important dans le bon déroulement des différents cycles de l'environnement, a besoin pour son développement de quantités bien déterminées de nutriments en plus de l'oxygène.

Parmi ces éléments, on retrouve le carbone, l'azote et le phosphore dont la présence est indispensable pour permettre une croissance adéquate de la biomasse. Le rapport optimal de ces éléments permettant un bon développement est C/N/P égal à 100/10/1.

L'excès de ces derniers peut mener à une eutrophisation, celle-ci est définie comme une forte productivité biologique qui résulte d'un excès de nutriments [8]. Ce phénomène peut mener à la diminution de l'oxygène présent dans le milieu ce qui aura pour conséquence la mort de certaines espèces par asphyxie.

I-2.2 Traitements applicables :

Le choix du traitement applicable le plus approprié dépend du caractère du rejet (minéral, organique ou mixte) et de la charge polluante.

Selon la nature du rejet, plusieurs options peuvent être envisagées faisant appel à des procédés physico-chimique, thermique et ou biologique. L'ensemble de ces traitements est présenté dans la figure I-2.

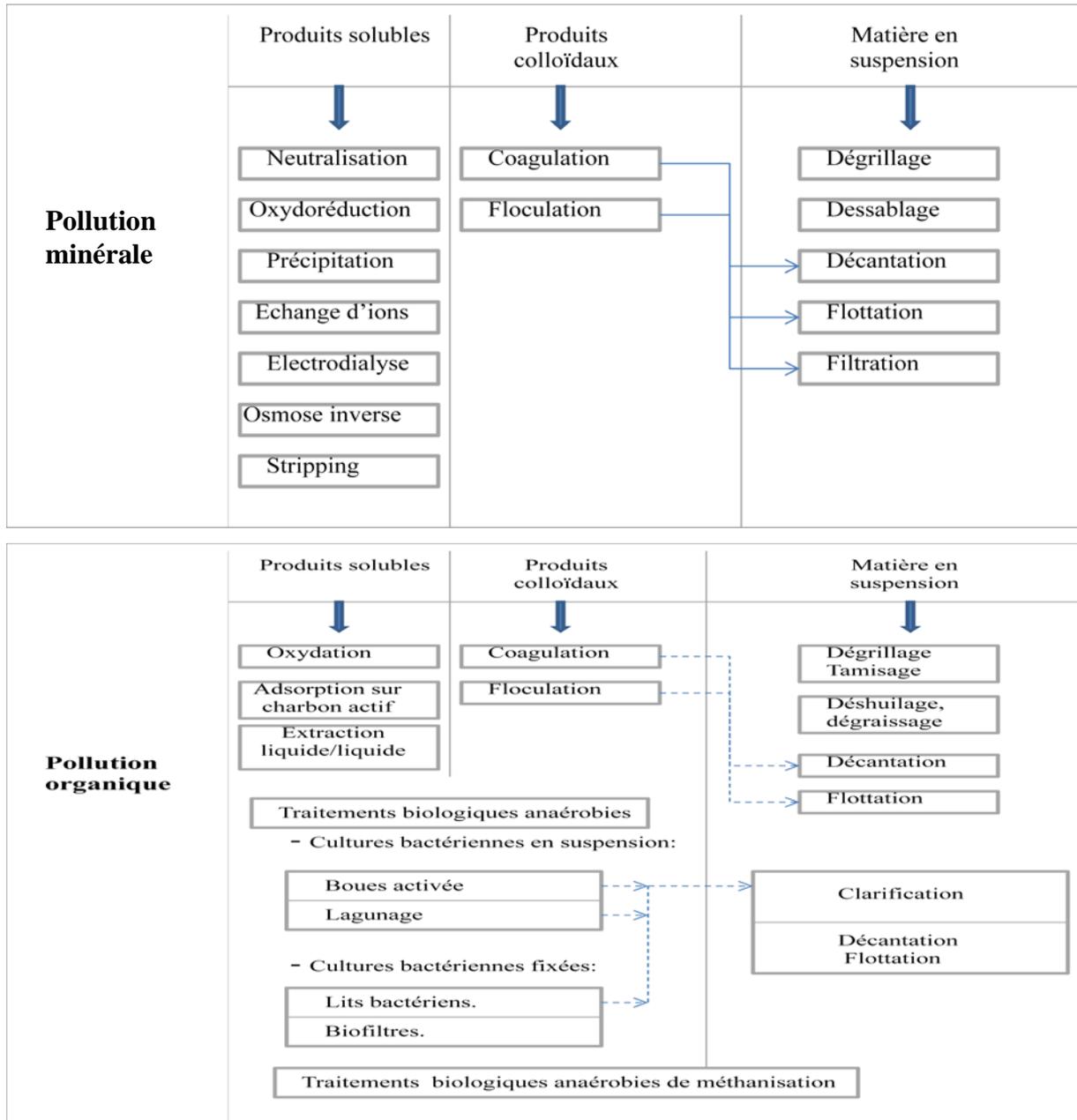


Figure I-2 : Les différents procédés de traitement selon la nature et la forme de la pollution [9].

Neutralisation :

De nombreux rejets industriels contiennent des composés acides ou alcalins nécessitant une neutralisation avant rejet dans le milieu naturel ou avant un traitement chimique ou biologique.

On peut neutraliser une eau de diverses manières :

- Mélange de rejets acide et alcalin avec le risque de formation de gaz ou de produits toxiques ;

- Neutralisation des eaux acides par percolation sur un lit garni d'une masse alcalinisante ;
- Neutralisation à l'aide d'un lait de chaux. La neutralisation dépend du type de chaux employée. La teneur en magnésie de la chaux la rend plus réactive vis-à-vis des solutions fortement acides. Ce type de chaux est donc conseillé lorsque le pH des eaux est < 4.2 ;
- Neutralisation des solutions acides peut s'effectuer aussi à l'aide de NaOH, Na_2CO_3 ou NH_4OH ;
- Pour la neutralisation des eaux basiques, on peut à priori utiliser n'importe quel acide fort. Pour des raisons économiques, on utilise l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Les réactions sont pratiquement instantanées [5].

I-2.2.1 Traitements physico-chimiques :

- **Adsorption sur divers matériaux :**

Cette technique consiste à piéger les polluants dissouts en solution à la surface de l'adsorbant, ce qui est un phénomène de transfert de masse de la phase liquide vers la surface de matériau adsorbant [10]. Le problème qui se posera par la suite sera la régénération ou le traitement ultérieur de l'adsorbant.

Parmi les adsorbants les plus utilisés, on retrouve le charbon actif en grain ou en poudre.

- **Oxydation:**

a) Oxydation classique :

Le traitement chimique classique consiste à ajouter un réactif oxydant en solution afin d'obtenir l'oxydation des polluants organiques. Parmi les réactifs les plus utilisés on peut citer :

- Le chlore : oxydant puissant et peu coûteux, il présente l'inconvénient d'être peu sélectif, il produit habituellement des sous produits organochlorés cancérigènes (chloramines).
- Le permanganate de potassium : c'est un oxydant puissant mais cher, qui fonctionne correctement dans une grande gamme de pH. Il se manipule difficilement et il ajoute du manganèse à l'eau traitée.

- L'oxygène : c'est un oxydant doux qui nécessite de gros investissements dans les installations. Son faible coût d'exploitation fait de lui un réactif attrayant.
- Le peroxyde d'hydrogène : c'est un oxydant qui est utilisé dans de nombreux procédés. Il peut être utilisé directement ou avec un catalyseur. Cependant sans catalyseur il ne permet pas la dégradation de certains composés organiques.
- L'ozone : c'est un oxydant puissant qui présente l'avantage, comme le peroxyde d'hydrogène et l'oxygène, de ne pas introduire d'éléments supplémentaires dans le milieu. En revanche il s'agit d'un gaz instable qui doit par conséquent être produit sur site. A pH basique, il peut produire des radicaux hydroxyles et donc être considéré comme un procédé d'oxydation avancée [11].

b) Incinération :

L'incinération est un procédé d'oxydation à très haute température, en présence d'un excès d'oxygène. La réaction de combustion est alors totale (en CO_2 , H_2O , ...) et permet l'élimination définitive de toute forme de pollution. Cependant, cette technique requiert une énergie importante et un traitement des fumées afin de réduire l'émission de poussières et de composés gazeux dangereux et, par conséquent, implique des coûts de fonctionnement importants [12]. L'incinération devrait donc être limitée à des effluents aqueux très concentrés ($\text{DCO} > 200 \text{ g/L}$) et donc l'apport d'énergie pour la combustion sera moindre.

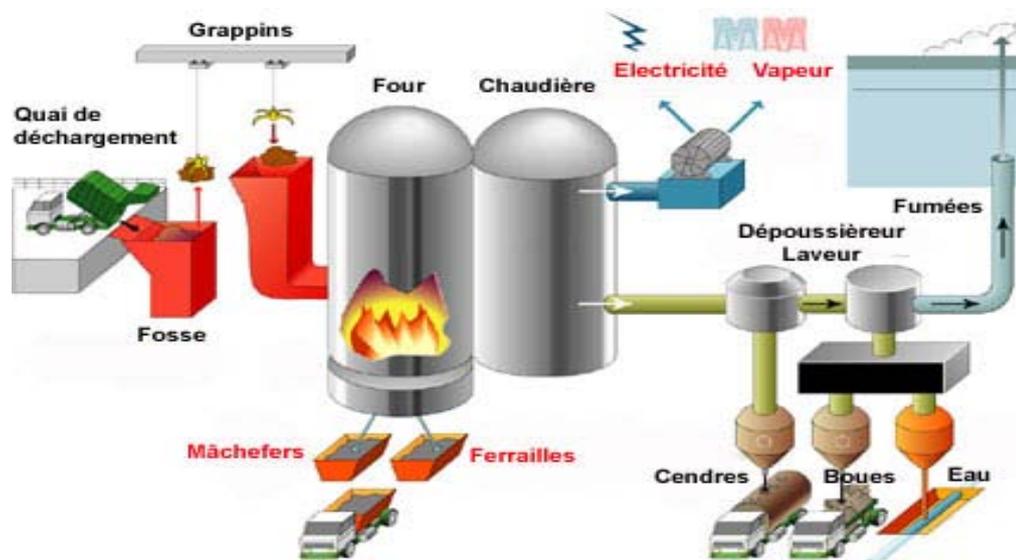


Figure I-3 : Schéma d'une installation d'incinération.

Le choix du procédé d'oxydation le plus adéquats dépend de la teneur en DCO du rejet.

c) Procédés d'oxydation avancée :

Les procédés d'oxydation avancée AOP (Advanced Oxidation Process) très efficaces, permettent la minéralisation totale en milieu aqueux des molécules organiques toxiques pour l'homme et pour l'environnement en CO_2 et H_2O [11]. Cependant, si la charge polluante est trop élevée ou le débit trop important pour une minéralisation totale, ils visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et moins réfractaires et si possible réduire en partie la charge polluante.

Ce sont des méthodes d'oxydation physico-chimique qui permettent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase comme les procédés de séparation ou de transfert de matière. Elles fournissent une solution complète à l'abattement de pollution aqueuse et ne sont pas concernées par des problématiques d'élimination de déchets secondaires ou concentrés (filtrats, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles sont fonctionnelles à température et pression ambiantes [13].

Toutes les techniques d'oxydation avancée sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles OH^* , pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité, les radicaux hydroxyles qui sont des oxydants peu sélectifs, sont capables de dégrader toutes sortes de polluants [13].

Les techniques d'oxydation fréquemment citées dans la littérature sont les suivantes :

- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+}$, aussi connue sous le nom de procédé Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{3+}$ et $\text{H}_2\text{O}_2 / (\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3)^{3-} / \text{UV}$, apparentées au procédé de Fenton.
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{Fe}^{2+} / \text{UV}$, ou procédé Photo Fenton.
- $\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$.
- O_3 , O_3 / UV ou $\text{O}_3 / \text{Mn}^{2+} / \text{acide Oxalique}$, qui sont différentes variantes du procédé d'ozonation
- $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{UV}$
- TiO_2 / UV aussi connue sous le nom de photocatalyse hétérogène [14].

- **Procédés membranaires et électromembranaires :**

Une membrane est une barrière mince (de quelques nanomètres à quelques millimètres) qui autorise ou interdit le passage de certaines entités chimiques sous l'effet d'une force de transfert (gradient de pression, de concentration, de température, de potentiel électrique...) [15].

Les différents procédés membranaires existants sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau I-2 : Les différents procédés membranaires et électromembranaires [15].

Différents types de procédés membranaires		
Technique	Procédé	mécanisme
Technique de filtration	Microfiltration Ultrafiltration Nanofiltration Osmose inverse	Dans ces cas, il y a séparation de deux liquides par perméation à travers des membranes perméatives. La différence entre les procédés tient au diamètre des pores qui passe du micromètre pour la microfiltration au nanomètre pour l'osmose inverse.
Techniques mettant en jeu des gaz	Pervaporation Perméation	Ici, les membranes utilisées sont denses et non poreuses.
Techniques électromembranaires	Électrodialyse Dialyse à membrane dipolaire Électrodésionisation	Elles font intervenir des échanges d'ions. La force motrice est ici le courant électrique.

- **Autres procédés :**

De nombreux autres procédés de traitement physico-chimiques existent tel que la distillation qui permet de récupérer différents composés suivant leur point d'ébullition. Le principe de cette technique est simple, c'est un procédé de séparation de mélange de substances liquides dont les températures d'ébullition sont différentes. Elle permet de séparer les constituants d'un mélange homogène. Sous l'effet de la chaleur, les substances se vaporisent successivement, et la vapeur obtenue est condensée pour donner le distillat.

I-2.2.2 Traitements biologiques :

Le principe de l'épuration biologique est de mettre en contact la pollution avec une flore bactérienne qui se chargera d'assurer la dégradation des matières organiques polluantes, celles-ci serviront de source d'alimentation pour la croissance des bactéries. Cependant, l'efficacité de ce type de traitements dépend du caractère biodégradable des rejets.

Dans le cas de polluants non biodégradables et toxiques, ces derniers risquent d'inhiber l'action de la flore présente et causer son extinction, et donc un tel procédé n'aurait aucun effet pour le traitement de tels rejets . L'alternative serait de coupler un traitement biologique avec un autre traitement physico-chimique, ce dernier réduira la toxicité des rejets et permettra ainsi le développement et la croissance de la flore qui aura pour effet un traitement de finition.

Un large éventail de traitements biologiques existe, les plus importants étant les suivants :

- **Procédé à boue activée :**

L'épuration par boues activées consiste à mettre en contact les rejets à épurer avec un mélange riche en bactéries par brassage pour dégrader la matière organique en suspension ou dissoute. Il y a une aération importante pour permettre l'activité des bactéries et la dégradation de ces matières, suivie d'une décantation à partir de laquelle les boues riches en bactéries sont renvoyées vers le bassin d'aération.

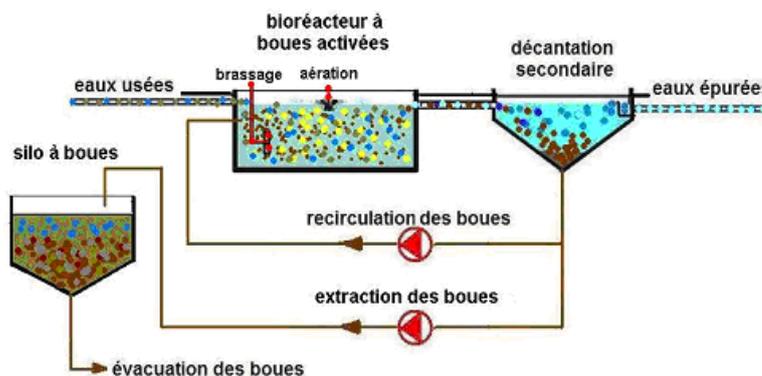


Figure I-4 : Schéma d'un système à boue activée [17].

- **Lagunage :**

Il s'agit d'un procédé biologique apparenté à l'autoépuration naturelle des eaux par séjournement pendant des semaines dans un ensemble de 1 à 3 étangs, où vivent et se développent d'innombrables populations de bactéries, de zooplancton, d'algues et éventuellement des plantes. La purification de l'eau se fait en partie par décantation, et en partie par décomposition biochimique de la microflore. L'oxygène nécessaire à cette dépollution aérobie est fourni d'un côté par le contact du plan d'eau avec l'air atmosphérique, et d'autre part par la photosynthèse des algues. Le lagunage à aération naturelle requiert de grandes surfaces, ce qui limite son utilisation à des installations de petite taille, y compris les systèmes autonomes. Pour des installations de plus grande taille, on dote les étangs de systèmes d'aération artificiels par des brosses rotatives au niveau du plan d'eau, ou par insufflation d'air comprimé [17].

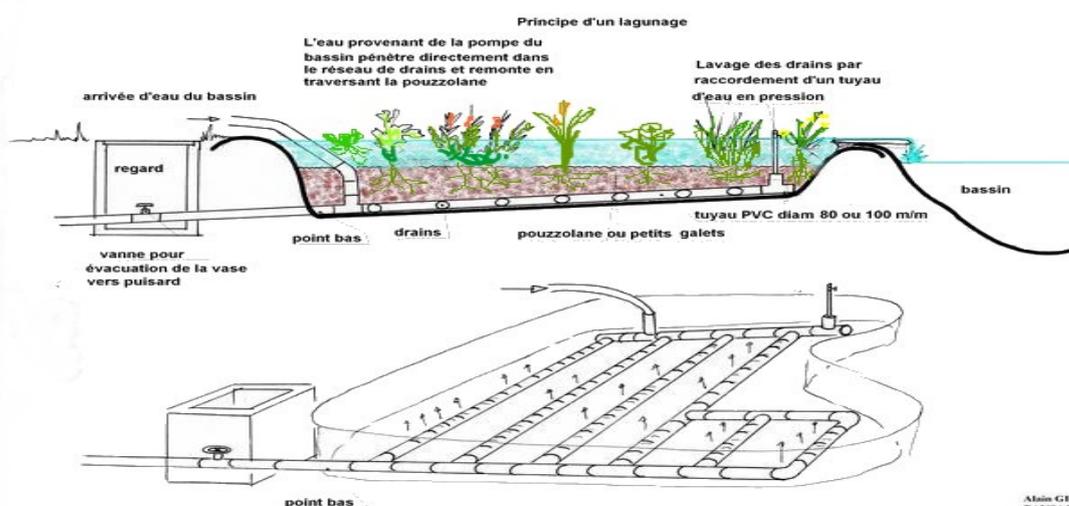


Figure I-5 : Schéma représentatif d'une lagune [18].

- **Lits bactériens :**

L'utilisation industrielle des lits bactériens en traitement des eaux remonte à la fin du 19^{ème} siècle. Comparativement aux systèmes où la biomasse bactérienne épuratrice est en suspension, les lits bactériens reposent sur un développement de bactéries sur un support inerte appelé garnissage (plastique ou cailloux). Ces dernières forment une fine pellicule à la surface des matériaux appelée « Bio-film » et se développent au sein des porosités du garnissage du lit.

Dans ce procédé d'épuration biologique, après un prétraitement sommaire, les eaux usées sont admises par relèvement sur le support au sommet du lit. Un bras rotatif répartit uniformément les effluents à traiter à la surface du lit et ces derniers ruissellent par gravité au sein des porosités du garnissage. Les bactéries présentes assurent ainsi la dégradation de la pollution carbonée et partiellement de la pollution azotée. La circulation de l'air s'effectue naturellement et apporte l'oxygène nécessaire aux bactéries pour dégrader la pollution.

La dernière étape du traitement réside en une décantation des eaux au sein d'un clarificateur et en un recyclage partiel des eaux traitées en tête de dispositif.

I-3 Procédé de Fenton :

I-3.1 H.J.H Fenton :

Henry John Horstman Fenton (18 Février 1854 - 13 Janvier 1929) est née en Angleterre. Il a suivi ces études a Magdalen College School, King's College London et Christ's College, Cambridge.

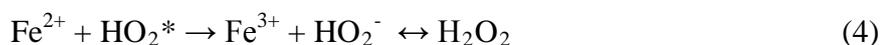
Le 25 avril 1876, H.J.H Fenton a édité la première publication sur la réaction unique entre le fer et le peroxyde d'hydrogène ferreux [19]. Depuis cette date, beaucoup de documents historiques ont été édités traitant des capacités extraordinaires d'oxydation par les radicaux hydroxydes [20-21].

I-3.2 Principe du procédé :

La réaction de Fenton fait partie des réactions d'oxydations avancées, elle est basée sur le principe d'oxydation de la matière organique récalcitrante par les radicaux libres OH*. Ces radicaux sont générés par addition d'un catalyseur ferreux à l'eau oxygénée [14-22].

Cette technique a déjà prouvée son efficacité pour l'oxydation des matières organiques très toxiques et réfractaires.

Le mécanisme réactionnel pour les réactions chimiques de Fenton a déjà été prouvé et accepté [23] :



Il a été démontré que l'oxydation des éléments organiques par les réactifs de Fenton peut être effectuée par un mécanisme réactionnel en chaîne. Ce mécanisme a été validé par la suite [24-25].

- **Initiation :**



- **Propagation :**



- **Terminaison :**



I-3.3 Procédés Fenton:

Comme il a été expliqué auparavant, la réaction d'oxydation ne commence que lorsque l'oxydant est mis en contact avec un catalyseur ferreux, ce qui aura pour but d'activer les radicaux hydroxyles qui se chargeront de l'oxydation des polluants.

La réaction de Fenton a été découverte il y a maintenant plus d'un siècle, et on peut répertorier à ce jour trois types de réactions Fenton qui se différencient par la forme du catalyseur.

a- Procédé de Fenton classique :

L'application de ce procédé est simple, il suffit d'assurer la présence du catalyseur ferreux et ceci par l'ajout d'ions ferreux sous forme de sulfates de fer II (ou tout autre composé générant des ions Fe^{2+}). La consommation des sulfates de fer lors de ce procédé est excessive et on assiste à la formation d'une quantité importante des boues, ce qui nécessite un autre traitement de séparation de ces derniers [14].

Malgré l'efficacité du procédé de Fenton classique, les coûts relatifs à son application sont considérables et ceci en raison de la nécessité d'utilisation de grandes quantités de réactifs et le traitement des boues engendrés par le processus d'oxydation.

Ce procédé ayant prouvé son efficacité depuis plus d'un siècle, les contraintes liées à son application ont poussé les chercheurs à se pencher vers de nouvelles techniques pour rendre ce procédé plus rentable ce qui a donné naissance à deux nouvelles réactions Fenton : Electro-Fenton et Photo-Fenton.

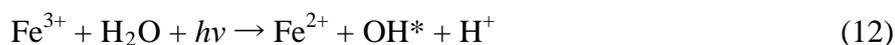
b- Procédé Electro-Fenton :

Ce procédé est basé sur l'utilisation d'une électrode de fer qui jouera le rôle de catalyseur pour la réaction. Ce qui signifie que l'ajout de réactifs ferreux ne sera plus nécessaire et qu'il n'y aura plus de génération de boue.

L'efficacité du procédé n'en sera pas affectée puisque les ions Fe^{2+} seront générés par l'électrode de fer, en milieu acide. Ces ions seront transformés en ions ferriques après puis retransformés en ions ferreux par application d'un potentiel électrique [26].

c- Procédé Photo-Fenton :

Une autre étude à aussi été effectuée, celle-ci se base sur l'exploitation des rayons UV, en plus du catalyseur, pour booster la génération des ions hydroxyles. Les rayons UV sont aussi connu pour leur pouvoir régénérateur des ions Fe^{2+} . Cette technique permettra donc l'utilisation de quantités moindre de catalyseur [27].



I-3.4 Contraintes du procédé :

L'application de ce procédé nécessite certaines conditions spécifiques pour le bon déroulement de l'opération. Le paramètre le plus important étant l'acidification du milieu avant l'introduction des réactif Fenton, le pH doit être compris entre 2 et 4 pour favoriser la génération des radicaux OH* [28].

Les rayons UV influent également sur l'opération, de ce fait et selon le type de Fenton appliqué, l'installation doit être mise à l'abri de la lumière ou non.

Ce procédé présente cependant certaines limites d'application, puisque la valeur de DCO maximale est de 2000 mg/L, et donc un rejet plus pollué doit nécessairement être dilué avant l'application du procédé [29].

I-4 L'entreprise SAIDAL :

I-4.1 Historique :

La pharmacie centrale Algérienne a été créée en 1969 par une ordonnance présidentielle lui confiant la mission d'assurer le monopole de l'état sur l'importation, la fabrication et la commercialisation des produits pharmaceutiques à usage humain. Dans le cadre de sa mission de production, elle a créé en 1971 l'unité de production d'El Harrach et racheté en deux étapes (1971 puis 1975) les unités de BIOTIC et PHARMAL.

A la suite de la restructuration de la Pharmacie Centrale Algérienne, sa branche production fut érigée en Entreprise Nationale de production Pharmaceutique par le décret 82/161, promulgué en Avril 1982.

Son patrimoine était constitué par les unités de production d'Alger. Le projet antibiotique de Médéa, qui appartenait alors à la SNIC (Société Nationale des Industries Chimiques), qui en avait assuré la réalisation, lui fut intégré officiellement en 1988 (les actions relatives à ce transfert ayant débuté dès 1986).

L'entreprise Nationale de Production Pharmaceutique avait pour mission d'assurer le monopole de la production et de la distribution des médicaments, produits assimilés et réactifs et pour objectif d'approvisionner de manière suffisante et régulière le marché algérien.

Elle changea de dénomination en 1985 pour devenir SAIDAL. En 1989, suite à la mise en œuvre des réformes économiques, SAIDAL devint une entreprise publique économique dotée de l'autonomie de gestion et fut choisie, parmi les premières entreprises nationales, pour acquérir le statut de société par actions.

En 1993, des changements ont été apportés aux statuts de l'Entreprise lui permettant de participer à toutes opérations industrielles ou commerciales pouvant se rattacher à l'objet social par voie de création de sociétés nouvelles ou de filiales.

En 1997, la société SAIDAL a mis en œuvre un plan de restructuration qui s'est traduit par sa transformation en Groupe industriel le 02 Février 1998 auquel sont rattachées trois filiales (Pharmal, Antibiotical et Biotic) issues cette restructuration [30].

I-4.2 Présentation de SAIDAL Biotic :

Biotic est l'une des trois filiales issues de la restructuration de l'entreprise, dont le siège se situe à EL MOHAMMADIA. L'Algérie dispose de 4 usines de fabrication d'antibiotiques:

- ❖ Usine de Gué de Constantine
- ❖ Usine de Cherchell
- ❖ Usine de Batna
- ❖ Usine d'El Harrach

I-4.3 Présentation de l'unité d'El Harrach :

I-4.3.1 Situation géographique :

L'usine Biotic El Harrach est située à l'ouest du chef lieu de la commune de Mohammadia, elle-même située au Nord-est de la wilaya d'Alger.

Au nord : CRD et des habitations.

Au sud : Société Nationale des transports routiers « SNTR »

A l'est : Parking et stade 1^{er} Novembre

A l'ouest : Oued El Harrach.

I-4.3.2 Activités de l'établissement :

L'usine d'El Mohammadia a une capacité de production de 20 millions d'unités de vente. Elle se compose d'un laboratoire de contrôle qualité chargé de l'analyse physico-chimique et de la gestion technique et documentaire, une centrale de traitement de l'eau, ainsi que des ateliers de production.

I-4.3.3 Organigramme de l'unité :

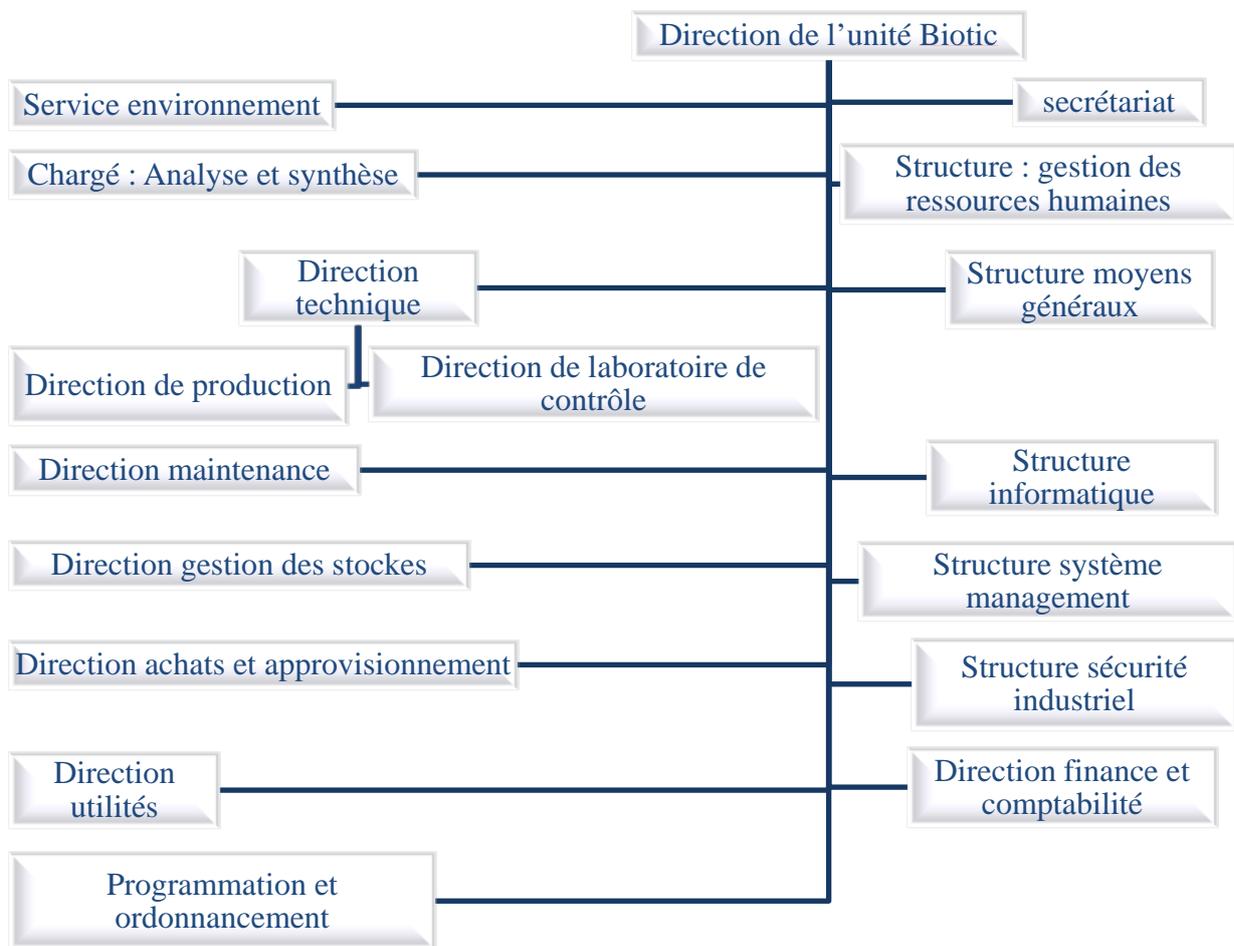


Figure I-6: Organigramme Sidal Biotic EL HARRACH [31].

I-4.3.4 Gamme de production :

Sidal Biotic d'El Mohammadia se compose de quatre ateliers différents :

- Atelier comprimés.
- Atelier pommades.
- Ateliers sirops.
- Ateliers solutions.

La gamme de production de cette unité est présentée dans le tableau I-3

Tableau I-3 : Gamme de production de l'unité [2].

Forme	Dénomination commerciale	Dénomination commune internationale.
Comprimés	ACEPRAL	Acide acétylsalicylique
	ALLERTINE	Loratadine
	ASPIRINE BIOTIC	Acide Acétylsalicylique
	ATINAL	Aténolol
	CLOPRAMID	Métoclopramide
	DIABENIL	Glibenclamide
	INVERTER	Molsidomine
	LAVIDA	Glimpiride
	METROGYL	Metronidazole
	NEUROLAL	Phénobarbital
	NEVROSTA	Lorazepam
	RENIPRIL	Ramipril
	SAIPRIL PLUS	Captopril / Hydrochlorothiazide
	TRANSOMIL	Bromazépan
VALZEPAM	Diazépan	
Pommades	CEVLODIL	Cetrimide
	FLUCIDAL	Acide Niflumique
	HÉMORECT	Trimebutine / Ruscogenines
	HEXADERM	Hexamidine
	H.F.M	Huile de foie de morue
	KETOSKIN	Kétoconazole
	LAMIDAZ	Terbinafine Chlorhydraté
	MICODAL	Miconazole
	MYCOCODE	Nystatine/triamcinolone/néomycine
	MYCOTINE	Nystatine
	PRIMAZOL	Sulfamethoxazole/Triméthoprim

Tableau I-3 : Gamme de production de l'unité (suite).

Forme	Dénomination commerciale	Dénomination commune internationale.
Sirops	AMBROBIOTIC	Ambroxol
	DENORAL	Clocinazine-buzévide-Pholcodine
	HÉPTAGYL	Cyproheptadine
	KALIGON	Gluconate de Potassium
	SULAMINE	Succinate de Doxylamine
	SULFOLYPTOL	Sirop à base de Codéine
	TIMONAL	Timonium
Solutions	ALCOOL CAMPHRE	Alcool camphré
	ALCOOL CHIRURGICAL	Alcool chirurgical
	EAU OXYGENEE	Eau oxygénée
	MERCUROCHROME	Mercurochrome

I-4.4 Gestion de la qualité :

I-4.4.1 Principe :

Le directeur technique de l'établissement de fabrication doit fabriquer des médicaments adaptés à l'emploi, répondant aux exigences du dossier d'autorisation de mise sur le marché et n'exposant les patients à aucun risque lié à des carences en matière de sécurité, de qualité ou d'efficacité. La réalisation de cet objectif de qualité engage la responsabilité de la direction de l'entreprise et du pharmacien responsable. Elle requiert la participation et l'engagement du personnel dans les différents départements et à tous les niveaux de l'entreprise, de ses fournisseurs et des distributeurs. Pour atteindre plus sûrement cet objectif, l'entreprise doit posséder un système d'assurance de la qualité bien conçu, correctement mis en œuvre et effectivement contrôlé, système qui inclut le concept de bonnes pratiques de fabrication et donc de contrôle de la qualité et implique une participation active des responsables et du personnel des divers services. Ce système doit bénéficier d'une documentation complète et être dirigé avec efficacité. Chaque poste du système d'assurance de la qualité doit être doté de personnel

compétent et en nombre suffisant. Les locaux, le matériel et les installations doivent convenir à leur usage [32].

I-4.4.2 Assurance de la qualité :

L'assurance de la qualité est un large concept qui couvre tout ce qui peut, individuellement ou collectivement, influencer la qualité d'un produit. Elle représente l'ensemble des mesures prises pour s'assurer que les médicaments et les médicaments en développement sont de la qualité requise pour l'usage auquel ils sont destinés. L'assurance de la qualité comprend, entre autre, les bonnes pratiques de fabrication [32].

I-4.4.3 Autorisation de mise sur le marché d'un nouveau médicament :

L'autorisation de mise sur le marché (où siègent des experts médecins et pharmaciens et des responsables de la sécurité sociale) est chargée d'évaluer les médicaments sur le plan de la sécurité et de l'efficacité thérapeutique. La commission d'AMM donne son accord sur le libellé des indications, contre indications, effets indésirables et les précautions d'emploi, il faut environ 12 ans entre le début de la recherche sur un médicament et l'obtention de l'AMM. Lorsqu'un laboratoire obtient une AMM, il dispose d'une propriété d'exploitation d'une durée de 10 ans, passé ce délai, le médicament tombe dans le domaine public [33].

I-4.4.4 Les bonnes pratiques de fabrication (BPF) :

Les bonnes pratiques de fabrication des médicaments constituent un des éléments de l'assurance de la qualité qui garantit que les produits sont fabriqués et contrôlés de façon cohérente et selon les normes de qualité adaptées à leur emploi.

Les bonnes pratiques de fabrication s'appliquent à la fois à la production et au contrôle de la qualité [32].

I-4.4.5 Contrôle qualité :

Le contrôle de la qualité fait partie des bonnes pratiques de fabrication ; il concerne l'échantillonnage, les spécifications, le contrôle, ainsi que les procédures d'organisation, de documentation et de libération qui garantissent que les analyses nécessaires et appropriées ont réellement été effectuées et que les matières premières, les articles de conditionnement et les

produits ne sont pas libérés pour l'utilisation, la vente ou l'approvisionnement sans que leur qualité n'ait été jugée satisfaisante [32].

I-4.5 Le laboratoire contrôle qualité :

Le laboratoire de contrôle s'occupe de l'analyse de toutes les matières premières, des médicaments ainsi que la vérification de la qualité du nettoyage du matériel, et ce en prenant un échantillon de chaque étape de fabrication ainsi que de l'eau de rinçage qui sera analysée.

Le laboratoire de contrôle qualité a une grande importance dans une telle entreprise car il veille à la conformité de ses produits dans le but de préserver la santé du patient.

Le contrôle qualité des produits se fait par l'identification des principes actifs et excipients. Afin de réaliser cette tâche, la préparation de plusieurs solutions est nécessaire. Nous citerons comme exemple ci-dessous les solutions préparées pour le contrôle qualité du produit HEPTAGYL.



Figure I-7 : Sirop HEPTAGYL

- **Dosage du chlorhydrate de syproheptadine**

- **Solution essai :**

Dans une ampoule à décanter de 125mL sont mélangés, 5mL de sirop avec 20 mL de bicarbonate de sodium. La phase organique est extraite deux fois avec 25mL d'isooctane.

Les phases organiques sont réunies puis extraites à nouveau par trois fois avec de l'acide chlorhydrique 0,1 N.

- **Solution témoin :**

Dans une fiole de 250mL, une prise d'essai de 0,1g de chlorhydrate de cyproheptadine est dissoute dans 25mL d'éthanol que l'on complète à 250mL avec une solution d'acide chlorhydrique 0.1N.

Une dilution de 5mL de cette solution dans 95mL d'acide chlorhydrique 0.1N est opérée.

• **Identification des excipients dans le sirop :**

❖ **Acide sorbique :** par CCM

- **Solution essai :**

Dans une ampoule à décanter, 10mL de sirop et 10mL de chloroforme sont agités puis laissés décanter pour extraire la phase chloroformique.

La phase aqueuse est acidifiée avec quelques mL d'acide chlorhydrique 1N auxquels sont ajoutés quelques mL de chloroforme. Après agitation, décantation puis extraction, la phase chloroformique est récupérée.

- **Solution témoin :**

Préparer une solution d'acide ascorbique à 1% dans du chloroforme.

- **Solvant de migration :**

90mL de chloroforme + 10mL d'acide acétique.

❖ **Sucre blanc :** Réaction de coloration.

Dans un tube à essai, mettre 0,2mL de la solution aqueuse et rajouter 5mL de résorcinol.

Les protocoles d'analyses utilisés sont issus des pharmacopées européenne et américaine, qui seront suivis pour le contrôle qualité des produits après validation du procédé de la part des personnes qualifiées.

CHAPITRE II :
MATÉRIELS &
MÉTHODES

II-1 Constitution des rejets :

Pour la réalisation de ce travail, une série de huit rejets différents issus du contrôle qualité de huit antibiotiques ont été caractérisées dans le but de sélectionner le traitement le plus adéquat et de faire des essais sur deux de ces rejets.

Afin de réaliser cette caractérisation, un passage au niveau du laboratoire de l'entreprise a été nécessaire pour récolter toutes les informations relatives à ces derniers.

A la suite de ce passage, la liste des constituants de ces rejets a pu être établie. Pour chaque médicament, le rejet contient l'échantillon devant être analysé et mélangé avec les différents réactifs utilisés lors de l'analyse pour l'identification des divers principes actifs et excipients.

La liste descriptive de ces rejets est présentée en annexe I.

II-2 Caractérisation :

II-2.1 Potentiel Hydrogène :

La mesure du pH a été effectuée par l'utilisation d'un pH-mètre de marque HANNA instruments pH 211 Microprocessor pH Meter.

II-2.2 Demande chimique en oxygène :

La procédure normalisée dans les Standard Methods [34] fait appel à une oxydation à chaud par le bichromate de potassium. Du sulfate d'argent (Ag_2SO_4) est ajouté comme catalyseur [5]. La consommation d'oxygène lors de la réaction d'oxydation provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de bichromate de potassium réduite et se mesure en équivalent d'oxygène [35].

Les réactifs utilisés lors de cette analyse sont :

- Acide sulfurique, H_2SO_4 ;
- Bichromate de potassium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$;
- Sulfate mercurique, HgSO_4 ;
- Sulfate d'argent, Ag_2SO_4 ;
- Biphthalate de potassium, $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$;

Le matériel utilisé lors de cette mesure est le suivant :

- Spectrophotomètre: UV mini 1240 – SHIMADZU ;
- DCO-mètre : CR 2200 – WTW ;
- Balance : ALS 220-4N – KER ;
- Agitateur : Agitateur Magnétique Chauffant 94361 ;

Nous devons au préalable préparer les solutions nécessaires qui sont le réactif acide et la solution de digestion de la façon suivante :

- *Solution de digestion:*

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

- *Le réactif acide :*

Verser 23,4 g de Ag_2SO_4 dans une bouteille de 4,25 kg de H_2SO_4 (2,5 L). Laisser reposer 1 à 2 jours afin que le Ag_2SO_4 soit complètement dissous.

- *Solution étalon de 10 000 mg/L O_2 :*

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

Dissoudre 2,125 g de biphthalate de potassium dans environ 200mL d'eau et compléter à 250mL avec de l'eau.

Cette solution se conserve 2 ans à environ 4 °C.

La courbe d'étalonnage sera établie à l'aide de cette solution.

L'ensemble des solutions peuvent être préparées dans des volumes moindres, tout en respectant les rapports entre les différents réactifs.

- *Protocole d'analyse :*

On prélève à l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon qu'on introduit dans un tube, on y ajoute ensuite 1,5mL de la solution de digestion puis 3,5mL du réactif acide. Après agitation, les échantillons sont placés dans le DCO-mètre à 150°C pendant 2 heures.

Enfin, on laisse refroidir à température ambiante et on mesure la DO à une longueur d'onde de 600 nm.



Figure II-1 : DCO-mètre.

II-2.3 Demande biologique en oxygène :

Le principe de la mesure de la DBO_5 repose sur la quantification de l'oxygène consommé après incubation d'un échantillon durant 5 jours.

Cette mesure a été réalisée par la méthode respirométrique. Le principe étant de mesurer la consommation en oxygène en suivant la différence de pression qu'enregistre le manomètre à mercure relié aux bouteilles contenant l'échantillon à analyser. Cette augmentation du niveau du mercure est causée par la diminution en pression d'oxygène dans la phase gazeuse à l'intérieur de la bouteille due à la consommation qui s'est produite durant la période d'incubation.

L'échantillon à analyser doit être mis sous agitation, à l'obscurité et à une température de 20°C .

Le DBO-mètre BSB Controller Model 620 T (WTW), fournit les conditions nécessaires pour le bon déroulement de l'analyse.



Figure II-2 : DBO-mètre.

Cette technique possédant une certaine limite d'application, les échantillons doivent être dilués si on suppose une forte DBO, le taux de dilution se fait selon le rapport suivant :

$$\text{Taux de dilution} = \frac{\text{DCO}}{8} .$$

Les rejets devant être analysés ne contenant pas de micro-organismes en raison de leur toxicité, doivent, en plus de la dilution, êtreensemencés par une eau d'égout. L'eau d'ensemencement utilisé est une eau prélevée au niveau de Oued El Harrach.

Le pH de l'échantillon à analyser devra être neutralisé par une solution de NaOH ou H₂SO₄. Une fois prêt, un certain volume sera introduit dans les bouteilles du DBO mètre, pour cela on se réfère au tableau présent sur l'appareil. On rajoutera aussi quelques pastilles de KOH ou NaOH qu'on placera dans les opercules pour capter le CO₂ formé.

A la fin de l'incubation, la différence de pression lue sur le manomètre sera multipliée par le facteur présent dans le tableau, selon le volume introduit, pour déterminer ou quantifier la DBO₅ de l'échantillon.

Tableau II-1 : Facteur de multiplication pour DBO correspondant au volume de l'échantillon.

Charge théorique	Volume de l'échantillon	Facteur de multiplication
0-40	432 ml	1
0-80	365 ml	2
0-200	250 ml	5
0-400	164 ml	10
0-800	997 ml	20
0-2000	43,5 ml	50
0-4000	22,7 ml	100

II-2.4 Dénombrement bactérien :

Pour évaluer le taux de micro-organismes présent dans ces rejets, un dénombrement de la flore totale a été effectué.

Cette analyse s'est faite par ensemencement en boîte Pétri sur la gélose nutritive.

Le protocole peut être décrit comme suit :

On utilise deux boîtes Pétri dans lesquelles on introduit aseptiquement exactement 1mL de l'échantillon par boîte. La gélose liquéfiée (maintenue à environ 45°) est ensuite coulée (environ 15 mL par boîte). Avant solidification de la gélose, les boîtes sont tournées de gauche à droite et de bas en haut, décrivant un mouvement en « 8 » pour permettre un bon mélange de l'échantillon avec le milieu de culture. Après refroidissement, les boîtes sont retournées, couvercle en bas (pour éviter la condensation de l'eau à la surface), et mises en incubation à 30°C pendant 48 h [36].

Les pipettes utilisées sont stérilisées à 180°C pendant 30 mn.

L'ensemencement est effectué en milieu stérile, dans la zone de sécurité du bec Bunsen.

L'incubation se fait dans l'étuve de marque MEMMERT.

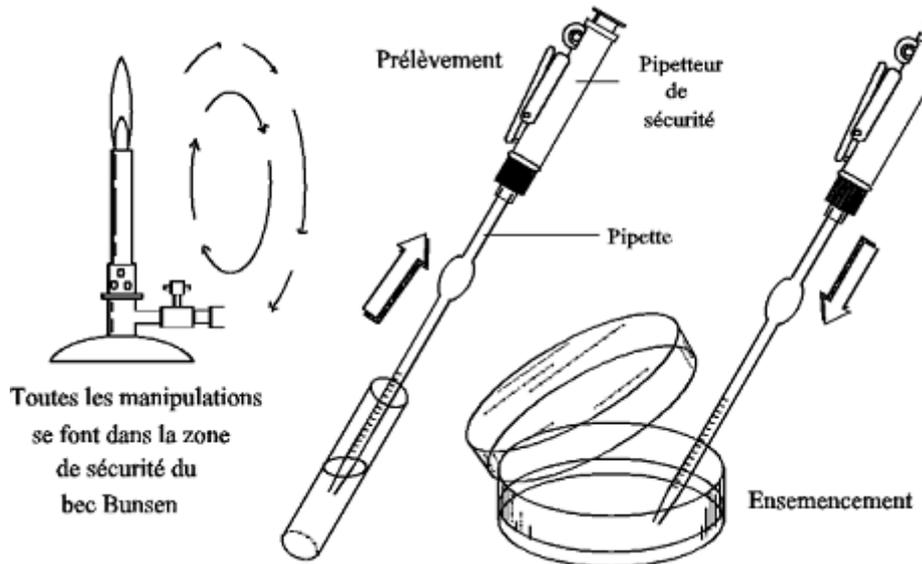


Figure II-3 : Ensemencement sur boîte de Pétri.

II-2.5 Oxygène dissous :

Cette mesure est effectuée en utilisant un oxymètre. La sonde est directement introduite dans l'échantillon et on obtient le taux d'oxygène dissous affiché sur l'écran de l'appareil de mesure.

L'oxymètre utilisé est un oxymètre portable de marque WTW Multi 340 i.

II-2.6 Dosage des nutriments :

II-2.6.1 Dosage de l'azote ammoniacal :

Selon la norme ISO 7150/1-1984, le dosage se fait par mesure spectrométrique à 655nm du composé bleu formé par réaction de l'ammonium avec les ions salicylate et hypochlorite en présence de nitroprussiate de sodium comme catalyseur.

Les réactifs utilisés sont le réactif coloré et le dichloroisocyanurate de sodium qui sont préparés de la façon suivante :

- **Dichloroisocyanurate :**

On fait dissoudre 3,2g d'hydroxyde de sodium (NaOH) dans 50mL d'eau distillée. Après refroidissement, on ajoute 0,2g de dichloroisocyanurate de sodium. Dissoudre le solide et transférer quantitativement la solution dans une fiole jaugée de 100mL. La solution doit être conservée dans un récipient en verre brun.

- **Réactif coloré :**

Dissoudre 13g de salicylate de sodium ($C_3H_6O_3Na$), 13g de tricitrate de sodium ($C_6H_5O_7Na_3, 2H_2O$) dans 100mL d'eau distillée. Cette solution peut rester stable pendant 2 semaines dans un récipient à verre brun.

L'analyse s'effectue selon le mode opératoire suivant :

Prendre 40mL de l'échantillon dans une fiole de 50mL, ajouter 4mL de la solution de salicylate et mélanger. Le pH de la solution doit être de 12,6 , puis ajouter 4mL du réactif coloré, compléter la fiole jusqu'à la jauge.

Garder la fiole dans un bain-marie à 20°C pendant une heure ensuite mesurer avec le spectrophotomètre.

II-2.6.2 Dosage du phosphore :

Selon la norme NF EN 1189, le dosage se base sur le principe suivant :

Les ions orthophosphates en solution acide et en présence d'ions molybdate et antimoine forment un complexe d'antimonyl-phosphomolybdate qui, après réduction par l'acide ascorbique, donne un complexe de molybdène fortement coloré en bleu. Le développement de la coloration est accéléré par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double de potassium et d'antimoine. La mesure de l'absorbance de ce complexe se fait à 880nm et permet de déterminer la concentration en orthophosphates de l'échantillon.

Les réactifs nécessaires pour cette mesure sont préparés de la manière suivante :

- Réactif combiné :
 - Solution acide sulfurique 15% en volume,
 - Solution de molybdate d'ammonium 4%,
 - Solution tartrate double d'antimoine et de potassium 2,8%,
 - Eau distillée,
- Solution d'acide ascorbique à 2%.

L'analyse s'effectue selon le mode opératoire suivant :

On introduit, à l'aide d'une pipette, le volume de prise d'essai choisi (Tableau II-2) dans une fiole jaugée de 50mL et dilué à environ 40mL avec de l'eau distillée. Rajouter ensuite 1mL de l'acide ascorbique et 2mL du réactif combiné. L'absorbance sera mesurée après 10 à 30mn à 880nm.

Tableau II-2 : Volume de prise d'essai en fonction de la concentration en orthophosphates attendue.

Concentration en orthophosphates en mg de P.L ⁻¹	Volume de la prise d'essai en mL	Épaisseur de la cuve optique en mm
0,0 à 0,8	40,0	10
0,0 à 1,6	20,0	10
0,0 à 3,2	10,0	10
0,0 à 6,4	5,0	10
0,0 à 0,2	40,0	40 ou 50

II-3 Traitement des rejets du laboratoire de contrôle :

II-3.1 Traitement biologique :

Le rejet est traité dans un réacteur de 1 litre (erlen), agité à l'aide d'un barreau magnétique. La réaction est maintenue à la température ambiante.

On effectue un suivi de l'azote ammoniacal, du phosphore et de la biomasse.

Le matériel utilisé pour ce suivi :

- Bain marie : Memmert ;

- Agitateur : Agitateur Magnétique Chauffant 94361 ;
- Spectrophotomètre : UV mini 1240 – SHIMADZU ;
- Etuve : Memmert ;

II-3.2 Traitement par oxydation avancée :

Un litre de la solution à traiter est mis dans un erlen couvert de papier aluminium afin de l'abriter de la lumière et une agitation à 250 tr/mn lui sera appliquée pendant un temps déterminé. Ensuite, on ajoute en même temps le réactif (H_2O_2 30%, $d=1,11$) et le catalyseur ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) à l'instant $t=0$.

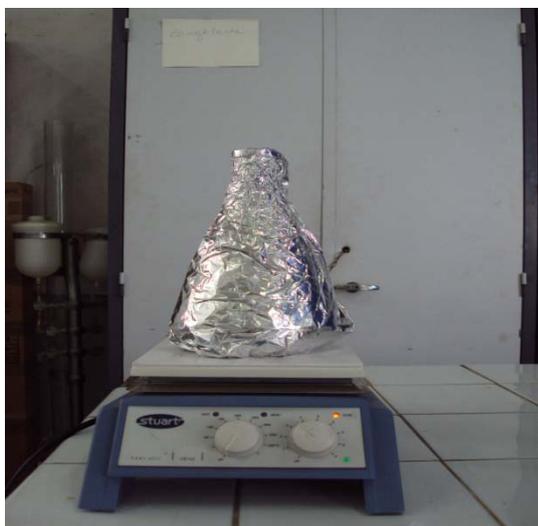


Figure II-4 : Dispositif pour la réaction Fenton.

Le paramètre de suivi étant la DCO, le protocole de mesure étant le même que celui décrit précédemment.

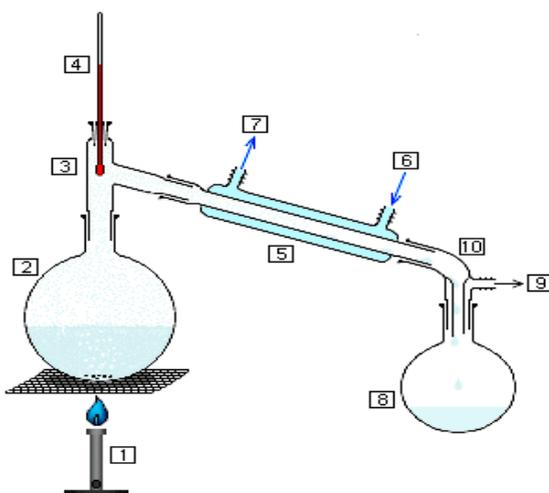
Le matériel utilisé pour cette expérience :

- pH mètre : HANNA instruments pH 211 Microprocessor pH Meter.
- Agitateurs : Agitateur Magnétique chauffant 94361.
- Spectrophotomètre : UV mini 1240 – SHIMADZU.
- DCO-mètre : CR 2200 – WTW.

II-4 Distillation :

II-4.1 Protocole de distillation :

L'installation requise pour cette expérience est simple, il suffit d'avoir une source de chaleur et la verrerie requise (ballon, réfrigérant...), aucun réactif n'est nécessaire pour le bon déroulement de cette opération.



1. Source de chaleur.
2. Ballon à distiller.
3. Tête de distillation.
4. Thermomètre.
5. Réfrigérant à eau.
6. Entrée d'eau de refroidissement.
7. Sortie d'eau de refroidissement.
8. Ballon de réception des gouttes de distillat.
9. Vers une pompe à vide.
10. Adaptateur pour la pompe à vide.

Figure II-5 : Dispositif de distillation .

L'intérêt de l'opération de distillation est de séparer les différents espèces chimiques constituant un mélange en se servant de leur point d'ébullition.

Le mélange à distiller est placé dans un ballon et mis sous chauffage, lorsqu'on arrive à ébullition des vapeurs commencent à se former et montent dans la colonne à distiller. Une fois à l'intérieur de cette colonne, les espèces les plus volatiles se retrouvent en haut de la colonne, les autres se condensent et retombent. Cette espèce restante va migrer vers le réfrigérant où elle sera condensée. Ainsi, on pourra la récupérer..

Les différentes espèces ayant des points d'ébullition différents, le suivi de la température permet d'avoir une idée sur l'espèce récupérée ainsi que d'estimer le moment où la distillation de cette espèce ne se fait plus et qu'on passe à la distillation d'un autre élément.

L'essai se fera sur 1 litre de LAVIDA qui est constitué essentiellement de Méthanol, le but étant de récupérer la plus grande quantité possible.

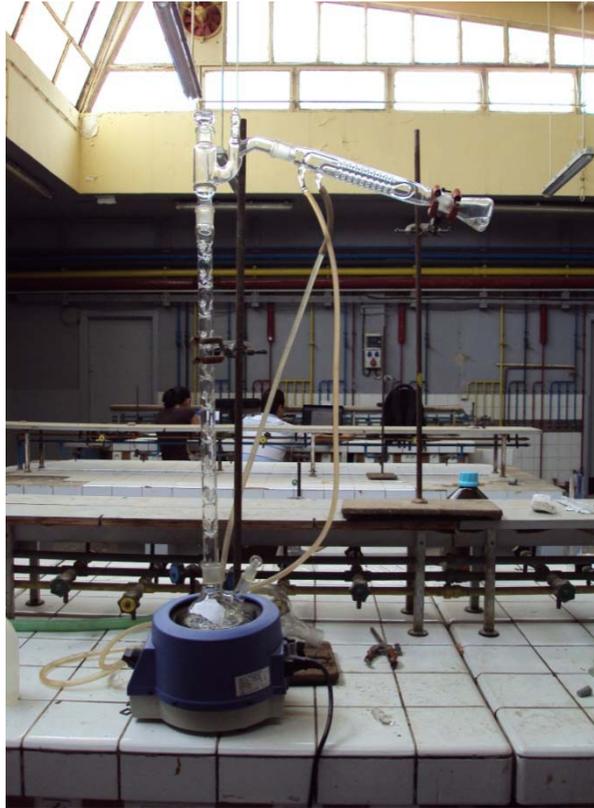


Figure II-6 : Dispositif de distillation expérimental.

II-4.2 Caractérisation :

Pour estimer la qualité du distillat obtenu et du résidu restant, une caractérisation doit être faite.

- **Densité :**

Pour cette mesure, on se muni d'un pycnomètre qu'on pèse sec (M_p), puis contenant de l'eau (M_e) et enfin contenant l'échantillon (M_e).

La valeur de la densité s'obtient par la relation suivante :

$$\text{Densité} = \frac{M_d - M_p}{M_e - M_p}$$

- **Conductivité :**

La mesure de la conductivité se fait directement à l'aide d'un conductimètre de marque HANNA instruments EC 214

- **pH :**

La mesure du pH s'effectue comme précédemment à l'aide d'un pH-mètre de marque HANNA instruments pH 211 Microprocessor pH Meter.

- **DCO :**

La procédure d'analyse est la même que celle utilisée précédemment.

CHAPITRE III :
RÉSULTATS ET
INTERPRÉTATIONS

III-1 Caractérisation :

La caractérisation de l'ensemble des rejets est une opération impérative qui permet d'avoir de plus amples informations sur les types de rejet et par conséquent permettra une meilleure gestion de ces résidus et le choix de traitements appropriés.

Les résultats de cette opération sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau III-1 : Caractéristiques des rejets.

Rejet	pH	DCO (g/L de O ₂)	DBO ₅ (mg/L de O ₂)	Oxygène dissous (mg/L de O ₂)
CLOPRAMID	1,90	566,67	566,67	5,89
HEPTAGYL	6,26	30	8164,46	4,93
HFM	9,84	55	4137,93	5,34
LAVIDA	4,23	80	7929,51	7,84
METROGYL	3,15*	1060	4124,9	4,47
MYCOCIDE	7,20	1080	8099,2	7,38
NEUROLAL	12,61	1000	7929,51	8,78
SULAMINE	6,26	303,33	8196,15	3,16

* pH représente celui de l'échantillon dilué à 1/10

Les résultats d'analyses mettent en évidence que les résidus du laboratoire pharmaceutique sont de nature très variées passant de milieux très acides à des milieux plus basiques, et possédant une forte charge polluante en référence à leur demande chimique en oxygène DCO. Les grands écarts observés entre les demandes, chimique DCO et biologique DBO mettent en évidence que ces rejets contiennent très peu de matière organique dégradable et de micro-organismes.

Un dénombrement de la flore totale sur ces rejets a montré qu'aucun micro-organisme n'y est présent. L'absence de flore bactérienne, en particulier dans le cas des résidus du contrôle de l'**Heptagyl**, du **HFM** ou du **Sulamine** (référence au pH et la teneur en oxygène) est due au caractère inhibiteur, réfractaire et probablement toxique de ces rejets.

Les valeurs de la DCO de ces résidus étant largement supérieures à la norme (120 mg/ L selon le décret exécutif n° 06-141 du 20 Rabie El Aouel 1427 correspondant au

19 avril 2006 définissant les valeurs limites des rejets d'effluents liquides industriels), ces derniers doivent être impérativement traités avant leur rejet dans le milieu naturel [3].

Un simple calcul du rapport DBO/DCO permettra de faire un choix de traitement sur lesquels les essais porteront.

Tableau III-2 : Les rapports DBO/DCO.

Rejet	Rapport DBO / DCO
CLOPRAMID	0,014
HEPTAGYL	0,270
HFM	0,075
LAVIDA	0,100
METROGYL	0,004
MYCOCIDE	0,075
NEUROLAL	0,079
SULAMINE	0,027

Dans tous les cas, le rapport DBO/DCO est inférieur à 0,3 et par conséquent, seuls des traitements physico-chimiques (incinération, oxydation) peuvent être envisagés.

Nous nous intéresserons particulièrement aux résidus de plus faible DCO et possédant le plus grand rapport DBO/DCO, en ramenant la pollution à une valeur inférieure à 200mg/L, pouvant subir un traitement d'oxydation (Figure III-1) suivi d'un traitement biologique.

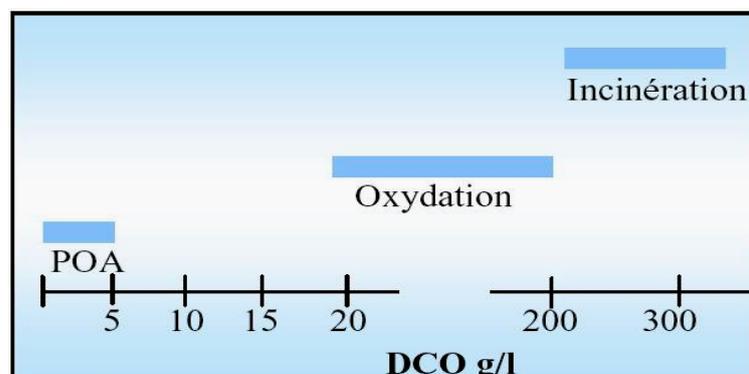


Figure III-1 : Désignation des technologies de traitement des eaux usées selon leurs teneurs en DCO [10].

Les deux rejets choisis pour cette étude sont : « **LAVIDA** » et « **HEPTAGYL** ».

III-2 Traitement des rejets LAVIDA et HEPTAGYL :**III-2.1 Traitement biologique du LAVIDA :**

Après avoir constaté que les rejets ne contenaient aucune espèce vivante, on s'est interrogé sur l'influence de ces derniers sur la croissance et l'évolution des micro-organismes présents dans le milieu naturel et sur la possibilité de traiter biologiquement ces rejets après dilution en stimulant la biomasse introduite (biostimulation et ensemencement).

Pour cela on a pris un échantillon « LAVIDA » dilué à un tiers que nous avons ensemencé avec de l'eau de Oued El Harrach et que nous avons enrichi en nutriments suivant le rapport molaire C/N/P de 100/10/1. La solution de LAVIDA est alors agitée deux semaines durant lesquelles des prélèvements sont effectués pour le suivi de l'azote et du phosphore.

En parallèle, un dénombrement a été effectué tout les 3 jours, environ, pour suivre la croissance bactérienne dans le milieu.

Les résultats de mesure de l'azote ammoniacal et du phosphore sont présentés dans le tableau III-3 et la figure III-2.

Tableau III-3 : Evolution des teneurs en azote ammoniacal et en phosphore dans le cas du traitement biologique du LAVIDA dilué à 33%

Jours	0	1	2	3	5	7	9	11	14	16
NH₄⁺ (mg/L)	10	9,95	9,87	9,80	9,70	9,66	9,54	9,47	9,40	9,38
P (mg/L)	1	1	0,98	0,98	0,96	0,95	0,93	0,92	0,90	0,88

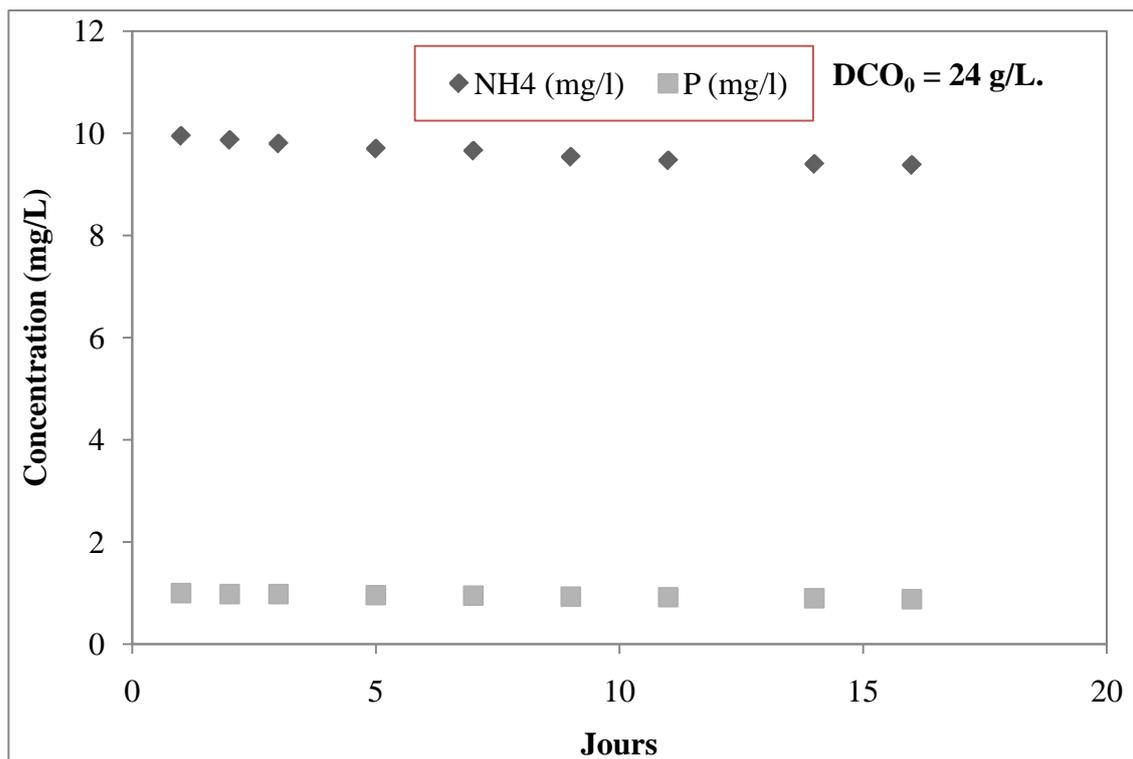


Figure III-2 : Consommation en Phosphore et en Azote ammoniacal.

Il ressort des résultats de mesure durant une période de 16 jours que les teneurs en azote ammoniacal et en phosphore restent pratiquement constantes. Cela est certainement dû à la forte charge polluante du rejet qui a inhibé le développement des micro-organismes. On peut donc conclure que la dilution effectuée, la stimulation (C/N/P=100/10/1) et la bioaugmentation n'étaient pas suffisantes pour permettre la croissance microbienne et l'oxydation des différents composants du LAVIDA.

Pour s'assurer de la véracité de cette théorie, un contrôle de la croissance de la flore microbienne a été effectué et cela tout simplement en effectuant des dénombrements à différents moments durant la période de traitement. Les résultats de mesure de la biomasse sont les consignés dans le tableau III-4.

Tableau III-4 : Evolution de la flore microbienne dans le cas du traitement biologique du LAVIDA dilué à 33%

Temps (Jours)	1	5	11	16
Biomasse (UFC/mL)	2.10^{10}	4.10^5	2547	846

Les résultats du dénombrement montrent que la théorie énoncée précédemment est tout à fait justifiée et que le rejet dans le milieu récepteur ou un traitement biologique du LAVIDA ne pourraient être envisagés qu'à des taux de dilution beaucoup plus importants (>>33%) pour limiter son effet inhibiteur sur la flore microbienne. Cette option ne peut être considérée qu'en l'absence d'autres alternatives d'élimination de ces résidus de laboratoires.

III-2.2 Réaction Fenton :

Dans le cas de l'HEPTAGYL et du LAVIDA, nous avons opté pour des traitements d'oxydation en utilisant le procédé Fenton. Les POA ayant une limite de traitement pour la DCO d'environ 5g/L de O₂, les rejets seront dilués avant application du traitement.

Les essais sont conduits à l'abri de la lumière pour éviter toute réaction de photolyse. Le milieu est homogénéisé par agitation et est maintenu à température constante égale à la température ambiante (20-25°C) durant toute l'opération de traitement.

La production de radicaux libres OH* par addition de sulfate ferreux au peroxyde d'oxygène se faisant en milieu acide, le pH a été maintenu constant compris entre 2,80 et 3,07. Le rejet LAVIDA a été dilué à 0,2% . Tandis que l'HEPTAGYL a été dilué à 0,5% ce qui signifie que les DCO respectives ont été ramenées à 185 mg/L de O₂ et 160 mg/L de O₂.

Une fois les dilutions prêtes, le pH a été ajusté à une valeur d'environ 3 à l'aide d'une solution de H₂SO₄ 98% ou de NaOH 2N et d'un pH-mètre.

III-2.2.1 Rapport H₂O₂/Fe²⁺ optimum :

Pour étudier l'influence des concentrations en peroxyde d'oxygène H₂O₂ et en sulfate ferreux Fe(SO)₄ sur la dégradation de l'HEPTAGYL et du LAVIDA, nous avons dans cette première étape fixé les rapports molaires H₂O₂/ Fe(SO)₄ et la teneur en sulfate ferreux (Tableau III-5) et suivi l'évolution de la DCO au cours du temps. Les résidus de laboratoire étudiés ont été dilués au préalable pour ramener la DCO initiale entre 160 et 180 mg/L d'oxygène.

Tableau III-5 : Rapport utilisés pour les réactions.

Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	[H ₂ O ₂] / Fe ²⁺]
0,5	2,5	5
	5	10
	10	20

- Oxydation du LAVIDA :

Les mesures de la DCO (Annexe V) durant la réaction d’oxydation du rejet LAVIDA par procédé Fenton pour différents rapports molaires H₂O₂/ Fe(SO)₄ ont été effectuées pendant 5 heures.

La figure suivante III-3 illustre les résultats de mesures de la DCO durant le temps de la réaction :

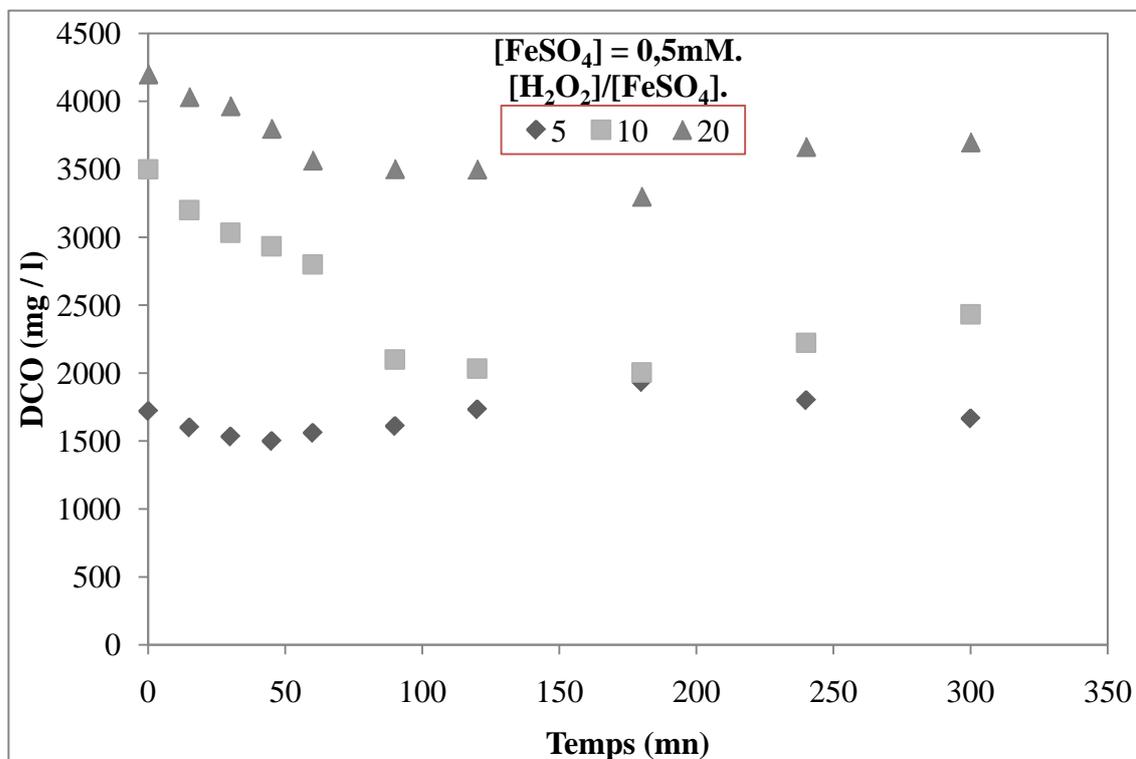


Figure III-3 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas du LAVIDA.

- Oxydation de l'HEPTAGYL :

La même expérience a été réalisée dans le cas de l'HEPTAGYL.

Les résultats de mesures de la DCO après analyse des échantillons prélevés, sont tabulés en annexe V et illustrés sur la figure III-4.

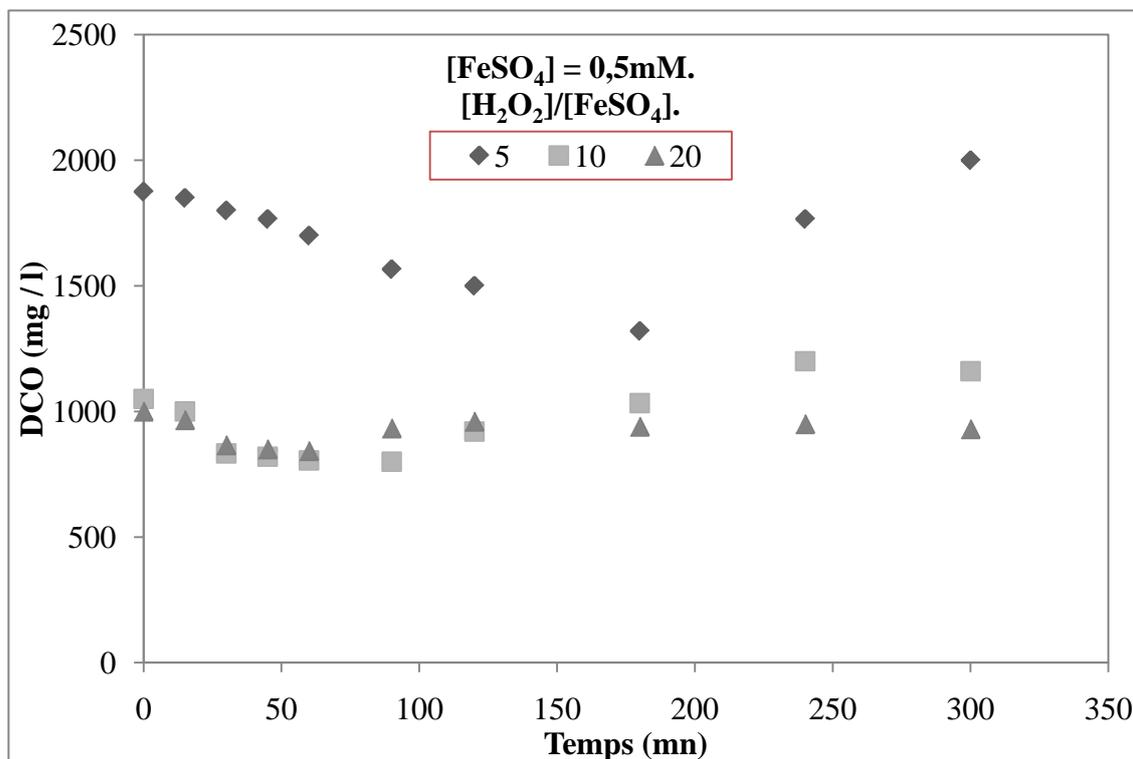


Figure III-4 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas de l'HEPTAGYL.

Il ressort des résultats obtenus que :

Durant les trois premières heures de l'oxydation, il y a, dans le cas des deux rejets, une nette diminution de la DCO qui ensuite se stabilise dans certains cas et dans d'autres augmente. Le même phénomène a été observé pour le traitement des lixiviats par **Kim et al.** [37]. En conséquence, l'oxydation ne s'effectue plus après une certaine période, ou alors elle génère des produits qui adsorbent à 600nm que seule une technique d'analyse plus élaborée (HPLC, CGMS) pourrait confirmer, et il ne serait pas intéressant de laisser l'expérience durer plus longtemps puisque le rendement n'en sera pas plus grand ;

La diminution de la DCO dans le cas de l' **HEPTAGYL** et du **LAVIDA** semble plus importante pour des rapports $H_2O_2/Fe(SO)_4$ respectifs de 5 et 10.

Pour avoir un meilleur aperçu sur le rendement optimum en la DCO lors des réactions d'oxydation, les figures III-5 et III-6 illustrent l'évolution du rabattement de la DCO pour les différents rapports $H_2O_2/Fe(SO)_4$.

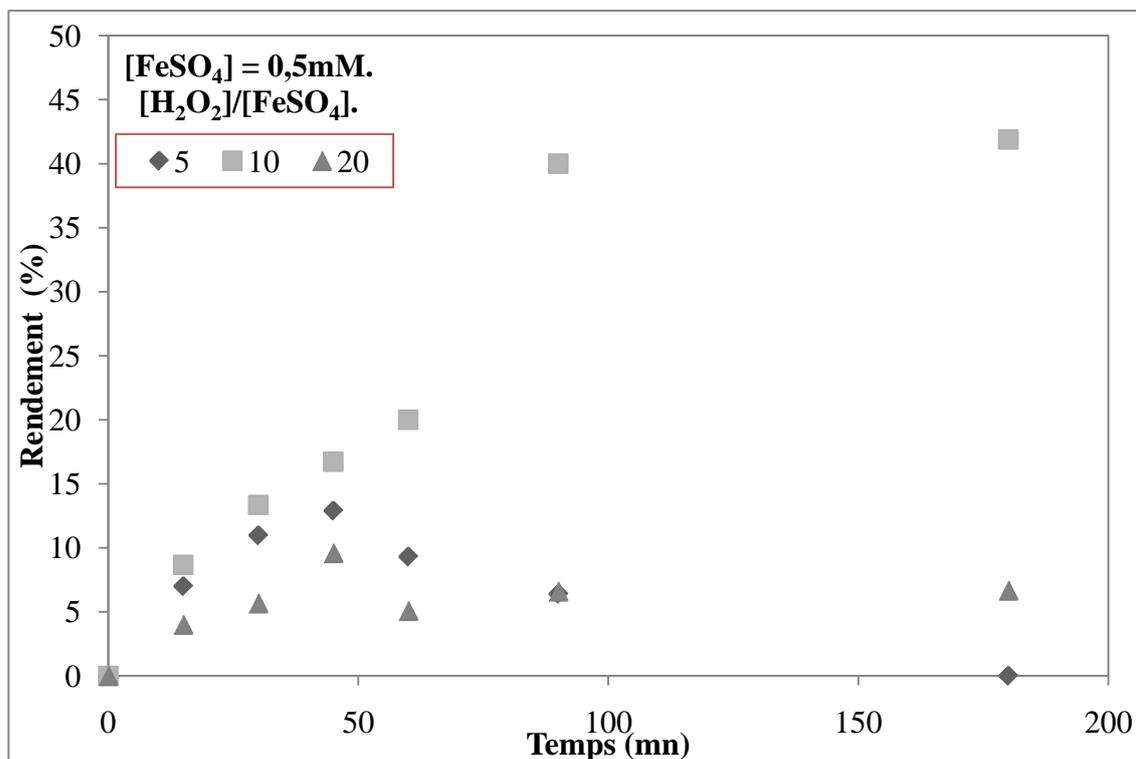


Figure III-5 : Rendement en DCO pour le rejet LAVIDA

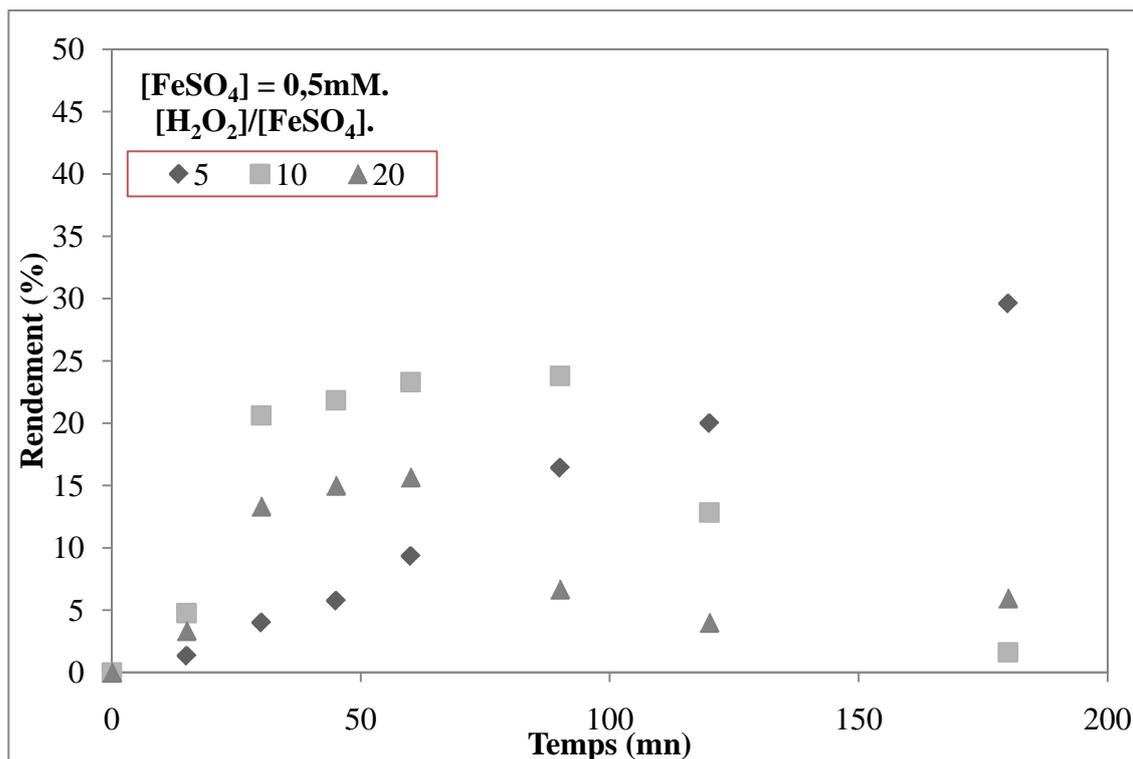


Figure III-6 : Rendement en DCO pour le rejet HEPTAGYL.

A partir de ces figures, nous constatons que pour le rejet **LAVIDA**, c'est en effet le rapport molaire $H_2O_2/Fe(SO)_4$ de 10 qui permet d'obtenir le meilleur rendement en DCO atteignant 40%. Dans le cas de l'**HEPTAGYL**, le rabattement optimum en DCO (28%) est obtenu pour un rapport de 5.

III-2.2.2 Influence de la teneur en Fer

Après détermination des rapport molaires $H_2O_2/Fe(SO)_4$ optimums pour chaque rejet étudié ; nous avons fait varier la teneur en sulfate ferreux et en peroxyde d'oxygène en maintenant le rapport $H_2O_2/Fe(SO)_4$ constant et suivi l'évolution de la DCO au cours du temps pendant 3 heures. Les résidus de laboratoire étudiés ont été dilués au préalable pour ramener la DCO initiale à une valeur inférieure à 200mg/L d'oxygène.

- Oxydation du LAVIDA :

Le suivi de l'oxydation de Lavida ($DCO_{t=0} = 180 \text{ mg/L}$) est réalisé à partir des mesures de DCO au cours du traitement pour un rapport H_2O_2/Fe^{2+} optimum de 10.

Les résultats de mesure de la DCO sont donnés en annexe V et présentés dans la figure III-7.

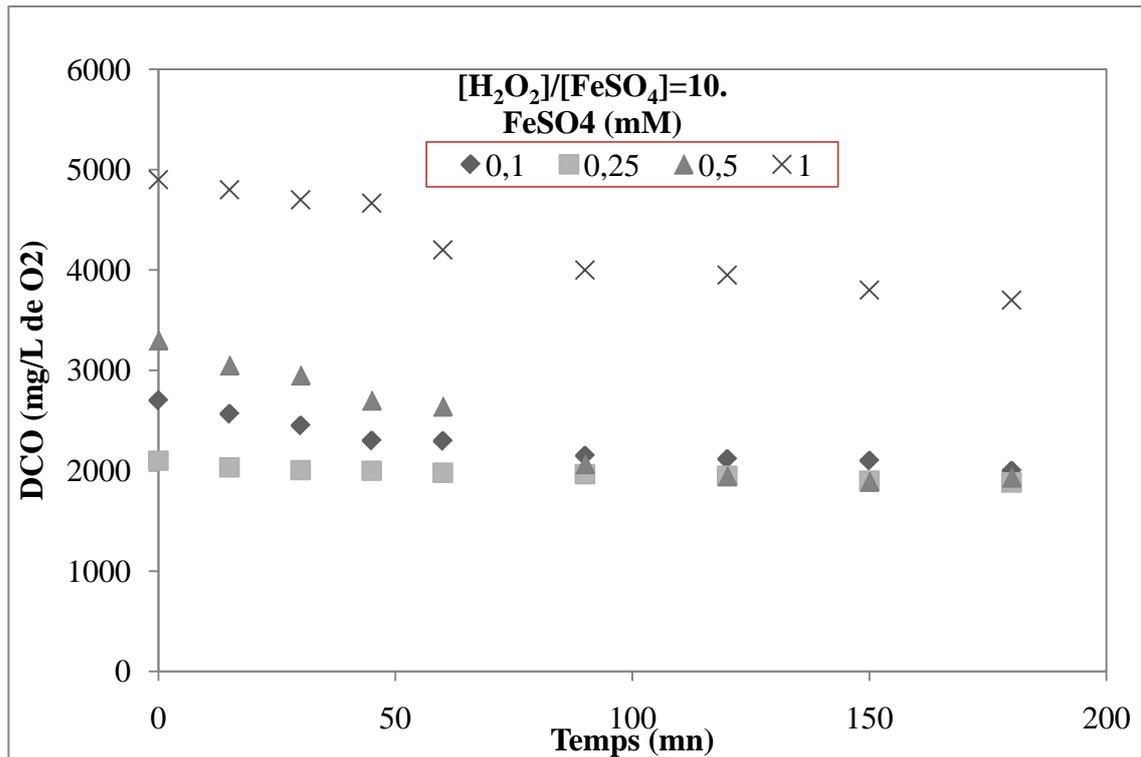


Figure III-7 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas du LAVIDA.

- Oxydation du HEPTAGYL :

Ce sont les mêmes essais que pour l'oxydation du LAVIDA à la différence que le rapport $H_2O_2 / Fe(SO)_4$ est fixé à 5.

Les résultats de mesures de la DCO sont donnés en annexe V et présentés dans la figure III-8.

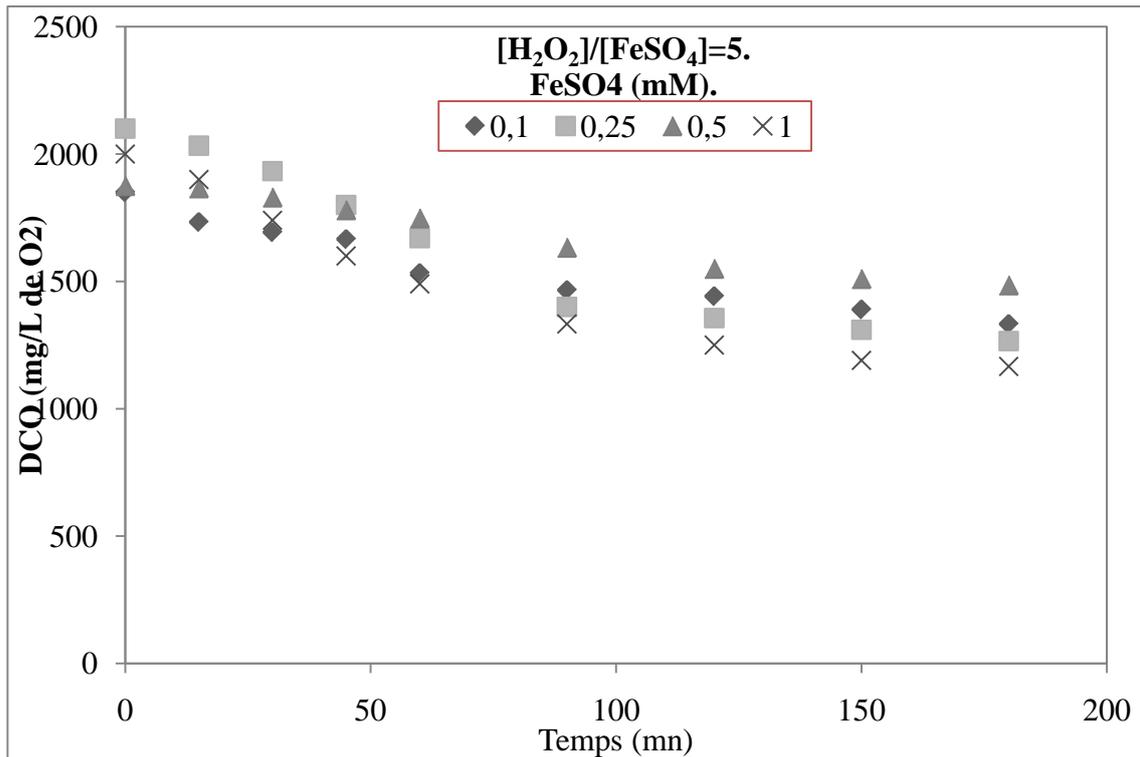


Figure III-8 : Evolution temporelle de la DCO dans le cas de l'HEPTAGYL.

Pour mieux illustrer les rendements obtenus à la suite de ces essais, les courbes de rendement sont tracées et présentées dans les figures III-9 et III-10.

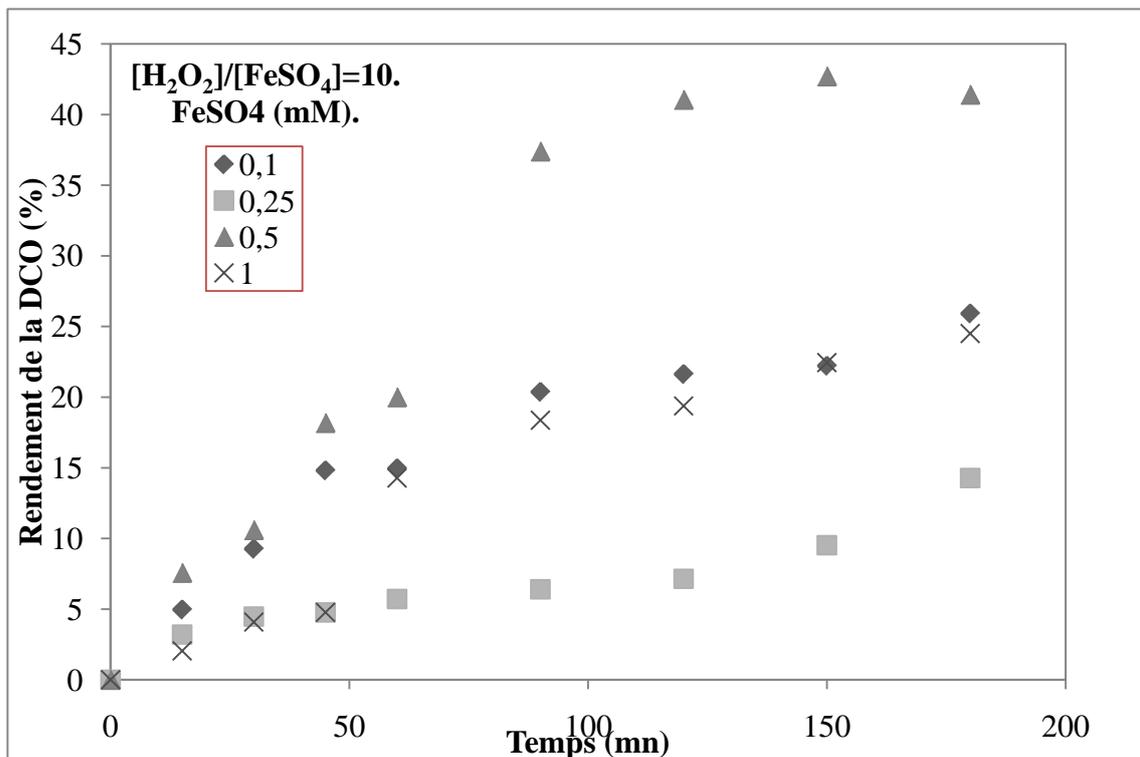


Figure III-9 : Rendement en DCO pour le rejet LAVIDA

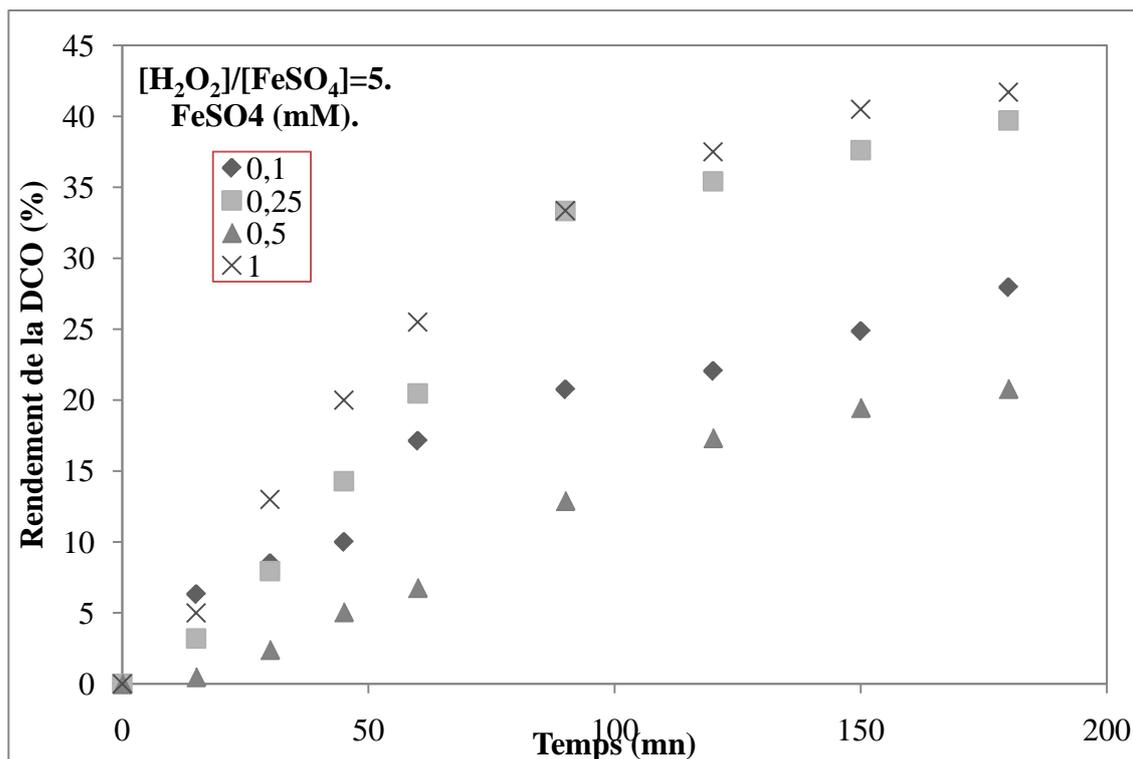


Figure III-10 : Rendement en DCO pour le rejet HEPTAGYL.

L'oxydation du LAVIDA pour un rapport $H_2O_2/FeSO_4$ de 10 semble donner de meilleurs résultats lorsque la teneur en fer est de 0,5mM. A l'inverse, l'oxydation de l'HEPTAGYL semble donner de meilleurs résultats pour des teneurs en fer de 0,25 et 1,00mM.

Dans le cas du rejet LAVIDA, un rabattement de 25% en DCO est atteint au bout de 3 heures de réactions, ce taux est obtenu pour des quantités de H_2O_2 de 1 et 10 mM respectivement correspondant à des quantités de Fe^{2+} de 0,1 et 1 mM.

Pour le rejet HEPTAGYL, le taux de rabattement est amélioré, il atteint 42% pour l'ajout de quantités d' H_2O_2 de 1,25 et 5mM correspondant à des quantités de Fe^{2+} de 0,25 et 1mM respectivement alors qu'il n'excède pas 30% pour 0,5mM de catalyseur.

III-2.2.3 Demande chimique en oxygène des réactifs Fenton :

A la lecture des résultats, on pourrait croire que ce procédé est efficace, et qu'il permet une diminution considérable de la DCO. Or les solutions traitées et diluées avant traitement (DCO initiale inférieure à 200 mg/L) enregistrent une nette augmentation de la DCO initiale après addition du sulfate ferreux et du peroxyde d'oxygène (1000 à 5000mg/L).

Aussi, nous avons déterminé expérimentalement les DCO des solutions diluées traitées en l'absence et en présence du produit Fenton afin de s'affranchir des erreurs de mesures. Après

confirmation des valeurs de DCO obtenues, on pourrait attribuer l'accroissement de la DCO soit à la présence d'ions ferreux qui absorbent à la même longueur d'onde que celle de la DCO ce qui interfère sur la lecture soit à la présence du peroxyde d'hydrogène, qui est une substance inorganique pouvant également interférer sur la lecture de la DCO.

L'augmentation de la DCO pourrait être également attribuée à d'autres éléments issus des réactions secondaires se produisant au cours de l'oxydation.

Dans ce cas une correction sur la valeur de la DCO devra être effectuée.

Pour avoir une idée de la correction à apporter, des essais ont été réalisés pour les mêmes rapports molaires $[H_2O_2]/[FeSO_4]$ en l'absence des solutions étudiées.

Dans une première étape nous nous situerons dans les mêmes conditions se rapportant à l'étude de l'influence du rapport $[H_2O_2]/[FeSO_4]$. Ensuite, nous nous intéresserons à l'influence du sulfate ferreux pour des rapports optimums $[H_2O_2]/[FeSO_4]$ interférant dans la mesure de la DCO.

- Interférences générées par le peroxyde d'hydrogène

Les résultats de mesure de la DCO de l'eau distillée contenant le peroxyde d'hydrogène et le sulfate ferreux pour différents rapports $[H_2O_2]/[FeSO_4]$ en maintenant la teneur en fer constante (0,5 mM) sont reportés dans le tableau III-6 et la figure III-6.

Tableau III-6 : Evolution de la DCO en fonction du rapport molaire

FeSO ₄ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	$[H_2O_2]_0/[Fe^{2+}]$	DCO (mg/ l de O ₂)
0,5	2,5	5	450
	5	10	800
	7,5	15	1166
	10	20	1500

Il ressort de la figure III-6 que plus le rapport $[H_2O_2]/[FeSO_4]$ et la quantité de H₂O₂ augmentent, plus la valeur de la DCO est élevée. La présence de 10mMol/L génère une DCO de 1500mg/L. Donc le peroxyde d'oxygène possède effectivement une influence sur la valeur de la DCO et notre deuxième hypothèse est par conséquent vérifiée.

Selon **Kang et al.** [38], le peroxyde d'hydrogène donne naissance à une coloration verte due aux ions Cr^{3+} formés lors de la réduction du bichromate de potassium et influe sur la lecture de DCO.



Dans notre cas, une correction sur la DCO basée sur le fait que l'augmentation de la quantité de peroxyde d'oxygène génère une augmentation de la DCO suivant la relation $\text{DCO} = 154 [\text{H}_2\text{O}_2]$ ne pourrait expliquer les différences des valeurs expérimentales initiales des DCO corrigées (Tableau III-7) dans le cas du LAVIDA et de l'HEPTAGYL.

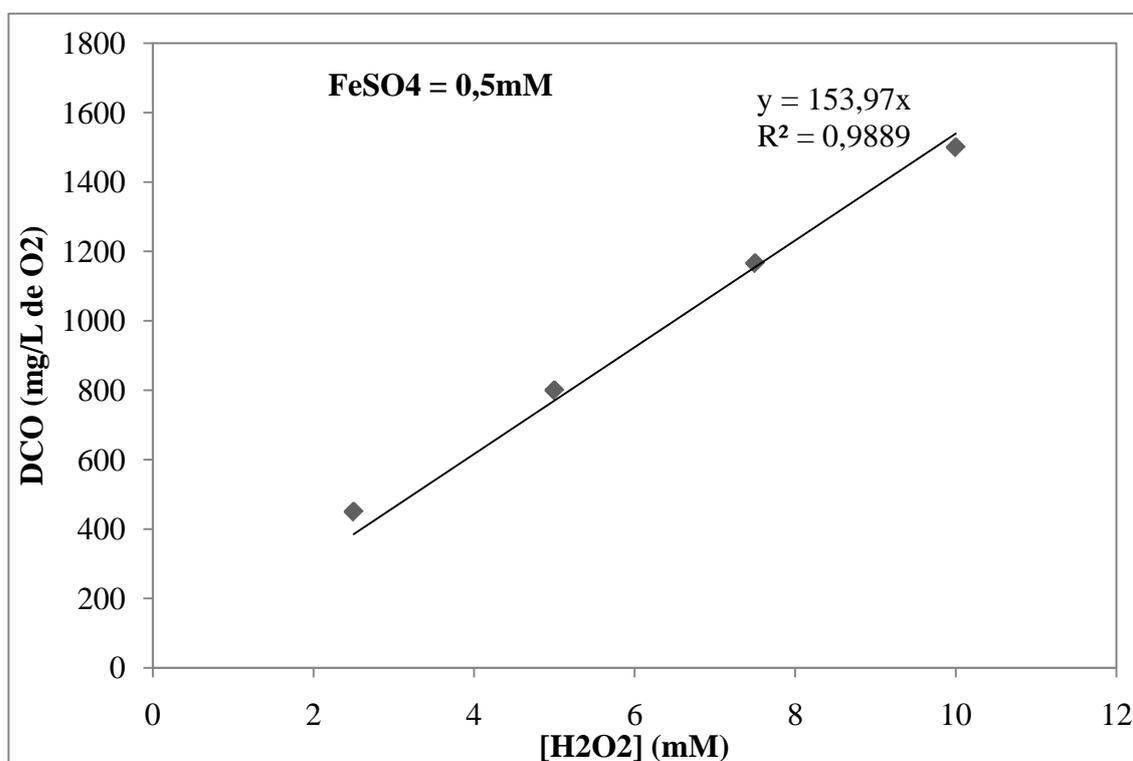


Figure III-11 : Evolution de la DCO en fonction du rapport molaire.

Tableau III-7 : Valeurs de DCO corrigées pour le LAVIDA et l'HEPTAGYL.

				DCO corrigée	
t = 0	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	LAVIDA	HEPTAGYL
	0	0	-	185	160
	0,5	2,5	5	1335	1490
		5	10	2730	280
10		20	2660	-540	

Par ailleurs, nous remarquons que la DCO augmente dans le cas du LAVIDA lorsque la teneur en H₂O₂ augmente tandis que dans le cas de l'HEPTAGYL elle diminue.

Il ressort clairement de la figure III-11 que plus la teneur en peroxyde augmente, plus la DCO augmente. Suivant une loi linéaire : $DCO = 154[H_2O_2]$.

En tenant compte de la DCO du peroxyde d'oxygène, nous remarquons que les valeurs corrigées à l'instant t=0 sont nettement différentes comparées à celles du LAVIDA et de l'HEPTAGYL en l'absence des Fenton (Tableau III-7).

Tableau III-8 : Evolution de la DCO pour des rapports molaires constants.

[Fe ²⁺] (mM)	[H ₂ O ₂] (mM)	[H ₂ O ₂]/[Fe ²⁺]	DCO (mg/l de O ₂)
0,1	0,5	5	40
0,25	1,25		165
0,5	2,5		335
0,75	3,75		560
1	5		740
0,1	1	10	120
0,25	2,5		240
0,5	5		600
0,75	7,5		940
1	10		1100

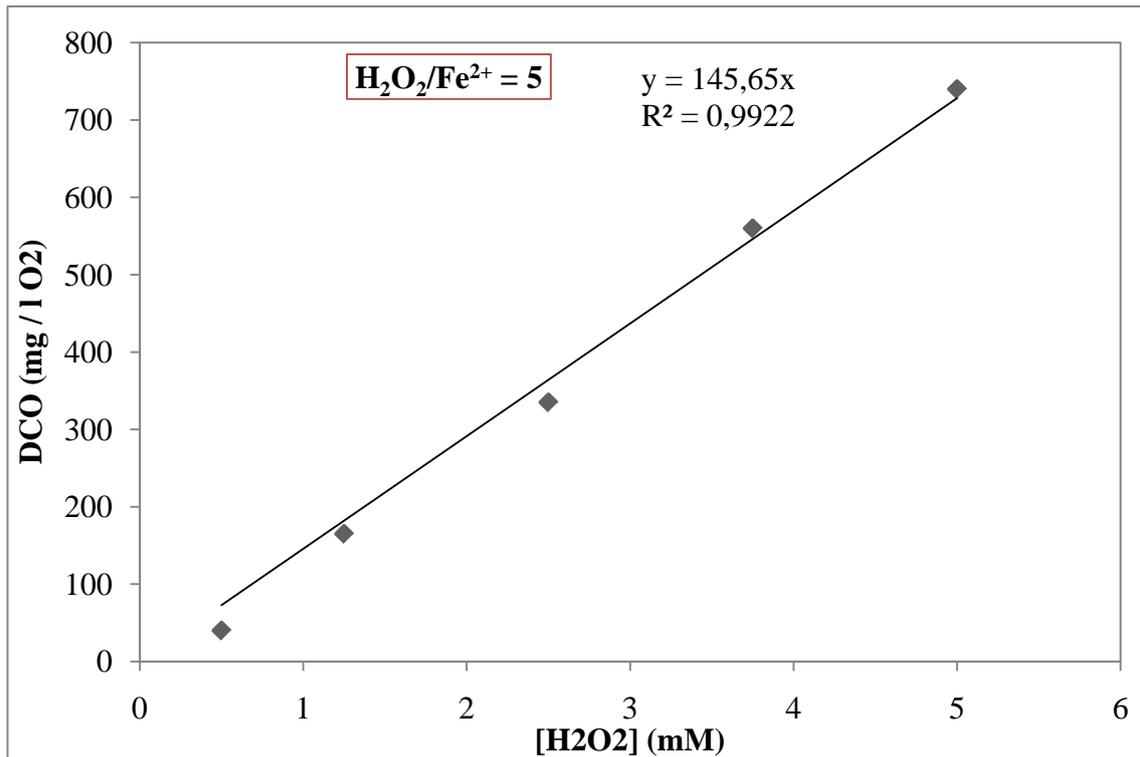


Figure III-12 : Influence des réactifs Fenton sur la DCO pour un rapport $H_2O_2/FeSO_4$ de 5.

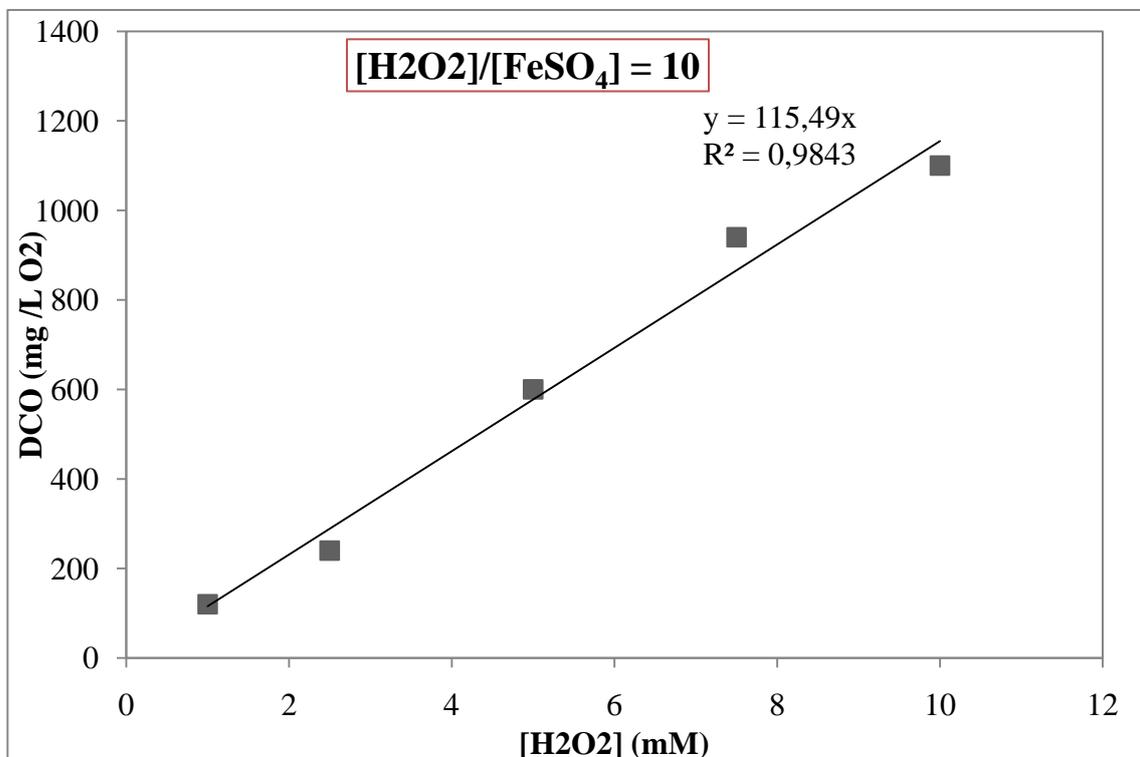


Figure III-13 : Influence des réactifs Fenton sur la DCO pour rapport $H_2O_2/FeSO_4$ de 10.

Il ressort de ces résultats, que plus la quantité de H₂O₂ augmente plus la valeur de la DCO mesurée est élevée. Toutefois, l'augmentation de la teneur en sulfate ferreux dans la solution accentue les interférences sur la lecture de la DCO.

De cette expérience, nous constatons que l'hypothèse émise est vraie, mais il reste évident que ce n'est pas l'unique cause augmentant la valeur de la DCO et que d'autres interférences ont lieu. Des analyses complémentaires sont nécessaires pour pouvoir identifier les réactions secondaires ayant lieu et ainsi déterminer la valeur de la correction à apporter dans la lecture de la DCO.

III-3 Distillation

L'examen de la composition du rejet LAVIDA a mis en évidence une part importante de méthanol (1000 mL/L de solution). C'est pourquoi, il nous a semblé intéressant de récupérer ce solvant et de réduire les quantités de rejet à traiter.

La distillation de 1 litre du rejet LAVIDA pendant 3 heures a permis la récupération de 685mL de distillat.

Une fois l'opération terminée, le distillat récupéré a été caractérisé pour s'assurer que c'est bien du méthanol. Des analyses ont été effectuées pour déterminer quelques caractéristiques du distillat au niveau de notre laboratoire et que nous comparerons ensuite avec les caractéristiques théoriques du méthanol. Nous caractériserons également le résidu.

Caractéristiques du méthanol [39]:

Couleur	Incolore	Point d'ébullition	64 – 65°C
Odeur	Légèrement sucrée piquante comme l'alcooléthylique	Point de fusion	-98°C
Densité	0,791 – 0,793	pH	7,20
Indice de réfraction	1,328 – 1,330	Poids moléculaire	32,04 g.mol ⁻¹
Matière non volatile	max 0,001%	Conductivité électrique	5.10 ⁻⁹ S ⁻¹ cm ⁻¹ à 25° C

La caractérisation du distillat et du résidu a porté sur les mesures de pH, de la densité et de la conductivité et l'appréciation de la couleur. Cependant, des analyses plus poussées des autres paramètres caractérisant le méthanol sont nécessaires pour s'assurer de la pureté du produit obtenu.

Tableau III-9 : Caractérisation du distillat et résidu de la distillation du rejet LAVIDA.

	pH	Température (°C)	Densité	Conductivité ($\mu\text{ S.cm}^{-1}$)	Couleur	DCO (g/L)
Distillat	7,03	21	0,801	11,0	Incolore	2.4
Résidu	6,75	23,4	0,84	61,4	Incolore	316

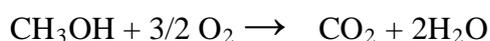
Il ressort des résultats d'analyse que les deux densités du distillat et du méthanol pur sont très proches, ce qui renseigne sur le constituant du distillat et donne une idée sur la qualité. Toutefois, la conductivité électrique obtenue est largement supérieure à celle du méthanol ceci pouvant être dû à la précision du matériel utilisé et la gamme de valeurs de conductivité auxquelles ne s'y prête pas la sonde de mesure utilisée.

Cette hypothèse est confirmée par la mesure de la conductivité électrique du méthanol pur à 99% avec le même appareil de mesure. En effet la conductivité du méthanol mesurée donne une valeur de 1.45 $\mu\text{S/cm}$ qui est nettement supérieur à la valeur théorique.

Il est également probable que la différence observée est le résultat d'impuretés dans le distillat ayant la même température d'ébullition que celle du méthanol. Cette mesure devra être vérifiée et l'opération de distillation refaite.

La valeur de la DCO est aussi un paramètre pouvant renseigner sur le caractère des échantillons. Nous avons alors effectué cette mesure et l'avons comparé à la valeur théorique.

La DCO théorique du méthanol peut être calculée sur la base de la réaction d'oxydation complète du méthanol.



La valeur théorique obtenue étant de 1049 mg/L tandis que celle du distillat est de 2400 mg/L. ce deuxième résultat conforte la deuxième hypothèse en faveur de la présence d'impuretés

dans le distillat et par conséquent d'une mauvaise distillation (qu'il y a lieu de reprendre dans les conditions appropriées).

Nous nous intéresserons au résidu de la distillation du LAVIDA.

- **Traitement du résidu :**

C'est le même traitement d'oxydation que nous appliquerons au résidu de distillation du LAVIDA que celui appliqué à la solution mère.

Pour un rapport molaire $H_2O_2/FeSO_4$ de 10, nous avons étudié l'influence du fer et du peroxyde d'hydrogène sur le rendement de dégradation du résidu de LAVIDA à partir du suivi de la DCO.

Les résultats de mesures tabulés en annexe V sont représentés sur les figures III-14 et III-15.

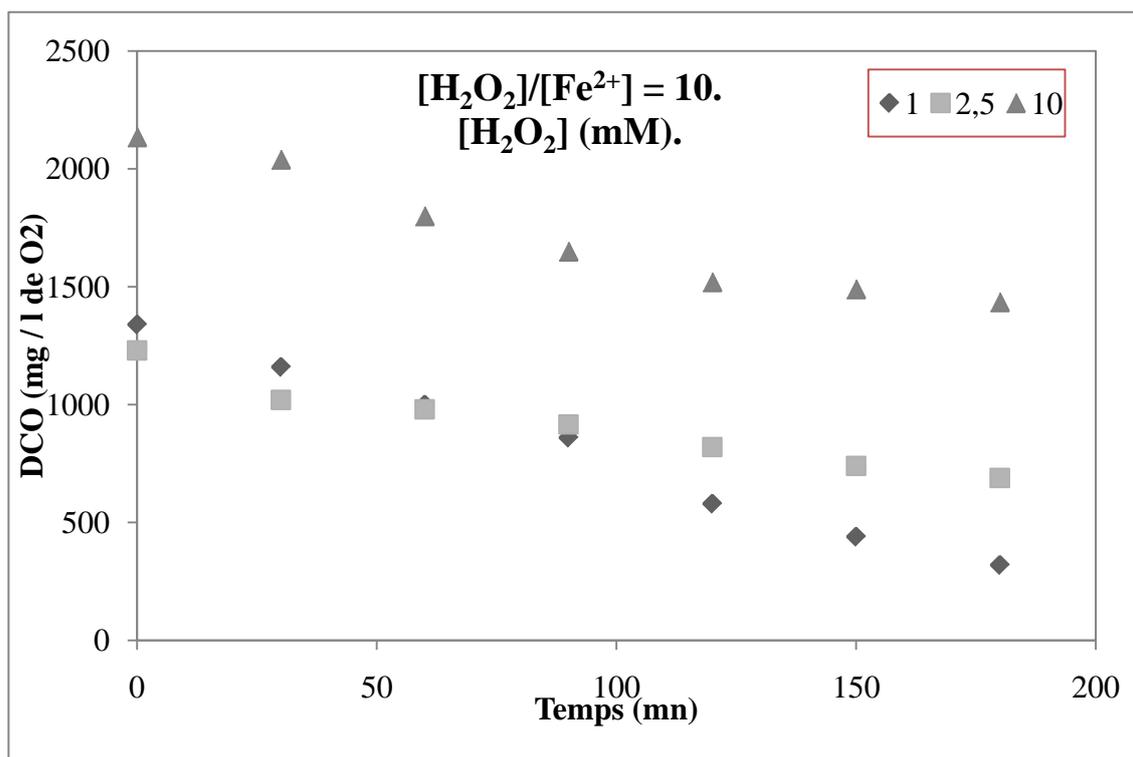


Figure III-14 : Evolution de la DCO de l'oxydation du résidu de distillation du rejet LAVIDA.

La figure III-14 met en évidence une nette diminution de la DCO durant le temps de l'oxydation. Elle est d'autant plus importante que la quantité initiale de peroxyde d'hydrogène est faible.

Le traitement du résidu de distillation du LAVIDA (dilué jusqu'à une valeur en DCO de 170 mg/L) par oxydation Fenton donne de meilleurs résultats comparés à ceux obtenus pour le LAVIDA dans les mêmes conditions. Les quantités optimales de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur utilisés sont respectivement de 1mM et 0,1mM pour lesquels on obtient une diminution en DCO de 75%.

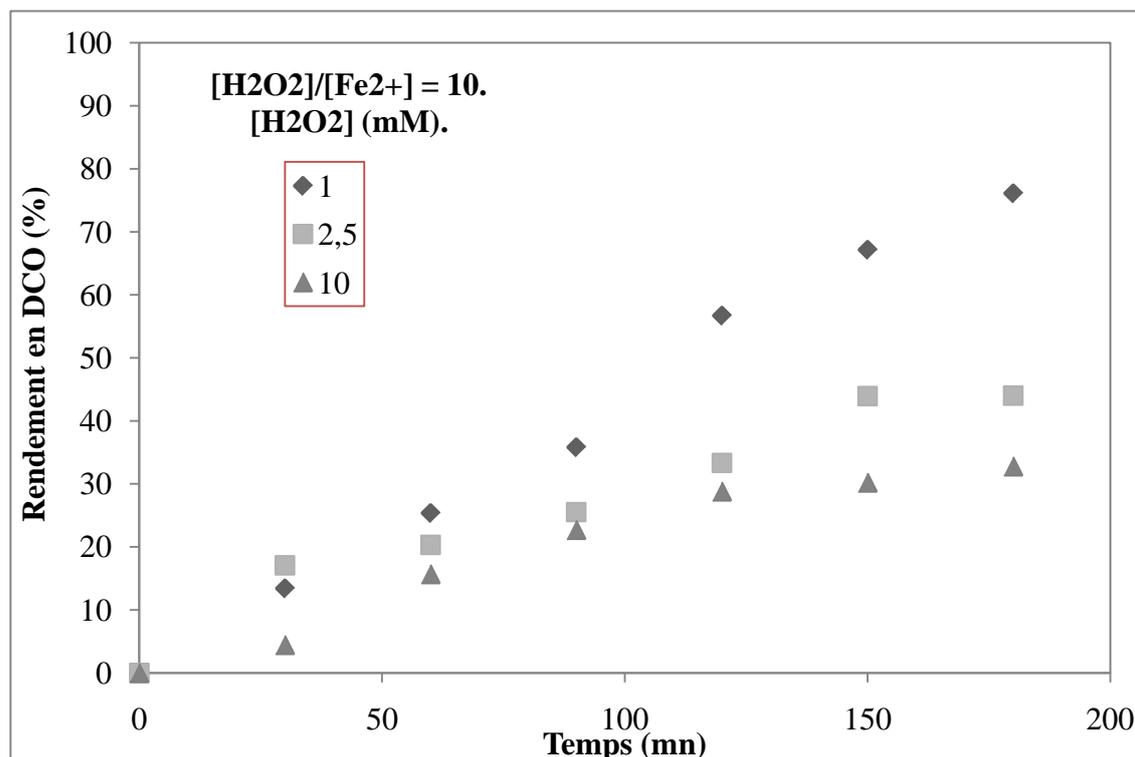


Figure III-15 : Rendement en DCO de l'oxydation du résidu de distillation du rejet LAVIDA.

On constate aussi que pour le résidu de distillation de LAVIDA le traitement est beaucoup plus efficace que sur le rejet LAVIDA. Toutefois, il est essentiel de déterminer l'abattement effectif de la charge organique par d'autres analyses que la DCO. Les résultats de cette étude n'auront pas permis d'aboutir aux corrections à apporter pour s'affranchir des interférences liées à la présence de peroxyde d'hydrogène, du sulfate ferreux et des produits de réaction.

Enfin, la distillation dans le cas du LAVIDA serait à envisager car d'une part, elle permettrait la récupération du méthanol, et d'autre part de dégrader le résidu de distillation du LAVIDA à des rendements supérieurs en optimisant les conditions opératoires.

CONCLUSION
GÉNÉRALE

Conclusion générale :

L'industrie pharmaceutique fait partie des secteurs industriels les plus importants dans la mesure où sa production permet d'améliorer la qualité de vie des citoyens en soulageant leurs souffrances et leurs maux. Cependant les rejets engendrés par cette industrie représentent une menace considérable, et doivent impérativement être traités avant leur évacuation hors des usines de production.

Durant notre travail, on s'est intéressé particulièrement aux rejets du laboratoire contrôle qualité de cette industrie.

En premier lieu, nous avons effectué une caractérisation des rejets mis à notre disposition, qui a mis en évidence la nature réfractaire et toxique de ces derniers à partir des mesures de DBO, de DCO et de biomasse.

De ces rejets, nous nous sommes intéressés à deux pour lesquels le rapport DBO/DCO est le plus élevé et la DCO relativement faible.

Nous avons tenté un traitement d'oxydation Fenton de ces deux rejets de LAVIDA et d'HEPTAGYL.

Nous avons étudié l'influence du rapport $H_2O_2/FeSO_4$ en maintenant la teneur en fer constante, et l'influence du catalyseur pour le rapport $H_2O_2/FeSO_4$ optimal sur la dégradation des rejets LAVIDA et HEPTAGYL à partir du suivi de la DCO.

Dans les conditions optimales d'oxydation, on atteint un rendement maximal de 40% pour le LAVIDA pour un rapport molaire $H_2O_2/FeSO_4$ de 10 et une teneur en fer de 0,5mM, et de 42% pour l'HEPTAGYL pour un rapport molaire $H_2O_2/FeSO_4$ de 5 et une teneur en fer de 0,25mM.

Par ailleurs, cette étude a mis en évidence la présence de réactions secondaires provoquant des interférences sur la mesure de la DCO. De ce fait, il faudra identifier et déterminer la correction à apporter sur la lecture de la DCO.

Enfin, et étant donné la composition du rejet LAVIDA qui contient une grande quantité de méthanol, nous avons pensé à le récupérer par une opération de distillation, et réduire le volume des rejets LAVIDA de 70%.

Une oxydation par les réactifs Fenton a été réalisée sur le résidu de distillation du LAVIDA. Cette opération a donné de meilleurs résultats que les essais sur la solution mère puisque le rendement atteint, dans ce cas, une valeur de 76%, pour un rapport $H_2O_2/FeSO_4$ de 10 et une teneur en fer de 0,1mM.

Ce résultat est très encourageant, toutefois d'autres analyses doivent être effectuées pour quantifier le taux d'abattement effectif de la charge polluante.

Par ailleurs, la récupération du méthanol par distillation serait intéressante et rentable si le distillat possède une pureté jugée satisfaisante.

Malgré les résultats obtenus, un traitement de ces rejets par une oxydation Fenton ne serait intéressant qu'après une estimation du volume journalier de ces rejets rapporté à celui de l'unité et vérification que leurs dilution ramènerait leur DCO au domaine d'application du procédé. Il faudrait également tenir compte des quantités de réactifs utilisées.

Le cas échéant, le traitement à préconiser pour éliminer ces rejets serait une incinération qui permettrait une élimination définitive de ces rejets, cependant un traitement des fumées générées est nécessaire.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] FAYÇAL LOUDJANI, Guide des techniciens communaux pour la gestion des déchets ménagers et assimilés, (2003).
- [2] N. KRIM, S.L.KANOUNI, « Problématique de la gestion des déchets pharmaceutiques du groupe SAIDAL d'El Harrach et contribution des effluents liquides à la pollution d'Oued El Harrach », Projet de fin d'études, USTHB (2008).
- [3] Journal Officiel de la République Algérienne N° 26 du 24 Rabie El Aouel 1427 23 avril 2006.
- [4] Jean RODIER, « L'analyse de l'eau :eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer ». 7^eEdition DUNOD, (Paris 1984).
- [5] W.W.ECKENFELDER, « Gestion des eaux usées urbaines et industrielles ». Technique et Documentation (Lavoisier) éditeur, (Paris 1982).
- [6] A.TRUC,« Traitements tertiaires des effluents industriels ». techniques de l'ingénieur, fasc. G 1310, (Année 2007).
- [7] G. Coppin-Montégu, « L'oxygène dissous », physique et chimie marines.
- [8] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC, Détermination de la demande biochimique en oxygène dans les effluents : méthode électrométrique, MA. 315 – DBO 1.1, Ministère du Développement durable, de l'Environnement et des Parcs du Québec, 2006, 12 p.
- [9] Jean-Claude BOEGLIN, « Lutte contre la pollution de l'eau. Inventaire des traitements ». techniques de l'ingénieur, fasc. G 1250, (Année 1999).
- [10] S. Chergui-Bouafia, R. Alloune, « Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux usées: Principe et applications », Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen (2007).

- [11] R.Huchon, « Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (« Médias ») Application à la conception d'un photoréacteur pilote », Thèse de doctrat, Université Claude Bernard-Lyon1, (2006).
- [12] L.Sigg, P. Behra, W.Stumm. « Chimie des milieux aquatiques». 3^o édition DUNOD. (Paris 2000).
- [13] C. MANOLE CREANGĂ, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) », Thèse de doctorat, Ecole polytechnique de Toulouse, (2007).
- [14] TONNI AGUSTIONO KURNIAWAN, WAI-HUNG LO, G.Y.S. CHAN, «Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate» , Department of Applied Biology and Chemical Technology, State Key Laboratory of Chinese Medicine and Molecular Pharmacology, The Hong Kong Polytechnic University, Hung Hom, Kowloon, Hong Kong, (2006).
- [15] J. BERNARD, L. DIVET. « Les techniques de traitement des eaux usées en France ». Techniques et Sciences Municipales N° 6, (Juin 1974).
- [16] Capturé à partir de: <http://www.siden.lu>
- [17] Y. Piétrasanta, D. Bondon , « Le lagunage écologique », éditions ECONOMICA, (1994).
- [18] Capturé à partir de : <http://www.amateurs-de-bassins.com/lagunage.php>
- [19] H.J.H. Fenton, « On a New Reaction of Tartric Acid (Letter to the Editer) », Chemical News, pp. 33-190, (1876).
- [20] H.J.H. Fenton, « Letter to the Editor », Chemical News, pp. 43-110, (1881).
- [21] J.H. Mertz, W. A. Waters, « The Mechanism of Oxidation Of Alcohols with Fenton's Reagent», Discussions Faraday Society, pp. 179-188, (1947).
- [22] M, Barbeni, « Chemical Degradation of chlorophenols with Fenton's Reagent », Chemosphere, pp. 2225-2237, (1987).
- [23] D.I.Metelitsa, « Mechanisms of the Hydroxylation of Aromatica Compounds», Russian Chemical Reviews, pp 563-580, (1971).

- [24] J.H.Mertz, W.A.Waters, « The Oxidation of Aromatic Compounds by Means of the Free Hydroxyl Radical », *Journal Chemical Society*, pp. 2427-2433,(1949).
- [25] C.Walling, « Fenton's Reagent Revisited », *Accounts of Chemical Research*, pp. 125-131, (1975).
- [26] N. Bellakhal, M. Dachraoui, N. Oturan, M. A. Oturan, « DEGRADATION OF TARTRAZINE IN WATER BY ELECTRO-FENTON PROCESS », *Journal de la Société Chimique de Tunisie*, pp. 223-228, (2006).
- [27] HE Feng, LEI Le-cheng, « Degradation kinetics and mechanisms of phenol in photo-Fenton process », (Department of Environmental Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China), pp. 198-205, (2006).
- [28] J. Abbot, D. G. Brown, « Kinetics of Iron-Catalysed Decomposition of Hydrogen Peroxide in Alkaline Solution », *International Journal Of Chemical Kinetics*, pp 963-974, (1990).
- [29] A. R. Bowers, « Treatment of Toxic or Refractory Wastewaters with Hydrogen Peroxid », *Water Science and Technology*, pp. 477-486, (1989).
- [30] Capturé à partir de: <http://www.saidalgroup.dz/presentation1.htm>
- [31] S. MESKINE, K. MELLOUL, « Validation de la méthode de dosage de Sulfaméthoxazole et Triméthoprim (dans le Primazol® (200mg/40mg)) par HPLC et complément de contrôle », mémoire de fin d'étude, USTHB, (2009).
- [32] E. Marie, C. Baude, « Bonnes Pratiques de Fabrication », Ministère de l'emploi, de la cohésion sociale et du logement, ministère de la santé et des solidarités, Agence française de sécurité sanitaire des produits de santé, Bulletin officiel N° 2007/1 bis.
- [33] Organisme Mondial de la Santé, « Autorisation de mise sur le marché des médicaments à usage humain notamment d'origine multisource (génériques). Manuel à l'usage des autorités de réglementation pharmaceutique », Série Réglementation Pharmaceutique, No. 13, (Genève 2008).
- [34] APHA, AWWA and WPCF, « Standard Methods for the Examination of water and wastewater », 14th ed., Amer. Public Health Assoc. (1976).
- [35] CENTRE D'EXPERTISE EN ANALYSE ENVIRONNEMENTALE DU QUÉBEC,

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, Ministère de l'Environnement du Québec, 2004, 14 p.

[36] Professeur A. HELLAL, « Guide des analyses microbiologiques », ENP, (2009).

[37] S.M. Kim, S.U. Geissen, A. Vogelpohl, « Landfill leachate treatment by a photoassisted Fenton reaction », *Water Sci. Technol.* Vol. 35, pp. 239–248, (1997).

[38] YUN WHAN KANG, MIN-JUNG CHO, KYUNG-YUP HWANG, « Correction of Hydrogen Peroxide Interference On Standard Chemical Oxygen Demand Test », *Division of Environment and CFC Technology, Korea Institute of Science and Technology, Wat. Res.* Vol. 33, No. 5, pp. 1247-1251, (1999)

[39] METHANEX, « FICHE DE DONNÉES DE SÉCURITÉ » Basée sur la directive 2001/58/CE de la Commission des Communautés Européennes.

ANNEXES

ANNEXE I

CONSTITUTION DES REJETS

	Composition des médicaments	Constitution des rejets	
		rejet	Masse / Volume
Clopramid	Métoclopramide	Clopramid	120 mg
	Avicel pH 101	metoclopramid	100 mg
	Amidon de maïs	eau distillée	220 ml
	Gélatine	Chloroforme	75 ml
	Mannitol	Solution tampon pH 2.8	5 ml
	Stéarate de magnésium	DOSS 0.01N	3 ml
	Eau purifiée		
Heptagyl	Cyproheptadine	Heptagyl	15.2 ml
	Alcool éthylique	Chlorhydrate de cyproheptadine	0.1 g
	Acide sorbique	Acide sorbique	1 ml
	Sucre cristallisé	Acide chlorhydrique	405 ml
	Arome cerise	Chloroforme	105 ml
		Isooctane	50 ml
		Ethanol	25 ml
	Bicarbonate de sodium	20 ml	
HFM	Huile de foie de morue	HFM	400 mg
	Zinc oxyde officinal	A.Chlorhydrique 50%	11 ml
	Lanoline	Chloroforme	15 ml
	Vaseline blanche	Ammoniaque concentré	10 ml
	BHA	Solution tampon pH 9	10 ml
	Essence de géranium	NET	Qlq gouttes
		EDTA	14 ml
	Eau distillée	50 ml	
Lavida	Lactose monohydraté	Lavida	10 comprimés
	Sodium glycolate amidon	Méthanol	1000 ml
	Stéarate de magnésium		
	PVP K30		
	Avicel PH 102		
	Glimeperide		
	Lausylsulfate		
Colorant			

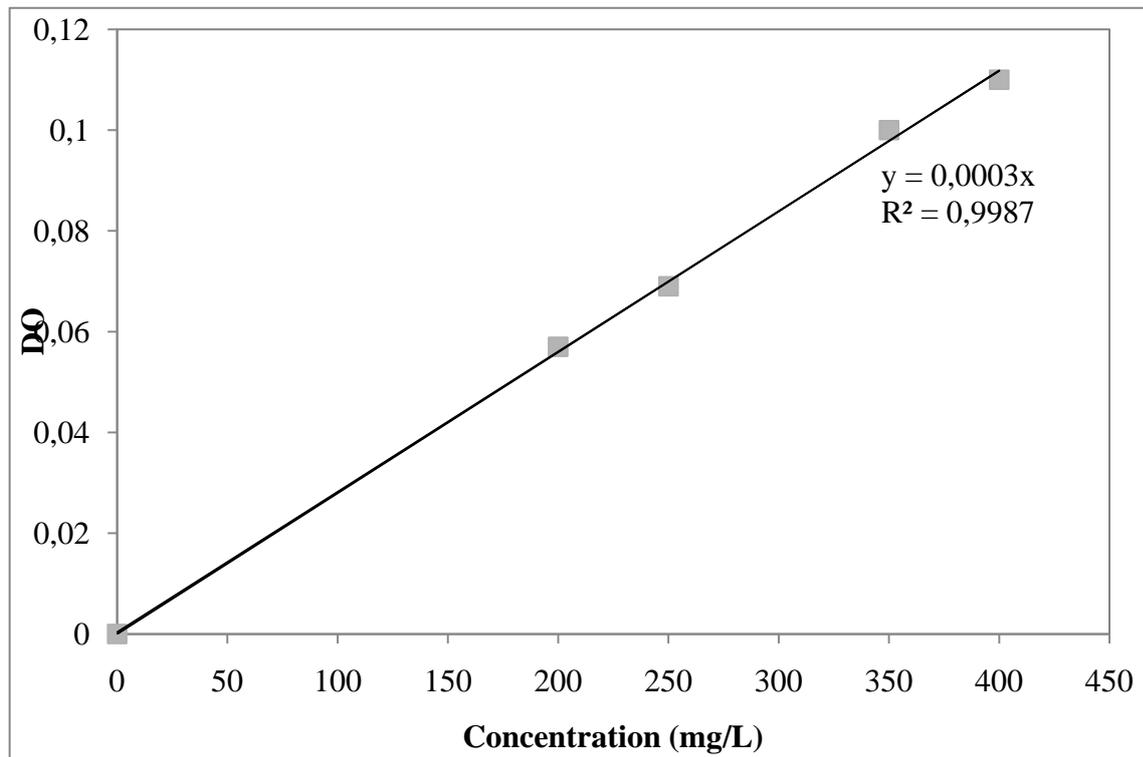
	Composition des médicaments	Constitution des rejets	
		rejet	Masse / Volume
Metrogyl	Metronidazole	Metrogyl	0.3 g
	Amidon de maïs	Acétone	50 ml
	Stéarate de magnésium	Anhydre acétique	50 ml
	PVP K30	Vert brillant	2 gouttes
		Acide perchlorique 0.1 N	10 ml
Mycocide	Nystatine	Mycocide	5 g
	Triamcinolone	Nystatine	500 mg
	Néomycine	Triamcinolone	25 mg
	H V épaisse	Méthanol	450 ml
	Résine PE 520		
Neurolal	Amidon de blé	Neurolal	350 mg
	Amidon de pomme de terre	Phénobarbital	200 mg
	Carbonate de calcium	Diméthyle formamide	30 ml
	Dextrine blanche	Ethanol	25 ml
	Phénobarbital	Hydroxyde de tetrabutylammonium 0.1 N	10 ml
	Stéarate de magnésium	Bleu de thymol 0.2%	Qlq gouttes
Sulamine	Acide citrique	Sulamine	35 ml
	Benzoate de sodium	Succinate de doxylamine	5 mg
	Nipagine	glucose	1 ml
	Succinate doxylamine	Parahydroxybenzoate de méthyle (nipagine)	0.100 g
	Sucre cristallisé	Acide benzoïque	0.847 g
	Arome cerise	Acide sulfurique (1 dans 350)	40 ml
	Arome vanille	Acide sulfurique (1 dans 70)	260 ml
		Acide sulfurique 1N	15 ml
		Ether	120 ml
		Hydroxyde de sodium 1N	20 ml
		Eau distillée	110 ml
		Fehling A***	20 ml
		Fehling B****	20 ml
		Ferrocyanure de potassium à 10%	10 ml
	Acide chlorhydrique à 10%	10 ml	
	Ethanol à 95°	201 ml	

ANNEXE II

COURBES D'ÉTALONNAGE

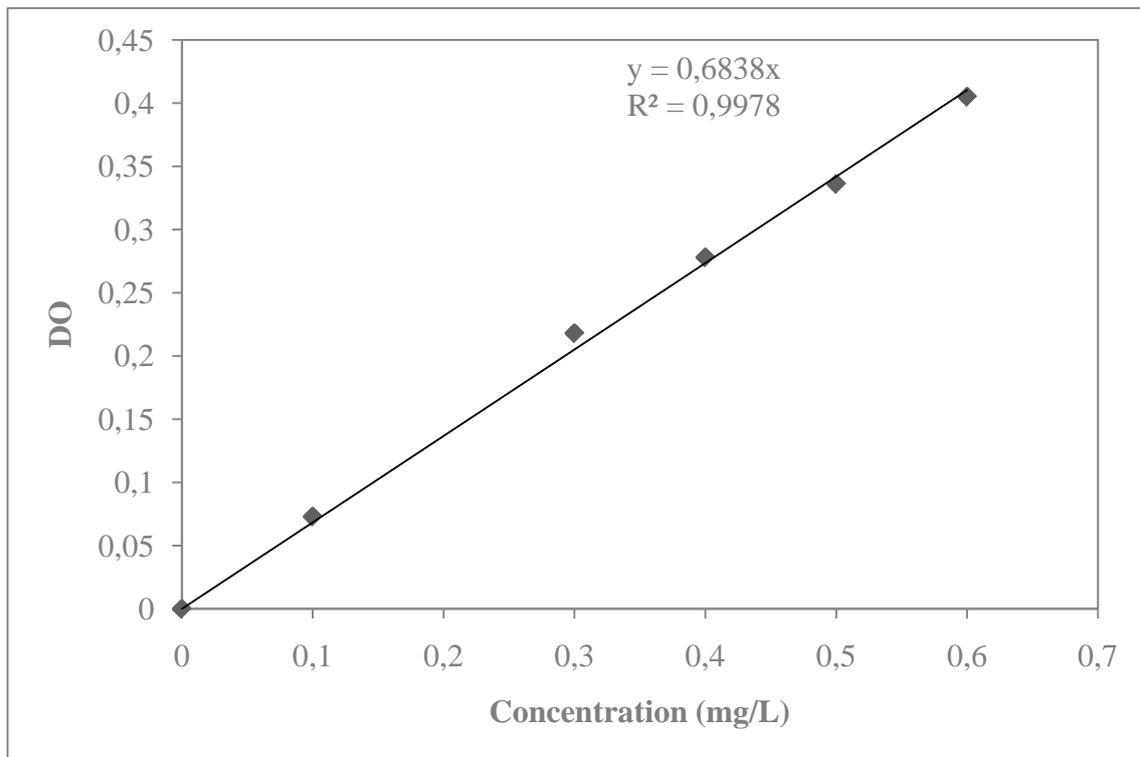
- **DCO:**

Concentration (mg/L)	D.O.
0	0
100	0,022
150	0,065
200	0,053
250	0,071
300	0,08
350	0,105
400	0,111



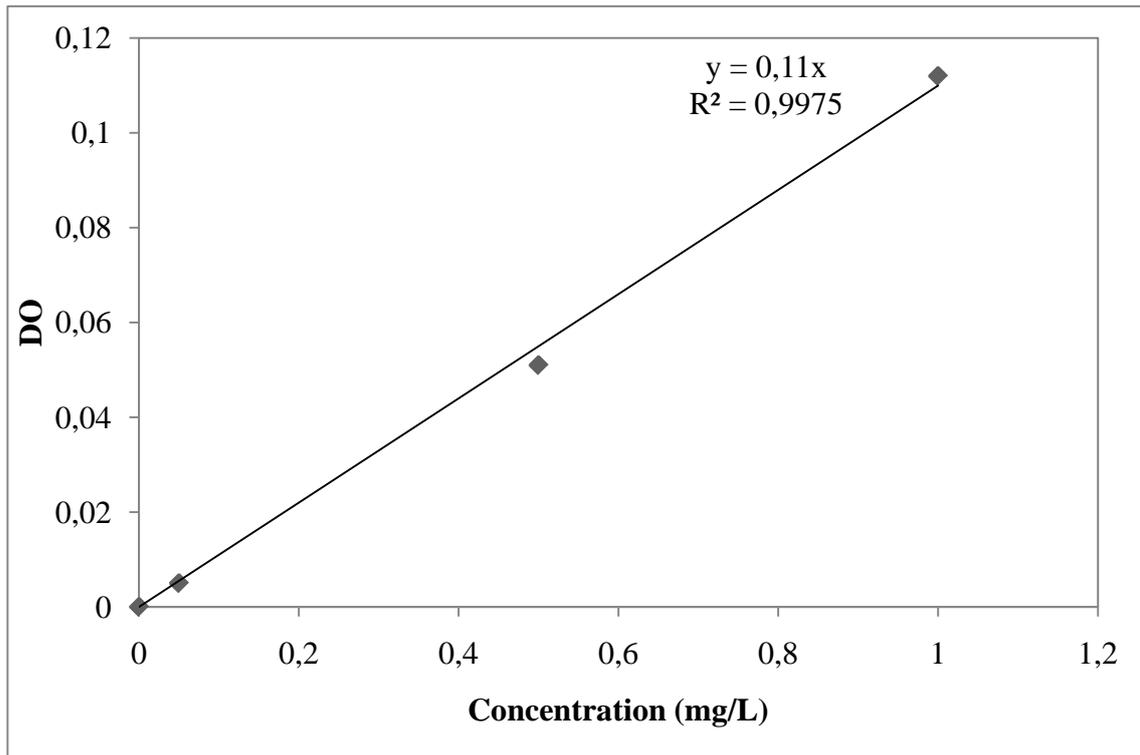
- NH_4^+ :

Concentration (mg/L)	DO
0	0,0
0,1	0,073
0,3	0,218
0,4	0,278
0,5	0,336
0,6	0,405



- PO_4^{3-} :

Concentration (mg/L)	DO
0,00	0,000
0,05	0,005
0,50	0,051
1,00	0,112



ANNEXE III

Résultats de l'oxydation Fenton

Oxydation des rejets LAVIDA et HEPTAGYL :

- Optimisation du rapport $H_2O_2 / FeSO_4$:

1- Oxydation du rejet LAVIDA

Temps (mn)	Fe^{2+} (mM)	H_2O_2 (mM)	H_2O_2 / Fe^{2+}	DCO (mg / l O_2)
0	0,5	2,5	5	1720
		5	10	3500
		10	20	4200
15	0,5	2,5	5	1600
		5	10	3200
		10	20	4033
30	0,5	2,5	5	1533
		5	10	3033
		10	20	3966
45	0,5	2,5	5	1500
		5	10	2933
		10	20	3800
60	0,5	2,5	5	1560
		5	10	2800
		10	20	3566
90	0,5	2,5	5	1610
		5	10	2100
		10	20	3503
120	0,5	2,5	5	1733

		5	10	2033
		10	20	3500
180	0,5	2,5	5	1933
		5	10	2005
		10	20	3300
240	0,5	2,5	5	1800
		5	10	2223
		10	20	3666
300	0,5	2,5	5	1667
		5	10	2433
		10	20	3700

2- Oxydation du rejet HEPTAYL

Temps (mn)	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	DCO (mg / l O ₂)
0	0,5	2,5	5	1875
		5	10	1050
		10	20	1000
15	0,5	2,5	5	1850
		5	10	1000
		10	20	967
30	0,5	2,5	5	1800
		5	10	833
		10	20	866
45	0,5	2,5	5	1766
		5	10	820

Annexe III

		10	20	850
60	0,5	2,5	5	1700
		5	10	805
		10	20	843
90	0,5	2,5	5	1567
		5	10	800
		10	20	933
120	0,5	2,5	5	1500
		5	10	920
		10	20	960
180	0,5	2,5	5	1320
		5	10	1033
		10	20	940
240	0,5	2,5	5	1766
		5	10	1200
		10	20	950
300	0,5	2,5	5	2000
		5	10	1160
		10	20	930

- **Optimisation des quantités de FeSO₄:**

- 1- Oxydation du rejet LAVIDA

Temps (mn)	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	DCO (mg / l O ₂)
0	0,1	1	10	2700
	0,25	2,5		2100
	0,5	5		3300
	1	10		4900
15	0,1	1	10	2566
	0,25	2,5		2033
	0,5	5		3050
	1	10		4800
30	0,1	1	10	2450
	0,25	2,5		2006
	0,5	5		2950
	1	10		4700
45	0,1	1	10	2300
	0,25	2,5		2000
	0,5	5		2700
	1	10		4666
60	0,1	1	10	2296
	0,25	2,5		1980
	0,5	5		2640
	1	10		4200

90	0,1	1	10	2150
	0,25	2,5		1966
	0,5	5		2066
	1	10		4000

120	0,1	1	10	2116
	0,25	2,5		1950
	0,5	5		1945
	1	10		3950

150	0,1	1	10	2100
	0,25	2,5		1900
	0,5	5		1890
	1	10		3800

180	0,1	1	10	2000
	0,25	2,5		1883
	0,5	5		1833
	1	10		3700

2- Oxydation du rejet HAPTAGYL

Temps (mn)	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	DCO (mg / l O ₂)
0	0,1	0,5	5	1850
	0,25	1,25		2100
	0,5	2,5		1930
	1	5		2000

15	0,1	0,5	5	1733
----	-----	-----	---	------

Annexe III

	0,25	1,25		2033
	0,5	2,5		1866
	1	1		1900
30	0,1	0,5	5	1693
	0,25	1,25		1933
	0,5	2,5		1830
	1	5		1740
45	0,1	0,5	5	1666
	0,25	1,25		1800
	0,5	2,5		1780
	1	5		1600
60	0,1	0,5	5	1533
	0,25	1,25		1670
	0,5	2,5		1748
	1	5		1490
90	0,1	0,5	5	1466
	0,25	1,25		1400
	0,5	2,5		1633
	1	5		1333
120	0,1	0,5	5	1442
	0,25	1,25		1356
	0,5	2,5		1550
	1	5		1250
150	0,1	0,5	5	1390
	0,25	1,25		1310

	0,5	2,5		1510
	1	5		1190
180	0,1	0,5	5	1333
	0,25	1,25		1266
	0,5	2,5		1495
	1	5		1166

Oxydation du résidu de distillation du rejet LAVIDA :

1- Oxydation du rejet LAVIDA

Temps (mn)	Fe ²⁺ (mM)	H ₂ O ₂ (mM)	H ₂ O ₂ / Fe ²⁺	DCO (mg / l O ₂)
0	0,1	1	10	1340
	0,25	2,5		1230
	1	10		2135
30	0,1	1	10	1160
	0,25	2,5		1020
	1	10		2040
60	0,1	1	10	1000
	0,25	2,5		980
	1	10		1800
90	0,1	1	10	860
	0,25	2,5		916
	1	10		1650
120	0,1	1	10	580
	0,25	2,5		820
	1	10		1520

Annexe III

150	0,1	1	10	440
	0,25	2,5		740
	1	10		1490
180	0,1	1	10	320
	0,25	2,5		688,75
	1	10		1435

Résumé :

Le but de ce travail est d'effectuer des essais de traitement sur des rejets de laboratoire contrôle qualité de l'industrie pharmaceutique.

Pour cela, nous avons effectué une caractérisation des rejets en notre possession afin de connaître leur nature.

Suite à cette analyse, deux des rejets ont été choisis pour des essais de traitement Fenton. Dans un premier lieu, nous avons effectué une optimisation du rapport $H_2O_2/FeSO_4$, une fois ce rapport déterminé, on a optimisé la quantité de catalyseur utilisée. Le paramètre de suivi étant la DCO.

Nous avons également effectué des essais de distillation sur l'un des rejets dont la composition se constituait en majeure partie de méthanol. Le résidu obtenu a été traité par une oxydation Fenton de la même manière que le rejet mère.

Mots clés : Réaction Fenton, DCO, Distillation.

Abstract:

The aim of this work is to perform tests on waste processing laboratory quality control of pharmaceutical industry.

For this, we conducted a characterization of discharges in our possession in order to know their nature.

Following this analysis, two discards were selected for treatment trials Fenton. In the first place, we performed an optimization report $H_2O_2/FeSO_4$, once this particular relationship determined, we optimized the amount of catalyst used. The tracking parameter is the COD.

We also conducted tests on a distillation of waste whose composition is constituted in major part of methanol. The residue obtained was treated with Fenton oxidation in the same way that the initial rejection.

Keywords: Fenton reaction, COD, Distillation.

ملخص

الهدف من هذا العمل هو أداء اختبارات على معالجة النفايات مختبر مراقبة الجودة لصناعة المستحضرات الصيدلانية.

لهذا ، أجرينا توصيف النفايات في حوزتنا لمعرفة طبيعتها.

وبعد هذا التحليل ، تم اختيار اثنين من هذه النفايات لإجراء العلاج فينتون . قمنا بأعمال تقرير لتحسين $H_2O_2/FeSO_4$ ،

ومرة هذه العلاقة مصمم ومقدار استخدام الحفاز . المعالم المتبعة هي DCO

وقد أجرينا أيضا اختبارات على التقطير من النفايات التي يتم تكوينها تشكل جزءا رئيسيا من الميثانول . الحصول على بقايا كان يعامل أي أكسدة فنتون بنفس الطريقة التي تم معالجة بها النفايات الأصلية.

كلمات المفتاح: عملية فنتون , DCO ، التقطير .