

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

**Traitement des mélanges de médicaments périmés par le procédé
Fenton : Biodégradation des sous-produits.**

Présenté par : M^{elle} OUERD Scoura et M^{elle} TILIOUINE Safia.

Soutenu publiquement, le 16/07/2019 devant le Jury composé de :

M^{me} SELLAM Djamila

MCB UMMTO

PRESIDENTE

M^{me} FERRAG Fatiha

MCB UMMTO

ENCADREUR

M^{me} BAAZIZ Bahia

MCB UMMTO

EXAMINATRICE

Remerciements

*Avant tout propos, nous remercions **DIEU** le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la force et la volonté pour mener à ce travail.*

*Nous voudrions remercier infiniment Madame **SELLAM.D** pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider ce jury.*

*Nous adressons nos remerciements les plus chaleureux à notre promotrice
Madame **FERRAG.F***

Nous vous remercions vivement d'avoir accepté d'encadrer notre travail, et d'assurer l'accessibilité et la disponibilité tout au long de ce projet, ses critiques judicieuses, son attention inlassable, et son soutien moral. Qu'elle soit assurée de notre profonde gratitude. C'est avec un immense honneur et un grand privilège de travailler sous votre direction.

*Nous tenons aussi à remercier Madame **BAAZIZ.B**, pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Nous tenons aussi à remercier toutes les personnes qui ont participé à notre encadrement notamment Mmes **Zahra, Kamilya, Rabiaa** ingénieurs de labo et leurs collègues.*

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail

À la lumière de mon chemin, mes parents qui m'ont donné la vie, le symbole de tendresse et l'école de mon enfance, qui ont veillé tout au long de ma vie à m'encourager, à me donner de l'aide et à me protéger durant toutes les années d'études. Que

Dieu les garde et les protège.

À mes frères et sœurs.

À mes nièces et neveux.

Aux étoiles de ma vie: mes amis.

À tous ceux qui me sont chers.

À tous ceux qui m'aiment.

À tous ceux que j'aime.

Safia

Dédicaces

*C'est avec profonde gratitude et sincères mots, que je dédie ce
modeste travail*

À mes très chers parents.

À mes frères.

À ma belle-sœur.

À ma chère nièce Alicia.

À toute ma famille.

À tous mes amis.

Scoura

LISTE DES ABREVIATIONS ET SYMBOLES

Abs	Absorbance
C	Concentration
DBO₅	Demande Biochimique en Oxygène pendant 5jours.
DCO	Demande Chimique en Oxygène (mgO ₂ /L)
Diff.	Différent
ECFERAL	Entreprise de Chaudronnerie et de Ferblanterie d'Alger.
Fe²⁺	Fer ferreux
Fe³⁺	Fer ferrique
Fig.	Figure
INSERM	Institut National de la Santé et de la Recherche Médicale
LDO/λ	Longueur d'onde
Mél.	Mélange
ONA	Office National d'Assainissement
HO[·]	Radical hydroxyle
pH	Potentiel d'Hydrogène
POA	Procédés d'Oxydation Avancée
R²	Facteur de corrélation
SNAPO	Syndicat National Algérien des Pharmaciens d'Officine
STEP	Station d'épuration
Tab.	Tableau
T	Température (°C)
t_i	temps initial
t_f	temps final
UV	Ultra-Violet
[]	Concentration

LISTE DES FIGURES

Figure 2.1	Courbe d'étalonnage de la DCO.	25
Figure 2.2	Appareil d'analyse UV-Visible.	29
Figure 2.3	Montage expérimental du procédé Fenton.	30
Figures 2.4	Évolution de la couleur au cours du traitement.	30
Figure 3.1	Influence de la concentration en Fe^{2+} sur l'oxydation par le procédé Fenton. Mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) = 1g/L; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,1\text{mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ et $0,8\text{mmol/L}$; $T= 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.	32
Figure 3.2	Influence de la concentration en H_2O_2 sur l'oxydation par le procédé Fenton. Mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) = 1g/L; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3\text{mmol/L}$ et $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,05 ; 0,1 ; 0,16$ et $0,2\text{mol/L}$; $T= 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.	33
Figure 3.3	Influence de la concentration en mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) : 0,5-1g/L sur l'oxydation par le procédé Fenton. $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,1\text{mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3\text{mmol/L}$; $T= 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.	34
Figure 3.4	Influence de la température : $T=20, 30, 40$ et 50°C sur l'oxydation par le procédé Fenton. $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,1\text{mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3\text{mmol/L}$; $[\text{polluant}] 0,5\text{g/L}$ et $\text{pH} = 3$.	35
Figures 3.5	Constante cinétique de pseudo-premier ordre de mélange d'antibiotiques périmés par le procédé Fenton, $[\text{polluant}] 0,5\text{g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]= 0,1\text{mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}]= 0,3\text{mmol/L}$; $\text{pH}= 3$ (a) $T=50^\circ\text{C}$; (b) $T=40^\circ\text{C}$, (c) $T=30^\circ\text{C}$, (d) $T=50^\circ\text{C}$	36
Figure 3.6	Détermination de l'énergie d'activation.	37
Figure 3.7	Cinétique d'oxydation des différentes classes thérapeutiques (a), (b), (c), (d) et (e) par le procédé Fenton. $[\text{polluant}] 0,5-0,75\text{g/L}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]=0,1\text{mol/L}$; $[\text{Fe}^{2+}] = 0,3\text{mmol/L}$; $T= 40-50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.	38
Figure 3.8	Balayage spectral des différents mélange de médicaments périmés (a), (b) et (c) avant et après traitement par procédé Fenton.	40

LISTE DES TABLEAUX

Tableau 1.1	Comparaison des différents procédés classiques de dépollution.	8
Tableau 1.2	Différents procédés d'oxydation.	9
Tableau 1.3	Avantages et inconvénients du procédé Fenton.	12
Tableau 2.1	Propriétés physico-chimiques des médicaments étudiés.	15
Tableau 2.2	Listes des produits chimiques utilisés.	18
Tableau 2.3	Appareillage du laboratoire chimie de l'environnement utilisé.	21
Tableau 2.4	Verreries et autres matériels utilisés.	22
Tableau 2.5	Solutions chargées en médicaments périmés.	23
Tableau 2.6	Solutions de nutriments et solution tampon.	27
Tableau 2.7	Gamme de la DBO ₅ .	
Tableau 3.1	DCO, DBO ₅ , rapport DBO ₅ /DCO de mélanges des médicaments périmés, avant et après traitement par le procédé Fenton.	40

Sommaire

Introduction générale	1
 Chapitre 1 : Étude bibliographique	
1.1. Historique	3
1.2. Consommation de médicaments dans le monde et en Algérie	3
1.2.1. Consommation dans le monde	3
1.2.2. Consommation en Algérie	4
1.3. Constat de la contamination environnementale	4
1.3.1. Contamination de l’atmosphère	4
1.3.2. Contamination des sols	4
1.3.3. Contamination des milieux aquatiques et des ressources en eau douce	5
1.4. Risques pour l’environnement	5
1.4.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres	5
1.4.2. Risques pour l’homme	6
1.4.3. Effet cocktail des médicaments dans l’environnement	6
1.5. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux	7
1.5.1. Procédés classiques	7
1.5.1.1. Procédés biologiques	7
1.5.1.2. Procédés physiques et physico-chimiques	7
1.5.1.3. Incinération	7
1.5.2. Comparaison des procédés	8
1.5.3. Procédés d’oxydation avancée (POA)	8

Sommaire

1.5.4. Description et caractéristiques de OH [•]	9
1.5.4.1. Réactivité des radicaux hydroxyles	10
1.6. Procédé Fenton	10
1.6.1. Réactif de Fenton Fe ²⁺ /H ₂ O ₂	10
1.6.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation fenton	11
1.6.2.1. pH de la solution	11
1.6.2.2. Concentration en fer	11
1.6.2.3. Concentration en oxydant	12
1.6.2.4. Réaction de Fenton en présence de composés organiques	12
1.6.2.5. Influence de la température sur l'évolution d'une réaction chimique	12
1.6.2.6. Réactions parasites	13
1.6.3. Avantages et inconvénients du procédé Fenton	13

Chapitre 2 : Étude expérimentale

2.1. Propriétés physico-chimiques des médicaments utilisés	14
2.2. Produits chimiques utilisés	14
2.3. Appareillage et verreries	21
2.4. Préparation des solutions médicamenteuse	22
2.5. Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)	23
2.5.1. Préparation des solutions	24
2.5.1.1. Préparation de la solution de digestion	24
2.5.1.2. Préparation du réactif acide	24
2.5.1.3. Préparation de la solution étalon biphtalate de potassium	24
2.5.2. Courbe d'étalonnage de la DCO	24
2.5.3. Mesure de la DCO	25
2.6. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO5)	26
2.6.1. Préparation des boues activées	26
2.6.2. Echantillon à analyser	27
2.6.2.1. Choix de la gamme	27

Sommaire

2.6.3. Estimation de la Biodégradabilité	28
2.7. Techniques d'analyse	28
2.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible	28
2.8. Dispositif expérimental du procédé Fenton	29
2.8.1. Modèle de l'évolution de la couleur pour le mélange des solutions médicamenteuses au cours du traitement par le procédé Fenton	30

Chapitre 3 : Résultats et discussions

3.1. Oxydation de médicaments périmés par le procédé fenton	31
3.2. Étude de l'influence des paramètres sur la cinétique d'oxydation de mélange de médicaments périmés par le procédé fenton	31
3.2.1. Effet de la concentration de FeSO_4	31
3.2.2. Effet de la concentration en H_2O_2	32
3.2.3. Effet de la concentration du mélange d'antibiotiques périmés (solution 1)	33
3.2.4. Effet de la température	34
3.2.5. Détermination des constantes de vitesse apparente des mélanges d'antibiotique périmés dans les conditions opératoires considérées	35
3.2.6. Détermination de l'énergie d'activation	36
3.3. Traitement des différentes classes thérapeutiques périmés par procédé Fenton	37
3.4. Estimation du rapport de biodégradabilité pour les différentes classes thérapeutiques périmés	39
3.5. Balayage spectral des différents médicaments périmés avant et après traitement par le procédé Fenton	39
Conclusion générale	42
Références bibliographiques	
Résumé	



Introduction générale

Introduction générale

Les produits pharmaceutiques dont les médicaments sont des produits très spéciaux, en effet leur fabrication, leur importation, leur commercialisation et leur dispensation sont régis par des textes législatifs et réglementaires. Lorsqu'ils ne sont plus utilisables c'est-à-dire périmés, avariés ou retirés du marché, ils ne doivent pas être jetés comme de simples ordures ménagères car les déchets pharmaceutiques sont considérés comme des déchets dangereux. Des milliers de tonnes de médicaments périmés stockés anarchiquement chez les pharmaciens, les grossistes, un peu partout et c'est un véritable problème qui perdure et nécessite la collaboration de tous les concernés [1].

L'Algérie dispose de 9000 officines avec une moyenne de 100 kg de médicaments périmés stockés par pharmacie. La gestion du stockage de ces médicaments périmés n'est pas toujours facile pour les officines algériennes. Stockés à ce niveau, ces produits pourront constituer un problème majeur pour l'environnement et la santé publique.

Afin de remédier à cette pollution, l'incinération semble être une méthode de traitement efficace pour éliminer cette pollution. Cependant, l'incinération est un procédé très coûteux et nuit l'environnement par dégagement du dioxyde du carbone. Une alternative attractive est de traiter ces médicaments périmés, par le procédé d'oxydation avancée afin de convertir ces composés initialement, récalcitrants et non biodégradables et en composés biodégradables et non toxiques. Puis jeter dans les stations d'épuration pour terminer la minéralisation à faible coût.

Le procédé Fenton, un des procédés d'oxydation avancée est une technologie éprouvée et efficace pour la destruction d'un grand nombre de polluant organique. Cette technique consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène par des sels métalliques en vue de générer des espèces radicalaires ($\text{OH}\cdot$, $\text{HO}_2\cdot$, etc.) très réactives. [3]

L'objectif de ce travail est l'oxydation de médicaments périmés par le procédé Fenton et l'estimation de la biodégradabilité des sous-produits formés, en effet notre manuscrit est scindé en trois chapitres:

- Le premier chapitre porte sur la recherche bibliographique qui traite quelques points sur les produits pharmaceutiques, et les méthodes de traitements des eaux contaminées par ces derniers.

Introduction générale

- Le second chapitre présente les méthodes, les réactifs employés, le matériel et les techniques utilisées pour l'élimination des mélanges médicaments périmés.
- Le troisième chapitre est consacré à l'étude de l'influence de différents paramètres (la concentration en polluant, la concentration en H_2O_2 , la concentration en Fe^{2+} et la Température) sur l'oxydation des différents mélanges médicamenteux. Ainsi de vérifier leurs biodégradabilités. Enfin, une conclusion générale résume l'ensemble des résultats obtenus.



Chapitre 1: Recherches Bibliographiques

1.1. Historique

La mise en évidence des premiers résidus médicamenteux dans les eaux remonte à l'année 1976, à Kansas City dans le Missouri, où des concentrations de 28,79 $\mu\text{g/L}$ d'acide salicylique (analgésique, métabolite de l'aspirine) et 7,09 $\mu\text{g/L}$ d'acide clofibrrique avaient été quantifiées dans les eaux de la station d'épuration de «Big Blue Rivers » [4]. Cependant, les premiers rapports scientifiques concernant la présence de résidus médicamenteux dans les eaux, publiés aux États-Unis dans les années 70, n'ont reçu que peu d'attention, jusqu'à ce que des premiers liens soient établis entre le produit pharmaceutique, et certains effets sur les poissons [5].

1.2. Consommation de médicaments dans le monde et en Algérie

1.2.1. Consommation dans le monde

La consommation mondiale de médicament a augmenté de 65 % entre 2000 et 2015. Elle était estimée pour 2015 à 42,3 milliards de doses quotidiennes [6].

Dans les pays riches, le taux de consommation pour 1 000 habitants par an a diminué de 4 % en 16 ans. En revanche, il a augmenté sur la même période de 77 % dans les pays à revenu intermédiaire ou faible, où il dépasse aujourd'hui, dans certains cas, celui des pays riches [7].

En 2015, la Turquie, la Tunisie, l'Algérie et la Roumanie faisaient partie des six pays aux taux de consommation de médicament les plus élevés, alors qu'en 2000, les cinq premiers consommateurs appartenaient tous à la catégorie des pays à haut revenu [8].

En 16 ans, la consommation de médicament a doublé en Inde, augmenté de 79 % en Chine et de 65 % au Pakistan. Ces trois pays sont les plus gros utilisateurs d'antibiotiques parmi les pays à revenu faible ou intermédiaire [7].

Dans le même temps, la hausse n'a été que marginale dans les trois pays riches champions de la consommation de médicament que sont les États-Unis, la France et l'Italie [6].

1.2.2. Consommation en Algérie

420 millions de boîtes de médicaments sont consommées annuellement en Algérie, sur

un total de 730 millions de boîtes produites, a fait savoir le président de l'Union nationale des opérateurs de pharmacies (UNOP), en février 2019, l'algérien consomme annuellement près de 80 Dollars de médicaments, tandis que, la moyenne mondiale est de 127 Dollars [9].

1.3. Constat de la contamination environnementale

1.3.1. Contamination de l'atmosphère

Les rejets de médicaments dans l'atmosphère concernent un nombre limité de molécules, et essentiellement des anesthésiques volatils qui sont utilisés en milieu hospitalier mais aussi des médicaments, tel-que l'eucalyptol, qui sont éliminés par voie pulmonaire [10]. Les hydrofluoroalcanes sont connus pour s'oxyder dans l'atmosphère pour donner l'acide trifluoroacétique qui est un produit fortement persistant, toxique et susceptible d'intervenir dans les mécanismes de l'effet de serre, même si cette source reposes une contribution relativement faible [11]. Dans le cas des antibiotiques, les tensions de vapeur et les constantes d'Henry sont faibles, ce qui indique qu'ils sont très peu volatiles et peu propices à se diffuser vers l'air à partir des milieux terrestres et aquatiques [12].

1.3.2. Contamination des sols

Les sols peuvent être contaminés par les aliments, par les déjections des animaux traités par des médicaments vétérinaires directement dans les prairies mais aussi par l'épandage sur les champs des boues des stations d'épuration ou des fumiers produits dans les étables [13,14]. Comme les urines et les fèces des animaux sont déposées directement sur les terres, des fortes concentrations locales peuvent y être observées [15].

Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées, les pluies peuvent en entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux des surfaces [16]. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les microflore ou le microbiote [17]. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques [18,19].

La mobilité dans les sols est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs incluant la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, leur capacité d'échange de cations, la nature calcaire ou sableuse des sols et la température [20-22].

1.3.3. Contamination des milieux aquatiques et des ressources en eau douce

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique

conduit à leur accumulation due à leur persistance [23]. Leur présence dans le milieu aquatique dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie [24].

Certains effets sur l'environnement sont connus à travers les tests d'écotoxicité effectués sur certains animaux aquatiques en amont de la mise sur le marché des médicaments par les entreprises pharmaceutiques [25-28].

Plus de 10000Km de rivières, dans le monde entier, contiennent des concentrations supérieures à 100ng/L, soit au-delà du seuil d'alerte de l'Union Européenne, 2400 tonnes de Diclofenac sont consommés chaque année, il en reste des centaines de tonnes dans les déchets produits par l'homme 7% d'entre elles sont filtrées par les plantes des stations, 20% par les écosystèmes...le reste part à l'océan [29].

1.4. Risques pour l'environnement

Les produits pharmaceutiques, conçus pour être biologiquement actifs, peuvent induire des effets secondaires non souhaités dans l'environnement et ce, à de très faibles concentrations. La féminisation des poissons par l'éthinylestradiol contenu dans les pilules contraceptives est aujourd'hui avérée [30]. En Europe, environ 4000 références pharmaceutiques utilisées pour des usages humains et vétérinaires sont susceptibles d'atteindre le compartiment environnemental. Seulement près de 200 molécules ont été recherchées et étudiées [31].

1.4.1. Impact sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

L'évaluation des risques doit porter sur leurs effets toxiques ou allergisants lorsqu'ils se trouvent à l'état de traces au sein de mélanges complexes de polluants dans les eaux d'égouts et les eaux superficielles et sur la vérification qu'ils ne peuvent franchir les étapes de potabilisation. De plus, les antibiotiques peuvent induire des effets liés à leurs cibles spécifiques, c'est-à-dire influencer les biomasses bactériennes de l'environnement que ce soit dans les sols, les eaux superficielles, les stations d'assainissement ou les réseaux de distribution d'eau potable [32]. Dans ce cas, des perturbations peuvent se produire au sein des cycles épurateurs naturels et des dysfonctionnements peuvent apparaître au sein des systèmes d'assainissement [33].

Certaines études ont révélé des cas de féminisation de certains poissons exposés à des hormones de synthèse féminines provenant de la pilule contraceptive ou encore des phénomènes de résistance aux antibiotiques [34].

1.4.2. Risques pour l'homme

Une nocivité directe est observée, notamment un risque d'antibiorésistance chez les personnels qui travaillent dans les élevages [35]. Mais un des risques pour l'homme est l'ingestion de résidus médicamenteux par les poissons et coquillages commercialisés avec le risque de perturber la flore intestinale normale. Cette ingestion concerne aussi les viandes et peut aussi générer des problèmes d'allergie et de toxicité qui sont difficiles à diagnostiquer. Le danger principal est bien la sélection de bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou de transfert de gènes de résistances [36,37].

Il est souhaitable que des contrôles de qualité des aliments permettent une diminution des expositions humaines à ces médicaments [38].

1.4.3. Effet cocktail des médicaments dans l'environnement

Nous sommes, dans notre environnement, exposés à de nombreux perturbateurs endocriniens: Polluants, pesticides, médicaments, ces substances chimiques ont la particularité de pouvoir se faire passer pour nos hormones, modifiant nos fonctions physiologiques lorsqu'elles pénètrent dans l'organisme. Elles sont suspectées d'augmenter le risque d'obésité, de diabète, de certains cancers (sein, prostate, côlon), d'infertilité ou de maladies neurologiques. Mais leur toxicité dans la vie réelle, où on les rencontre de façon répétée et simultanée mais à très faible dose, est difficile à évaluer [39,40].

« L'effet cocktail » est une hypothèse avancée pour expliquer comment les méfaits sur la santé humaine de deux produits peuvent surpasser le cumul des toxicités individuelles de chaque molécule. «Pour schématiser, au lieu d'observer $1 + 1 = 2$, on a $1 + 1 = 50$ », illustre William Bourguet (Centre de biochimie structurale/INSERM), avec Patrick Balaguer (Institut de recherche en cancérologie de Montpellier) [41,42].

1.5. Procédés de traitement des eaux contaminées par des polluants médicamenteux

1.5.1. Procédés classiques**1.5.1.1. Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont communément utilisés pour le traitement des produits pharmaceutiques [43,44]. Ces procédés ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de la toxicité ou de la très faible biodégradabilité [45]. Dans le cas des produits pharmaceutiques non favorables au traitement biologique, il est nécessaire d'utiliser des systèmes réactifs beaucoup plus efficaces que ceux adoptés dans les procédés de purification conventionnels [46].

1.5.1.2. Procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires, les techniques d'adsorption, et en particulier l'adsorption sur charbon actif, l'osmose inverse et les procédés de coagulation et de floculation. Le principe de ces techniques est de séparer et concentrer les polluants, pour les éliminer ensuite par l'incinération ou par la mise en décharge. Ces techniques nécessitent de ce fait un traitement ultérieur [47-49].

1.5.1.3. Incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique dans le cas de petits volumes présentant une forte concentration. Cependant, elle est soumise à une réglementation de plus en plus stricte à cause de la possibilité de production de dioxines provenant des fumées d'incinération [50].

Dans un four tubulaire, la co-incinération de 23 médicaments avec des déchets de soin à 850 °C, 13 de ces médicaments ne sont pas complètement détruits mais le pourcentage de produits résiduels ne dépasse jamais 1.19%.

L'incinération de médicaments périmés en Algérie se fait au niveau de Lafarge qui propose un prix de 75Da/Kg de médicaments alors que les autres ont proposé un prix entre 170 et 300Da/Kg comme ECFERAL [51]. Le SNAPO veillera de son côté à généraliser cette opération sur l'ensemble des wilayas. Chaque officine stocke près de 100Kg/an de médicaments périmés, la quantité stockée au niveau national étant de 20000 tonnes/an [52].

1.5.2. Comparaison des procédés

Après un bref aperçu des principes de fonctionnement et le type d'application des procédés de dépollution, le tableau 1.1 présente leurs principaux avantages et inconvénients pour le traitement des polluants organiques.

Tableau 1.1. Comparaison des différents procédés classiques de dépollution [53].

Procédé	Avantages	Inconvénients
Biologique	-Approprié pour les polluants insolubles	-Grandes quantités de boues biologiques générées -Besoins énergétiques importants -Non élimination des composés toxiques ou non dégradés. -Nécessite des grands réservoirs d'aération
Physico-chimique	-Utilisation simple et rapide -Réduction de la DCO	-Formation de boues pré et post traitements nécessaires. -Ajouts de produits chimiques nécessaires. -Produits d'oxydation inconnus.
Incinération	-Efficacité de traitement exceptionnelle -Approprié pour les petits volumes de concentration élevée.	-Coût de traitement très élevé. -Production de dioxines. -Délai d'attente longue -Transport jusqu'à l'usine d'incinération

1.5.3. Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les Procédés d'oxydation avancée sont des procédés de traitement d'eau polluée ayant connu une évolution rapide au cours des vingt dernières années. Elles appartiennent à la dernière génération de techniques mises au point dans ce domaine. Elles ont pour but la minéralisation totale de polluants organiques en CO₂, H₂O et ions inorganiques. Lorsque la charge polluante est trop élevée ou le débit est trop important pour une minéralisation totale, elles visent au moins la dégradation des polluants en composés moins toxiques et biodégradables. Contrairement des méthodes physiques (séparation ou transfert de matière), les méthodes d'oxydation chimique visent la destruction des polluants cibles et non la séparation ou le changement de phase. 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, concentras, adsorbats, boues biologiques, etc.). De plus, elles fonctionnent à pression ambiante [28].

Les POA sont des techniques de traitement faisant appel à des intermédiaires

radicalaires très réactifs, particulièrement les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$). Les radicaux libres $\text{HO}_2\cdot$ et leur base conjuguée $\text{O}_2\cdot^-$ sont également utilisés dans les procédés de dégradation, mais ces radicaux possèdent un pouvoir oxydant bien plus faible que les radicaux hydroxyles [54].

Les radicaux hydroxyles ont été choisis parmi l'ensemble des oxydants les plus puissants susceptibles d'être appliqués à la dépollution des eaux (Tab. 1.2) car ils répondent à un ensemble de critères d'exigence: ne pas induire de pollution secondaire, ne pas être toxique, ne pas être corrosif pour les équipements, être le plus rentable possible et relativement simple à manipuler [55,56].

Tableau 1.2. Différents procédés d'oxydation [55].

Procédés non photochimique	Procédés photochimique
Peroxonation ($\text{O}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ H_2O_2
Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+} / \text{H}_2\text{O}_2$)	UV/ $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_3$
Sonochimie- Radiolyse	Photo-fenton
Electro-Fenton	Photocatalyse hétérogène
Oxydation électrochimique	Photolyse de l'eau (UV-V/ H_2O)

1.5.4. Description et caractéristiques de $\text{OH}\cdot$

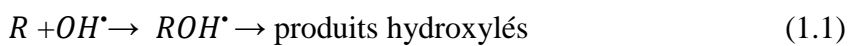
Le radical hydroxyle ($\text{OH}\cdot$) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente.

Cette caractéristique lui confère un caractère fortement polaire et par conséquent, il est très réactif vis-à-vis de nombreux composés organiques (aromatiques et aliphatiques), inorganiques et bactériens. Il s'agit d'espèces hautement réactives caractérisées par une demi-vie de l'ordre de 10^{-9} sec [21].

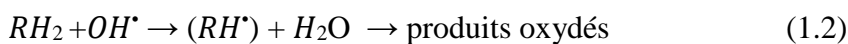
1.5.4.1. Réactivité des radicaux hydroxyles

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques en milieu aqueux sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (1.1) et (1.2) ont été proposées pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction [22]:

1^{er} cas : addition du radical OH[•] sur le composé organique R



2^{em} cas : élimination d'un atome d'hydrogène



1.6. Procédé Fenton

L'oxydation homogène avec le réactif de Fenton se produit en présence d'ions ferreux et du peroxyde d'hydrogène par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne qui amène à la formation des radicaux hydroxyles. Il s'agit d'une réaction d'oxydation catalytique. L'efficacité du procédé est étroitement liée au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2,8 et 3,2, ainsi qu'aux proportions relatives de peroxyde d'hydrogène et de catalyseur par rapport à la DCO de la solution à traiter. La possibilité d'adapter les concentrations de catalyseur et d'oxydant par rapport à la charge en polluants rend ce procédé tout aussi bien adapté au traitement des effluents qu'à l'élimination de médicaments sous la forme de micropolluants des eaux de surface.

L'oxydation Fenton peut être aussi une étape efficace de prétraitement en transformant les polluants en sous-produits facilement biodégradables et en réduisant la toxicité globale, améliorant ainsi l'efficacité du traitement biologique ultérieur [58].

1.6.1. Réactif de Fenton Fe²⁺/H₂O₂

La réaction principale, permettant la génération dans le milieu de radicaux hydroxyles et des réactions radicalaires en chaîne, est la suivante

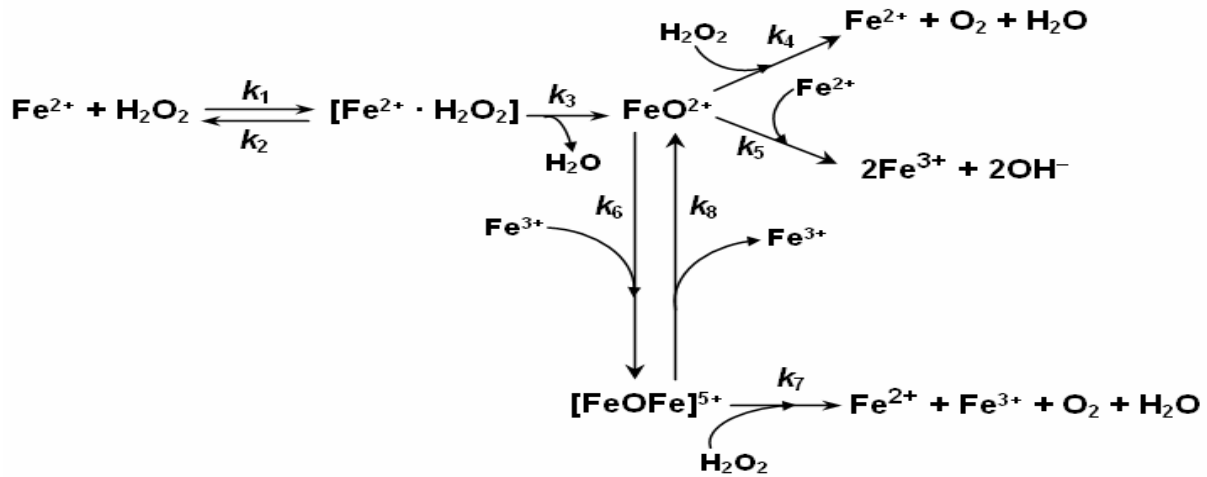


Le fer ferrique généré peut ensuite réagir avec le peroxyde d'hydrogène pour régénérer le fer ferreux : Fe³⁺ + H₂O₂ → Fe²⁺ + HO₂[•] + H⁺ (1.4)

Cette seconde réaction (1.3) est cinétiquement moins rapide que la première, et

présente un optimum en milieu acide. À leur tour, les radicaux HOO^\bullet peuvent réagir avec Fe^{3+} pour former O_2 et HO_2^- [57].

Les réactions qui ont lieu entre l'ion ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 sont résumées sur la réaction (1.5) [58] :



1.6.2. Influence des paramètres opératoires sur l'oxydation Fenton

1.6.2.1. pH de la solution

De nombreux travaux sur les procédés Fenton ont montré que le pH doit être compris entre 2,8 et 3,2 pour une dégradation optimale des polluants organiques.

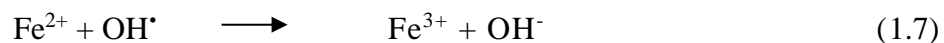
En solution aqueuse, le fer forme des complexes aqueux de forme (1.6), dont la concentration relative dépend du pH.



Par ailleurs, en augmentant le pH, le fer dissout a tendance à précipiter.

1.6.2.2. Concentration en fer

L'influence d'une forte concentration en fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre HO^\bullet et Fe^{2+} [24].

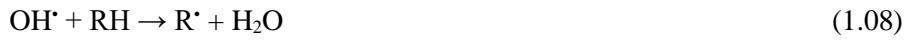


1.6.2.3. Concentration en oxydant

Il existe une plage de concentration optimale pour le peroxyde d'hydrogène, une concentration trop faible conduit à la réduction de vitesse de la réaction, une concentration trop élevée conduit les radicaux hydroxyles à réagir préférentiellement avec H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant [25].

1.6.2.4. Réaction de Fenton en présence de composés organiques

Dans les procédés Fenton, la production du radical est l'étape la plus importante. La liste des principales réactions qui se produisant en solution aqueuse en présence du réactif Fenton [26,27] sont regroupées comme suit :



1.6.2.5. Influence de la température sur l'évolution d'une réaction chimique

Soit l'expression de Van't Hoff $\nu = k [\text{Polluant}]^\alpha [\text{OH}^\bullet]^\beta$

K est indépendante des concentrations et du temps, dépend de la réaction étudiée et de la température. L'unité de K dépend de l'ordre global de la réaction.

$$K = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Où

K : constante de vitesse (h^{-1}).

E_a : énergie d'activation (J/mol).

A : facteur pré-exponentiel (h^{-1}).

R: constante des gaz parfait (J/mol.K).

T : température (K).

L'énergie d'activation (E_a), représente la barrière énergétique à franchir pour que la réaction s'effectue. Autrement dit, c'est l'énergie minimale requise pour qu'une réaction ait lieu à la suite d'une collision. Si l'énergie lors de la collision est inférieure à l'énergie d'activation, les molécules ne font que rebondir.

Cette quantité d'énergie nécessaire pour faire passer un corps A à sa forme active est appelée Énergie d'activation notée E_a [69].

1.6.2.6. Réactions parasites

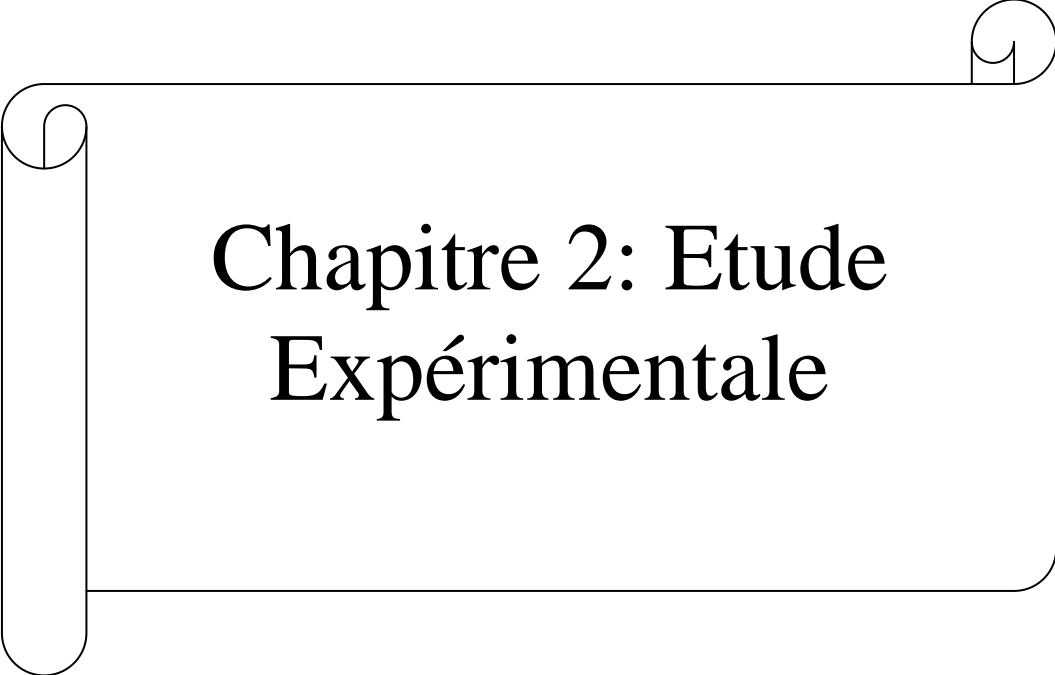
En pratique, il faut noter que les radicaux HO• peuvent être consommés par des ions présents dans les eaux à traiter ou par les réactifs utilisés pour génération tels que H₂O₂, O₃, Fe²⁺, Zn²⁺, Ag⁺, Na⁺, CO₃²⁻, HCO₃⁻, PO₄³⁻, SO₄²⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻ et NO₂⁻. Ces réactions vont avoir une conséquence négative sur l'efficacité du traitement ainsi que sur les conditions mises en œuvre des POA et leur optimisation [58].

1.6.3. Avantages et inconvénients du procédé Fenton

Les avantages et les inconvénients du procédé Fenton sont donnés par le tableau (1.4).

Tableau 1.3. Avantages et inconvénients du procédé Fenton.

Avantages	Inconvénients
-Procédé non polluant, non toxique, peu couteux et peut être utilisé seul ou comme prétraitement [28]. -Facile à la mise en œuvre et efficace pour le traitement des composés toxiques et non biodégradables [29,30].	-Problème de production de boues du fer [31]. -Défavorisé pour le traitement de grands volumes. -Technique limitée par la gamme de pH [28].



Chapitre 2: Etude Expérimentale

2.1. Propriétés physico-chimiques des médicaments utilisés

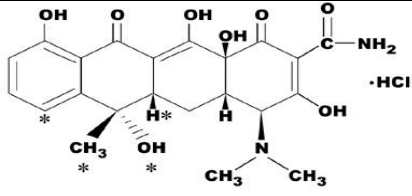
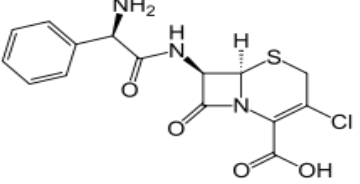
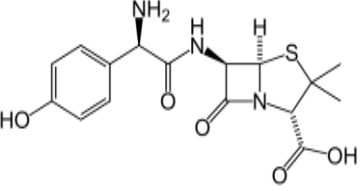
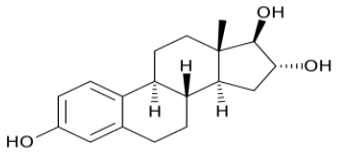
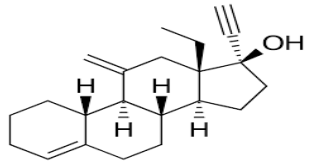
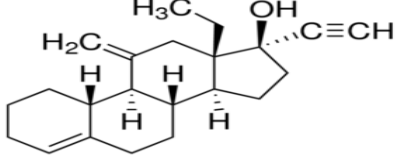
Les différents médicaments utilisés sont définis par la classe thérapeutique, le nom commercial du médicament, la structure chimique, la formule brute, la masse molaire, la biodisponibilité, le temps de demi-vie et la solubilité dans l'eau sont regroupés dans le tableau 2.1.

2.2. Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans cette étude sont donnés dans le tableau 2.2, par le nom du produit chimique utilisé, la formule brute, la formule chimique, la masse molaire, la solubilité, la température d'ébullition, la température de fusion, le fournisseur et l'apparence.

Tableau 2.1. Propriétés physico-chimiques des médicaments étudiés.

Classe thérapeutique	Nom de médicament	Structure chimique	Formule brute	Masse molaire (g/mole)	Bio-disponibilité (%)	Temps de demi- vie (h)	Solubilité dans l'eau (mg/l)
Antibiotiques	ORAPEN		$C_{16}H_{18}N_2O_5S$	350,389	70	0,6-1	240
	AUGMENTIN		$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	365,404	95	1	3430
	AMPILINE (ampiciline)		$C_{16}H_{19}N_3O_4S$	349,405	40	-	10,1
	OROKEN (Cefixime)		$C_{16}H_{15}N_5O_7S_2$	435,45	30-50	4-11,5	55,11
	LEXIN (Cefalexin)		$C_{16}H_{17}N_3O_4S$	347,389	90	0,6-1,2	1789

Antibiotiques	 <p>TETRALYSAL</p>	$C_{22}H_{24}N_2O_8$	444,435	80-90	10-12	231
	 <p>TABLICOR (Céfaclor)</p>	$C_{15}H_{14}ClN_3O_4S$	367,808	77	0.6-0.9	10
	 <p>AMOXICILLINE CLAMOXYL BIOPAMAX</p>	$C_{16}H_{19}N_3O_5S$	365,400	95	1	3430
Hormones	 <p>OVESTIN</p>	$C_{18}H_{24}O_3$	288,381	90	$1,65 \pm 0,82$	119
	 <p>CERAETTE</p>	$C_{22}H_{30}O$	310,473	76	30	0.27
	 <p>GRACIAL</p>	$C_{21}H_{28}O$	296,443	60	30	50

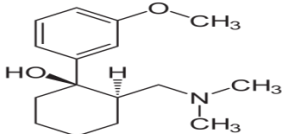
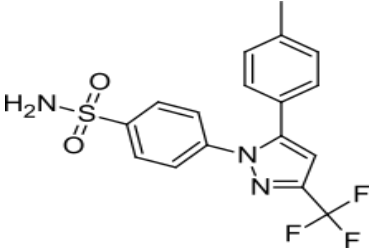
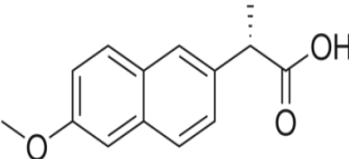
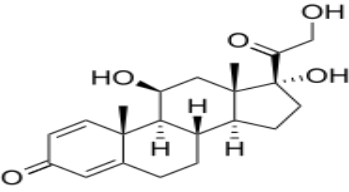
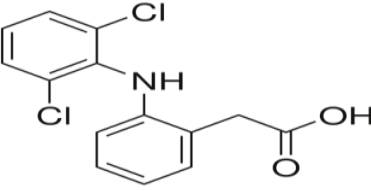
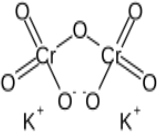

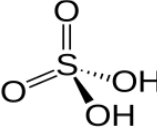
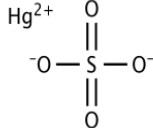
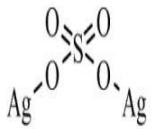

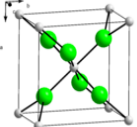

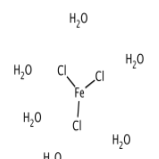

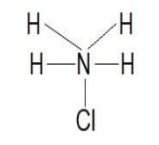

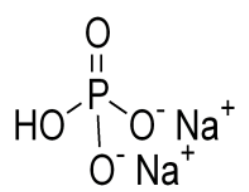

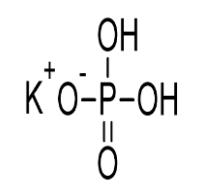

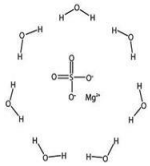


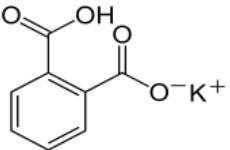

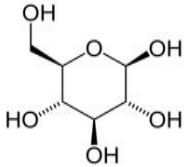
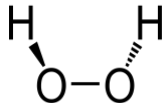
Antalgique	TRAMADOL 	C ₁₆ H ₂₅ NO ₂	263,375	70	7	750
Anti-inflammatoire	CELEBREX (Celecoxib) 	C ₁₇ H ₁₄ F ₃ N ₃ O ₂ S	381,372	25	8-12	330
	NAREX (Naproxène) 	C ₁₄ H ₁₄ O ₃	230,259	95	12-17	15,9
	SOLUPRED (Prednisolon) 	C ₂₁ H ₂₈ O ₅	360,444	mauvaise	18-36	Peu soluble
	RUFENAL (Diclofenac) 	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₂ NO ₂	296,149	100	1-2	2,37

Tableau 2.2. Listes des produits chimiques utilisés.

Produit chimique	Formule brute	Formule chimique	Masse molaire (g/mole)	Solubilité (g/l)	T° d'ébullition (C°)	T° de fusion (C°)	Fournisseur	Apparence
Bichromate de potassium	$K_2Cr_2O_7$		294,18	11,7	500	398	BIOCHEM Chemopharma	
Acide sulfurique	H_2SO_4		98,08	25,6	337	10.31	Honeywell	Liquide hygroscopique, huileux, incolore
Sulfate de mercure	$HgSO_4$		296,65	insoluble	-	-39	BIOCHEM Chemopharma	Cristaux mono-chimiques blancs
Sulfate d'argent	Ag_2SO_4		311,80	8	1085	652	BIOCHEM Chemopharma	
Chlorure de calcium	$CaCl_2$		111	745	1935	772	SIGMA- ALDRICH	

Chlorure de fer	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 	162,40	920	315	306	BIOCHEM Chemopharma	
Chlorures d'ammonium	NH_4Cl 	53,50	520	388	297	BIOCHEM Chemopharma	
Hydrogéno-phosphate de sodium	Na_2HPO_4 	141,96	77	-	250	SIGMA-ALDRICH	
phosphate de potassium	KH_2PO_4 	136,09	250	400	252,6	BIOCHEM Chemopharma	

Sulfate de magnésium heptandrie	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$		120,37	356	-	1124	BIOCHEM Chemopharma	
Hydroxyde de sodium	NaOH	$Na^+ OH^-$	39,40	1090	1390	318	SIGMA-ALDRICH	
Phtalate acide de potassium	$C_8H_5KO_4$		204,22	-	300	80	SIGMA-ALDRICH-MERCK	
Glucose	$C_6H_{12}O_6$		180,16	900	-	146	SIGMA-ALDRICH	Poudre blanche
Peroxyde d'hydrogène	H_2O_2		34,01	soluble	151,4	-0,89	BIOCHEM Chemopharma	Liquide incolore

2.3. Appareillage et verreries

Les différents appareillages et verreries utilisés dans cette étude sont regroupés dans le tableau 2.3 et tableau 2.4.

Tableau 2.3. Appareillage du laboratoire chimie de l'environnement utilisé.

Désignation	Caractéristiques	Usage	Appareil
Balance	Précision (4 chiffres après la virgule)	Pesée	
Centrifugeuse (EBA20)	Occupe 8 places	Centrifugation	
Plaque d'agitation	Capacité d'agitation : 10 litres V: 100 à 2000 tr/mn	Agitation	
Étuve	$T_{\max} : 300^{\circ}\text{C}$	Séchage	
Bloc chauffant (DCO-mètre)	Occupe 24 places $T_{\max} : 200^{\circ}\text{C}$ $\text{Temps}_{\max} : 199\text{min}$	Oxydation des échantillons	
Spectrophotomètre	UV-visible	-Analyser la DCO des échantillons -Balayages du spectre.	
PH- mètre mobile	Indicateur de stabilité pour une lecture sûre	Évaluation du pH et du T° d'une solution	
DBO-mètre	Occupe 8 places Agitation automatique	Analyser la DBO des échantillons	
Bain thermostatique	À affichage numérique, réfrigéré $T_{\max} : 100^{\circ}\text{C}$ $T_{\min} : -25^{\circ}\text{C}$	Offrir un contrôle précis de la T°	

Tableau 2.4. Verreries et autres matériels utilisés.

Verreries	Autres
Béchers ; Fioles jaugées ; Erlenmeyers ; Éprouvettes graduées ; Cellules à double paroi ; Cristallisoirs ; Pipettes ; Verres de montre ; Entonnoir ; Tubes à essai ; Tubes de DCO ; Flacons en verre ;	Pro pipette ; Micropipette ; Pissettes à eau distillée ; Barreaux magnétiques ; Papier Joseph ; Spatule ; Seringues ; Porte tube ; Gant et masque de sécurité ; Bavette;

2.4. Préparation des solutions médicamenteuses

Pour le traitement par le procédé Fenton, les solutions de médicaments périmés ont été préparées de manière suivante :

- **Pour les comprimés**

Après broyage du mélange de médicament dans un mortier, 2g du mélange ont été dissoute dans une fiole jaugé de 1L.

- **Pour les poudres ou les gélules**

2 g du mélange ont été dissoute dans une fiole jaugée de 1L.

Les différents mélanges de médicament périmés qui utilisés dans cette étude, à savoir les antibiotiques (solutions 1-2), les antalgiques (solution 3), les anti-inflammatoires (solution 4) et le mélange (solutions 1-4) des médicaments sont résumés dans le tableau 2.5.

Tableau 2.5. Solutions chargées en médicaments périmés.

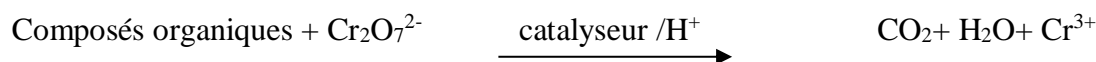
Classe thérapeutique	N° de Mélange	Nom de médicament
Antibiotiques	01	Orapen Augmentine Ampiline
	02	Orapen Augmentine Ampiline Oroken Lexin Tetralysal Tabiclor Amoxicilline Clamoxyl Biopamax
Antalgique	03	Tramadol
Anti-inflammatoires	04	Celebrex Narex Solupred Rufenal
Mélange	05	01, 02, 03 et 04

2.5. Analyse de la demande chimique en oxygène (DCO)

La DCO permet d'apprécier la concentration en matières organiques ou minérales, dissoutes ou en suspension dans l'eau, à travers la quantité d'oxygène nécessaire à leur oxydation chimique totale.

La quantité d'oxygène utilisée par les réactions d'oxydation a été évoluée en mg d'O₂/L, à partir de la mesure du résidu de réactifs au bout de 2 h. L'oxydation s'effectue à chaud, en milieu acide, en présence d'un excès d'oxydant [59].

La consommation d'oxygène par l'échantillon provoque un changement de couleur dont l'absorbance est proportionnelle à la quantité de dichromate de potassium réduit et se mesure en équivalent d'oxygène.



2.5.1. Préparation des solutions

2.5.1.1. Préparation de la solution de digestion

Dans une fiole jaugée de 1000mL, 10,2g de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ a été préalablement séché à 105°C pendant 2 heures et dissoute dans 500mL d'eau distillée. Puis, 167mL de H_2SO_4 et 33,3g de HgSO_4 ont été doucement rajoutés sous la haute. Après refroidissement notre préparation a été complété jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée et conservée à l'obscurité [60].

2.5.1.2. Préparation du réactif acide

5.5g d' Ag_2SO_4 a été ajouté dans 1Kg de H_2SO_4 . Puis laisser 1 à 2 jours avant l'utilisation afin qu' Ag_2SO_4 soit complètement dissous et conserver à l'obscurité [60].

2.5.1.3. Préparation de la solution étalon biphtalate de potassium

Dans une fiole jaugée de 1000mL, 851 mg de $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ préalablement séché à 120°C pendant 2 heures et dissoute dans 800mL d'eau distillée, et conserver pendant 2 ans à 4°C [60].

2.5.2. Courbe d'étalonnage de la DCO

Une solution de Biphtalate de potassium de 851 mg/L a théoriquement une valeur de DCO de 1000 mgO_2/L .

Des dilutions sont effectuées dans des fioles jaugées de 100mL selon la gamme d'étude puis 0,5mL d'acide sulfurique à 9N est ajouté et complété avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. La figure 2.1 donne la courbe de calibration de biphtalate de potassium, c'est à dire l'absorbance en fonction DCO ($\text{mg O}_2/\text{L}$).

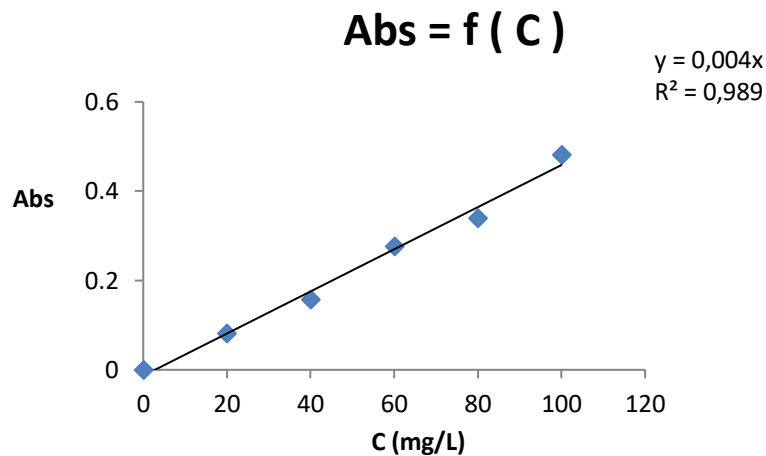


Figure 2.1. Courbe d'étalonnage de la DCO.

(Loi de Beer-Lambert : $A = a.C$, $a = 0,0004$)

2.5.3. Mesure de la DCO

À l'aide d'une pipette 2,5mL d'échantillon a été prélevé et introduit dans un tube de DCO. Puis 1,5mL de la solution de digestion ont été rajoutés dans chaque tube puis 3,5mL du réactif acide a été additionné, Les tubes sont vissés et portés dans un bloc chauffant (DCO-mètre) à une température de 148°C pendant 2 heures.

Après refroidissement des tubes, une lecture de l'absorbance des échantillons est effectuée avec un spectrophotomètre réglé à une longueur d'onde $\lambda = 600$ nm, ceci a été effectué après étalonnage de l'appareillage

L'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution au cours du traitement permet d'estimer l'efficacité de la dépollution par le procédé utilisé. Le pourcentage d'abattement en DCO est estimé par la relation suivante :

$$\% \text{ DCO} = \left[\frac{\text{DCO}_0 - \text{DCO}_t}{\text{DCO}_0} \right]$$

DCO_0 : Demande Chimique en Oxygène initiale de l'échantillon initial, exprimée en $\text{mg O}_2/\text{L}$.

DCO_t : Demande Chimique en Oxygène à l'instant (t) de l'échantillon traité, exprimée en $\text{mg O}_2/\text{L}$.

2.6. Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO₅)

La DBO₅ est le paramètre le plus utilisé pour estimer le taux de dégradation d'une substance organique dissoute dans l'eau, en présence des micro-organismes. La DBO₅ mesure la quantité d'oxygène nécessaire pour dégrader biologiquement la matière organique présente dans l'eau usée. Elle repose sur le principe de la méthode respirométrique (sans mercure), en utilisant le système OxiTop. Cette méthode donne la mesure directe de l'oxygène consommé par les micro-organismes dans un récipient clos dans des conditions d'agitation. Le dioxyde de carbone produit métaboliquement par les bactéries est piégé par des pastilles de soude (NaOH) contenues dans le réservoir de la bouteille ; il en résulte une chute de pression dans le système, directement proportionnelle à la quantité d'oxygène consommée. Cette chute de pression est mesurée par un capteur surmontant la bouteille. La DBO est mesurée au bout de 5 jours (DBO₅), à 20°C (température favorable à l'activité des micro-organismes consommateurs d'O₂) et à l'obscurité (afin d'éviter toute photosynthèse parasite) [61].

2.6.1. Préparation des boues activées

Les boues activées utilisées dans cette étude ont été récupérées dans une station d'épuration des eaux usées de la wilaya de Tizi-Ouzou ; l'ONA (l'Office National d'Assainissement). L'ONA est située sur la rive gauche d'Oued Sebaou à 200 m en amont du Pont de Bougie sur le chemin de Wilaya n° 124 reliant Tizi-Ouzou à Bejaïa. La STEP est donc implantée à la sortie Est de la ville de Tizi-Ouzou, en dehors du tissu urbain. D'une superficie de 35591 m² dont 14714 m². La station d'épuration est d'une capacité de 120 000 équivalents habitants ; qui a été conçue pour épurer les eaux usées urbaines afin de protéger le milieu récepteur, en l'occurrence l'Oued Sebaou.

Les boues ont été lavées 5 fois avec de l'eau de robinet, afin d'éliminer tout autre aliment que ceux contenus dans les milieux de culture et 3 fois avec l'eau distillée. Après chaque lavage, une centrifugation à 40 tours a été procédée, pendant 1 minute. Le surnageant est séparé du culot (boues), afin d'éliminer toute source résiduelle de carbone ou minérale. Après lavage des boues, la quantité de matière sèche est déterminée afin de calculer la concentration en boues dans le réacteur. L'inoculum microbien considéré est de 0,05 g/L.

Une série de solutions nutritives, ainsi que la solution tampon ont été préparées (Tab. 2.6), afin d'assurer les conditions favorables à la croissance des microorganismes, lors d'estimation de la DBO₅.

Tableau 2.6. Solutions de nutriments et solution tampon.

Nutriment	MgSO ₄ .7H ₂ O	CaCl ₂	FeCl ₃	NH ₄ Cl
Concentration	22,50 g/L	27,50 g/L	0,15 g/L	2,00 g/L
Solution tampon	NaHPO ₄		KH ₂ PO ₄	
Concentration	6,80		2,80	

2.6.2. Échantillons à analyser

2.6.2.1. Choix de la gamme

À partir de la valeur expérimentale de la DCO, la gamme de la DBO₅ est calculée à partir de $DBO_5 = \frac{DCO}{1.46}$, afin de déterminer le volume de l'échantillon à utiliser (V_{ech}), le volume totale (V_T), volume de solution de bactéries (V_{BA}), de nutriments (V_{Nut}) et la solution tampon (V_{ST}) à ajouter (Tab. 2.7) [62,63].

Tableau 2.7. Gamme de la DBO₅.

Gamme de DBO ₅ (mg O ₂ L ⁻¹)	V _T (mL)	Facteur	V _{Nut} (μL)	V _{ST} (mL)	V _{BA} (mL)
0-40	432	1	800	4	50
0-80	365	2	650	3	40
0-200	250	5	450	2	30
0-400	164	10	250	1,25	20
0-800	97	20	175	0,85	11
0-2000	43,5	50	75	0,35	5

Selon la gamme de DBO₅ ($V_T = V_{Ech} + \sum V_{Nut} + V_{ST} + V_{BA}$). Les solutions à analyser sont ajustées à pH = 7 ± 0,2 avant l'ajout de solution de bactéries dans les flacons à DBO₅.

Ces derniers sont soumis sous agitation magnétiques pendant 2 heures afin de permettre l'oxygénation des solutions. Ensuite mettre 2 pastilles de NaOH dans le capuchon en caoutchouc et visser les systèmes OxyTop.

Lors de l'analyse de la DBO₅, la solution témoin et l'échantillon à blanc sont lancés en parallèle. Toutes les expériences réalisées sont toujours dupliquées, afin de vérifier la reproductibilité des résultats.

2.6.3. Estimation de la Biodégradabilité

La biodégradabilité traduit l'aptitude d'un effluent à être décomposé ou oxydé par les micro-organismes qui interviennent dans le processus d'épuration biologique des eaux [61]. La biodégradabilité est exprimée par un coefficient K (2.1), tel que

$$K = \frac{DBO_5}{DCO} \quad (2.1)$$

$K > 0,4$, signifie que les matières oxydables sont constituées en grande partie de matières fortement biodégradables ;

$0,2 < K < 0,4$, signifie que les matières oxydables sont peu biodégradables.

$K < 0,2$, les matières oxydables sont non biodégradables.

2.7. Techniques d'analyses

2.7.1. Spectrophotométrie UV-Visible

La technique de spectrophotométrie est basée sur la propriété de la matière, et plus particulièrement de certaines molécules, d'absorber certaines longueurs d'ondes du spectre UV-Visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** (2.2) qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration, aussi bien qu'une étude structurale des spectres d'absorption.

Cette méthode est basée sur l'utilisation d'un spectrophotomètre qui détermine l'absorption d'une solution pour une longueur d'onde donnée [64,65].

$$\text{Loi de Beer-Lambert : } A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (2.2)$$

Avec :

A: absorbance

ϵ : Coefficient d'extinction molaire.

C: la concentration molaire

l: Longueur du chemin optique.



Figure 2.2. Appareil d'analyse UV-Visible.

2.8. Dispositif expérimental du procédé Fenton

L'oxydation des médicaments périmés par le procédé Fenton a été réalisée dans une cellule à double paroi de capacité 250mL (en verre). La cellule est reliée à un bain thermostatique pour maintenir le mélange à traiter à une température constante (Fig. 2.3).

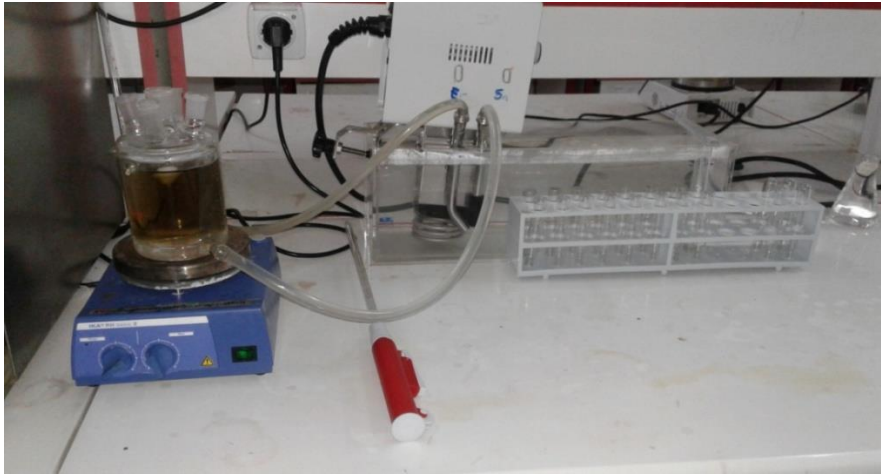


Figure 2.3. Montage expérimental du procédé Fenton

Les solutions à traiter ont été fixées initialement à pH 3, cette valeur est maintenue durant toute l'expérience [64,65].

2.8.1. Modèle de l'évolution de la couleur pour le mélange des solutions médicamenteuses au cours du traitement par le procédé Fenton

Ces figures représentent l'évolution de la couleur au cours de l'oxydation d'un mélange des solutions médicamenteuses par le procédé Fenton.

L'oxydation de notre polluant peut être remarquable par la dégradation de couleur.

Apparence initiale

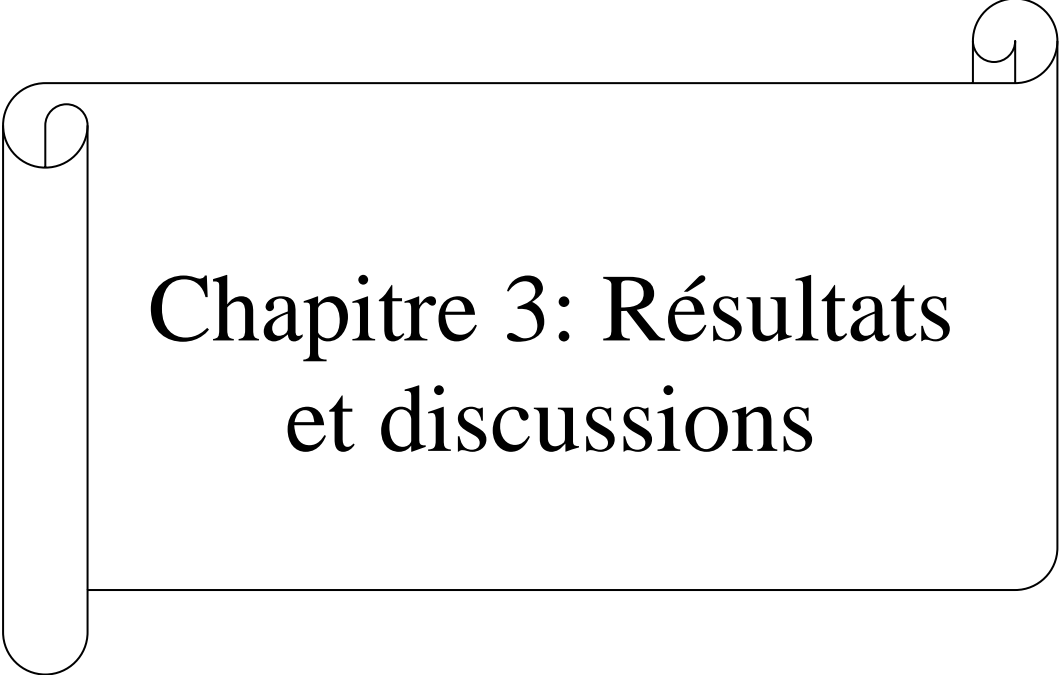
Apparence durant le
traitement

Apparence finale



Figures 2.4. Évolution de la couleur au cours du traitement

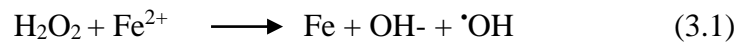
(a) Apparence initiale, (b) Apparence durant le traitement, (c) Apparence finale



Chapitre 3: Résultats et discussions

3.1. Oxydation de médicaments périmés par le procédé Fenton

La génération in situ des radicaux hydroxyles (HO^\bullet) via la réaction de Fenton (3.1) peuvent efficacement oxyder les polluants organiques biorécalcitrants et toxiques, en milieu aqueux.



Dans ce travail, l'influence des paramètres expérimentaux tels que : la concentration en catalyseur Fe^{2+} , la concentration en peroxyde d'hydrogène, la concentration initiale en mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) et la température sur l'oxydation par le procédé Fenton a été étudiée.

Les conditions optimales de concentration en ions ferreux et concentration en peroxyde d'hydrogène à température ambiante ont été fixées pour tester les cinétiques d'oxydation du mélange des solutions 1, 2, 3, 4 et 5 et la cinétique d'oxydation du médicament périmé. Par ailleurs, les effets des paramètres expérimentaux sur les constantes de vitesse apparente des mélanges d'antibiotiques périmés ont été déterminés. L'efficacité du traitement par le procédé Fenton est, également, estimée par l'évolution de l'oxydation au cours du temps.

3.2. Étude de l'influence des paramètres sur la cinétique d'oxydation de mélange de médicaments périmés par le procédé Fenton

Le procédé Fenton fait intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de l'oxydation. Parmi ces paramètres, on distingue la concentration en catalyseur, la concentration initiale en mélange d'antibiotiques périmés, la concentration en peroxyde d'hydrogène et la température. Le pH optimal pour le procédé Fenton est de 3 [66].

3.2.1. Effet de la concentration de FeSO_4

La solution aqueuse d'antibiotiques périmés (solution 1) de 1g/L a été traitée par procédé Fenton dans les conditions suivantes : températures= 50°C, pH=3, concentration en peroxyde d'hydrogène= 0,1mol/L et concentrations en catalyseur

$\text{FeSO}_4 = 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ et $0,8\text{mmol/L}$. La figure 3.1 montre une diminution significative de la DCO en fonction du temps.

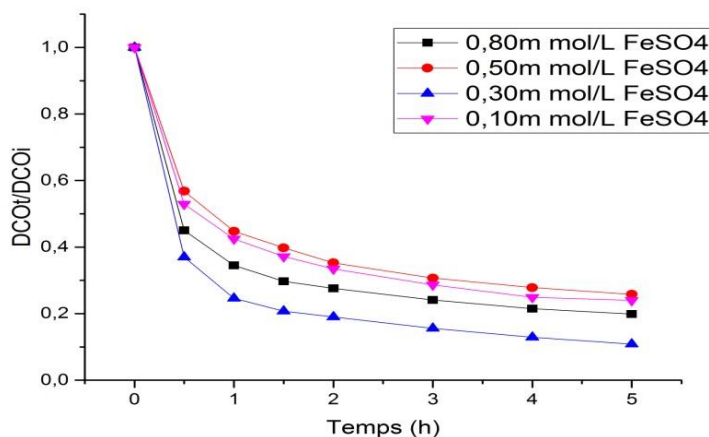


Figure 3.1. Influence de la concentration en FeSO_4 sur l'oxydation par le procédé Fenton. Mélange d'antibiotique périmé (solution 1) = 1g/L ; $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1\text{ mol/L}$; $[\text{FeSO}_4] = 0,1 ; 0,3 ; 0,5$ et $0,8\text{mmol/L}$; $T = 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.

D'après la figure 3.1, une relation de dépendance entre l'efficacité de l'oxydation du polluant et la concentration initiale en ions FeSO_4 a été constatée. En effet, le taux d'oxydation a été diminué de 90 à 78% quand la concentration en FeSO_4 est passée de 0,3 à l'une des concentrations (0,1, 0,5 et $0,8\text{mmol/L}$). Toutefois, l'ajout excessif du catalyseur agit négativement sur l'oxydation du polluant et la cinétique de la réaction devient lente. Ceci peut être expliqué par l'augmentation de taux des réactions parasites qui consomment les radicaux hydroxyles (réaction 1.1) [61-62]. Ainsi la valeur optimale de la concentration en FeSO_4 sélectionnée pour la suite des expériences est $0,3\text{mmol/L}$.

3.2.2. Effet de la concentration en H_2O_2

Une fois la concentration optimale du catalyseur FeSO_4 est déterminée et le pH fixé à 3, la concentration en polluant à 1g/L , la température à 50°C et la concentration de H_2O_2 variant de $0,05\text{-}0,2\text{mol/L}$, l'oxydation du mélange d'antibiotique périmé en fonction du temps est représentée sur la figure (3.2).

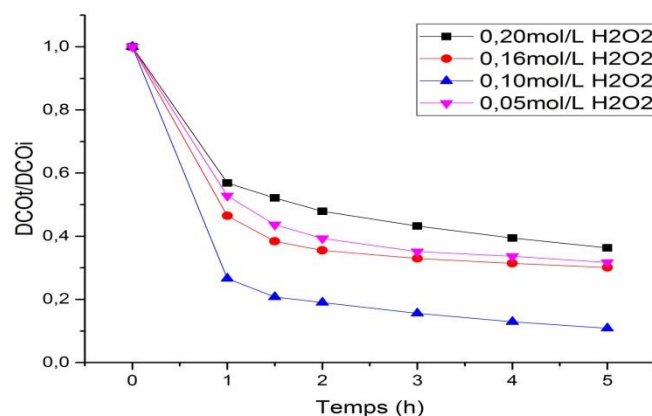


Figure 3.2. Influence de la concentration en H_2O_2 sur l'oxydation par le procédé Fenton. Mélange d'antibiotique périmé (solution 1) = 1g/L; $[FeSO_4] = 0,3mmol/L$ et $[H_2O_2] = 0,05 ; 0,1 ; 0,16$ et $0,2mol/L$; $T = 50^\circ C$ et $pH = 3$

D'après la figure 3.2, le taux d'oxydation a été augmenté de 68 à 89% lorsque la concentration en H_2O_2 est passée de 0,05 à 0,10mol/L, une concentration trop faible conduit à la réduction de vitesse de la réaction. Par contre le taux d'oxydation est diminué de 89 à 70 jusqu'à 64% quand la concentration en H_2O_2 a été augmenté de (0,10-0,16 à 0,20mol/L) successivement, une concentration trop élevée conduit les HO^\bullet à réagir préférentiellement avec H_2O_2 plutôt qu'avec le polluant [28,53]. Ainsi la valeur optimale de la concentration en H_2O_2 sélectionnée pour la suite des expériences est 0,10mol/L.

3.2.3. Effet de la concentration du mélange d'antibiotiques périmés (solution 1)

L'oxydation d'un mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) de concentration variant de 0.5-1g/L a été étudiée pour une concentration optimale en catalyseur et en peroxyde d'hydrogène déterminée, une température de $50^\circ C$ et un $pH = 3$. Les cinétiques d'oxydation diminuent exponentiellement au cours du traitement. Ainsi, le procédé Fenton est applicable pour une large gamme de concentrations (Fig. 3.3).

D'après la figure 3.3, lorsque la concentration en Polluant a été augmentée de 0,50 à (0,75-1,00g/L), une diminution de taux d'oxydation de 98 à (88-63%) successivement a été constatée, l'augmentation de la concentration en Polluant augmente le nombre des molécules

à dégrader pour le même nombre de radicaux hydroxyles [60]. Ainsi la valeur optimale de la concentration en Polluant retenue pour la suite des expériences est 0,50g/L.

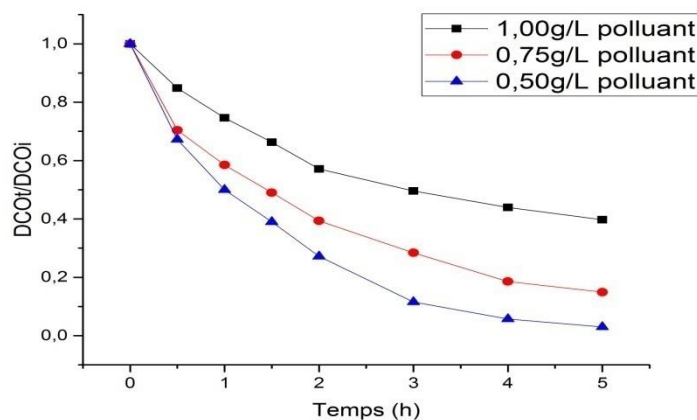


Figure 3.3. Influence de la concentration en mélange d'antibiotiques périmés (solution 1) : 0,5-1g/L sur l'oxydation par le procédé Fenton. $[H_2O_2] = 0,1\text{mol/L}$; $[FeSO_4] = 0,3\text{mmol/L}$; $T = 50^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 3$.

3.2.4. Effet de la température

Pour évaluer les cinétiques d'oxydation par le procédé Fenton (Fig. 3.4), les conditions optimales définies précédemment, à savoir : $[\text{polluant}] = 0,5\text{g/L}$; $[FeSO_4] = 0,3\text{mmol/L}$; $[H_2O_2] = 0,1\text{mol/L}$ et $\text{pH} = 3$ ont été appliquée pour une variation de température $T = 20, 30, 40$ et 50°C .

D'après la figure 3.4, une relation de proportionnalité entre l'efficacité de l'oxydation du polluant et la température a été constatée. En effet, le taux d'oxydation a été augmenté de (20 à 97%) avec l'augmentation de la température de (20 à 50°C) successivement, l'augmentation de température favorise la formation des radicaux OH^\bullet selon la loi d'Arrhenius, mais elle favorise aussi la décomposition de H_2O_2 en oxygène et eau, en particulier au-delà de 60°C . Ainsi la température optimale tirée pour la suite des expériences est 50°C .

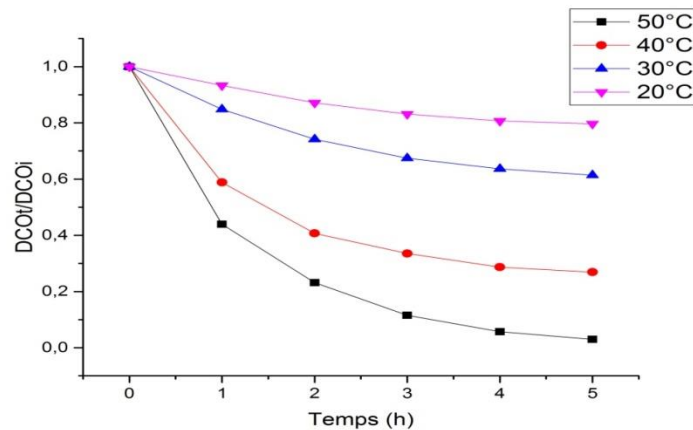


Figure 3.4. Influence de la température : T=20, 30, 40 et 50°C sur l'oxydation par le procédé Fenton. $[\text{H}_2\text{O}_2] = 0,1\text{mol/L}$; $[\text{FeSO}_4] = 0,3\text{mmol/L}$; $[\text{polluant}] = 0,5\text{g/L}$ et $\text{pH} = 3$.

3.2.5. Détermination des constantes de vitesse apparente des mélanges d'antibiotique périmés

Les constantes de vitesse apparente des mélanges d'antibiotique périmé dans les conditions opératoires sont déterminées en considérant un état quasi-stationnaire de la concentration des radicaux hydroxyles, puisque ceux-ci présentent une réactivité extrêmement élevée vis-à-vis des composés organiques et une durée de vie très faible, de l'ordre de quelques nanosecondes [67]. Par conséquent, ces radicaux ne s'accumulent pas dans la solution. Ainsi, la réaction d'oxydation des composés organiques par les HO^\bullet peut être assimilée à une cinétique de pseudo-premier ordre. La vitesse d'oxydation de l'antibiotique est donnée par l'équation 3.1.

$$V = \frac{-d[\text{polluant}]}{dt} = k_{\text{abs}(\text{polluant})} [\text{polluant}] [\text{OH}^\bullet] = k_{\text{app}(\text{polluant})} [\text{polluant}] \quad (3.1)$$

Avec : $k_{\text{abs}(\text{polluant})} [\text{OH}^\bullet] = k_{\text{app}(\text{polluant})}$

L'intégration de l'équation différentielle (3.1) donne :

$$\ln \frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t} = k_{\text{app}(\text{polluant})} t \quad (3.2)$$

Ainsi, la pente de la courbe $\ln \frac{[\text{polluant}]_0}{[\text{polluant}]_t} = f(t)$, permet de déterminer la constante de vitesse apparente (k_{app}) de la réaction d'oxydation du polluant par les radicaux hydroxyles. Cette loi cinétique de pseudo-premier ordre d'oxydation de polluant par le procédé Fenton est tout à fait en accord avec les valeurs expérimentales observées sur la figure 3.5. Les valeurs des coefficients de corrélation des droites obtenues sont examinées.

Les constantes apparentes ont été déterminées dans les conditions optimales de concentration en polluant, concentration en peroxyde d'hydrogène, concentration en catalyseur, température allant de 20-50°C et pH 3. La valeur de la constante apparente croît avec l'augmentation de la température.

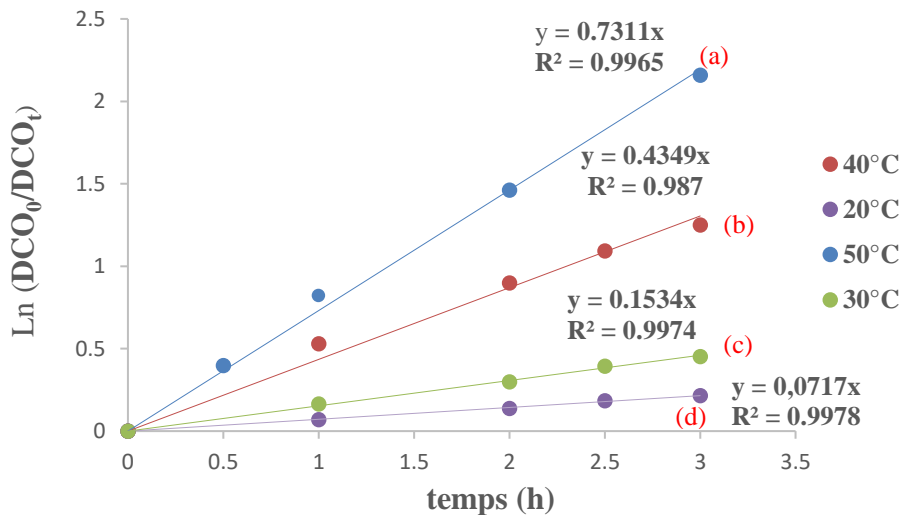


Figure 3.5. Constante cinétique de pseudo-premier ordre de mélange d'antibiotiques périmés par le procédé Fenton, [polluant] 0,5 g/L ; [H₂O₂] = 0,1 mol/L ; [FeSO₄] = 0,3 mmol/L ; pH = 3
(a) T=50°C, (b) T=40°C, (c) T=30°C, (d) T=20°C

3.2.6 Détermination de l'énergie d'activation

Pour déterminer l'énergie d'activation, les constantes de vitesses obtenues à partir des cinétiques d'oxydation des mélanges d'antibiotiques périmés ont été utilisées et l'équation d'Arrhenius donnée par l'expression suivante :

$$K = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \Rightarrow \ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

La loi d'Arrhenius peut s'écrire sous la forme $\ln k = \ln A - 1/T$. Cette équation permet d'obtenir les paramètres d'Arrhenius, à savoir l'énergie d'activation (E_a), donné par la pente de la droite ($-E_a/R$) et le facteur pré-exponentiel A , obtenu à partir de l'ordonnée à l'origine $\ln A$ (Fig. 3.6) Ces paramètres sont de 63,15kJ/mol et de $12,64.10^9 h^{-1}$, respectivement. La valeur de l'énergie d'activation obtenue lors de ce traitement est plus supérieure à celle obtenue par Marco et al. (28,2kJ/mole) dans le traitement des margines par le système Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) [68]. Elle est aussi supérieure à celle donné par Bautista (50,7 kJ/mole) pour le traitement des eaux de l'industrie cosmétique [69].

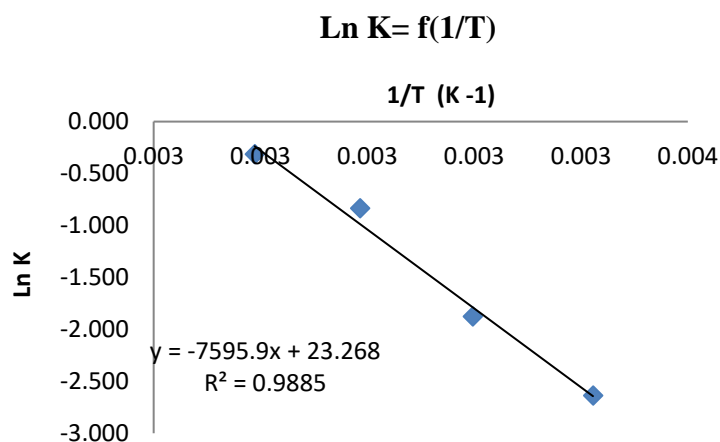


Figure 3.6. Détermination de l'énergie d'activation

3.3. Traitement des différentes classes thérapeutiques périmés par procédé Fenton

L'oxydation des médicaments périmés par procédé Fenton a été réalisée dans les conditions optimales de : concentration en catalyseur 0,3mmol/L ; concentration en peroxyde d'hydrogène 0,1mol/L ; concentration en polluant (0,50-0,75g/L) ; température (40-50°C) et pH= 3.

Une cinétique d'oxydation par le procédé Fenton a été observée (Fig.3.7). Elle suit une décroissance exponentielle au cours du temps pour les différentes classes thérapeutiques considérées. Ce qui laisse suggérer une cinétique de pseudo-premier ordre.

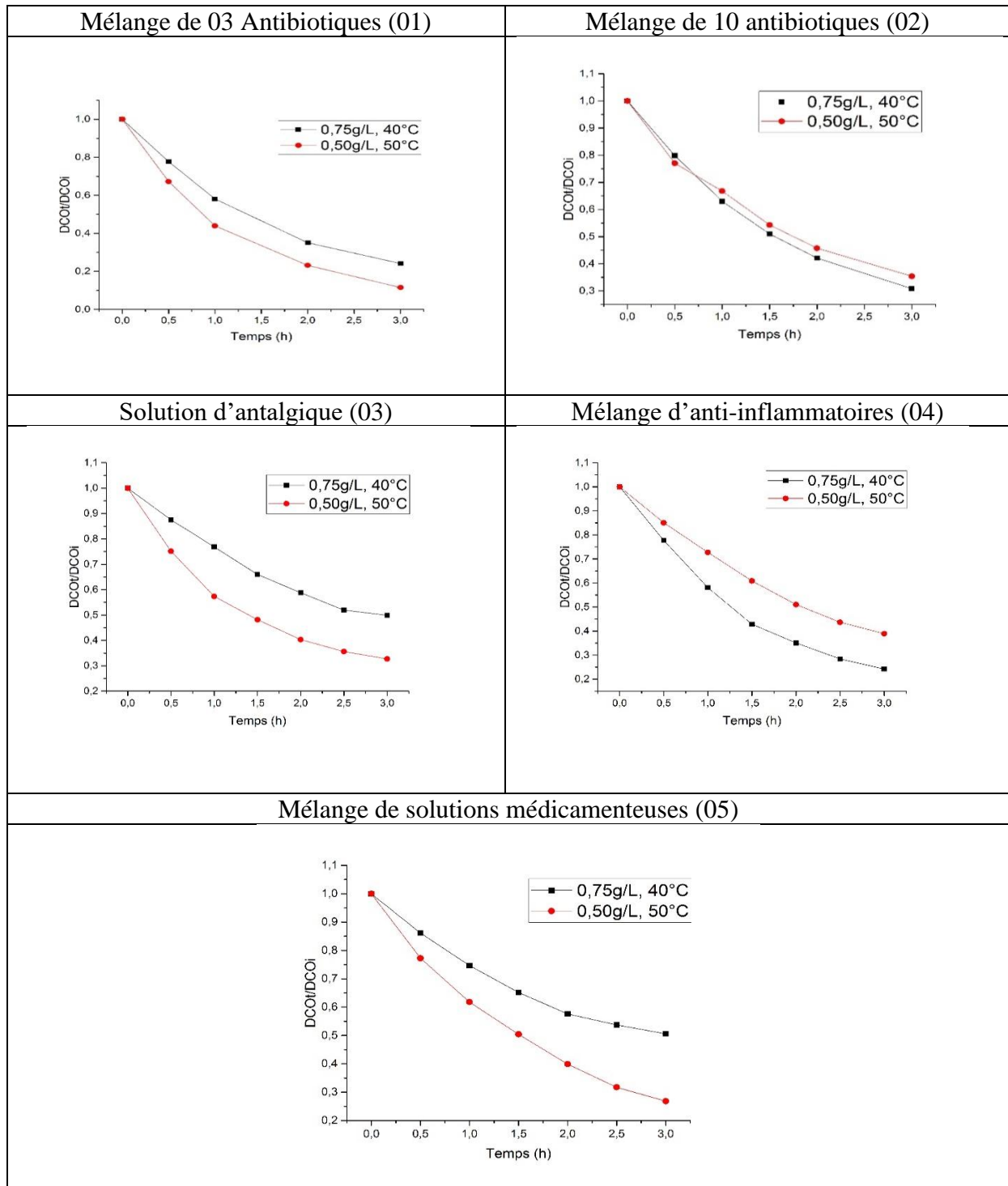


Figure 3.7. Cinétique d'oxydation des différentes classes thérapeutiques (a), (b), (c), (d) et (e) par le procédé Fenton. [polluant] 0,5-0,75g/L ; [H₂O₂] = 0,1mol/L ; [FeSO₄] = 0,3mmol/L ; T= 40-50°C et pH = 3.

Pour une concentration de 0,5g/L en polluant et une température de 50°C, un taux d'abattement en DCO de 75 ; 83 et 65% est obtenu après 3 heure d'oxydation pour le

mélange de 3 antibiotiques, la solution d'antalgique et le mélange de solution médicamenteuses respectivement. Par contre, pour une concentration de 0,75g/L en polluant et une température de 40°C, l'élimination de 75 et 65% est examinée après 3 heures de traitement pour le mélange d'anti-inflammatoire et le mélange de 10 antibiotiques, respectivement.

3.4. Estimation du rapport de biodégradabilité pour les différentes classes thérapeutiques périmés

L'estimation du rapport $\frac{DBO_5}{DCO}$ au cours de l'oxydation des différentes classes thérapeutiques périmés est très importante afin d'évaluer l'intérêt du traitement par le procédé Fenton. Il est nécessaire de rappeler que ce rapport est utilisé par divers auteurs pour mesurer la biodégradabilité des effluents aqueux [69,70]. Pour des rapports supérieurs à 0,4, la solution est considérée comme facilement biodégradable. Les résultats des DCO, DBO₅ et les rapports $\frac{DBO_5}{DCO}$ des différentes classes thérapeutiques périmés avant et après traitement sont portés sur le tableau 3.1. Ces résultats montrent l'efficacité du traitement par le procédé Fenton.

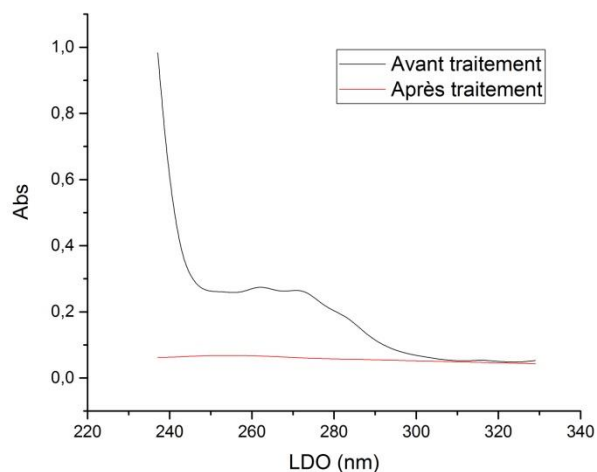
3.5. Balayage spectral des différents médicaments périmés avant et après traitement par le procédé Fenton

La Figure 3.8 donne le balayage spectral dans le domaine du visible de mélange d'anti-inflammatoires (a) et de mélange de solution médicamenteuse (b), avant et après traitement par le procédé Fenton.

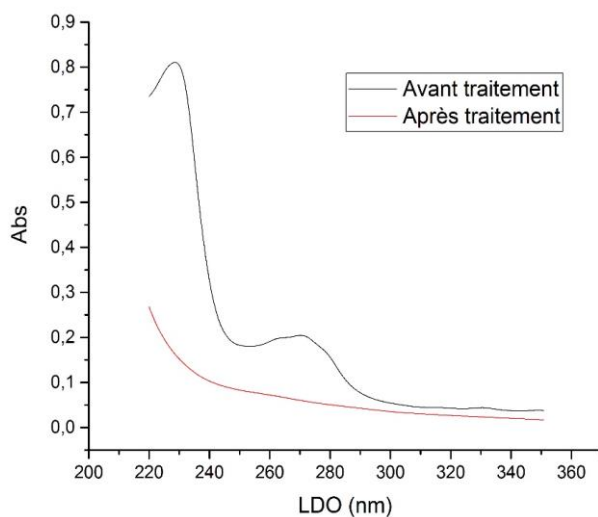
Pour le mélange d'anti-inflammatoires initial, la Figure 3.8 (a) montre une bande large située aux alentours de 260 et 290 nm. En revanche, une disparition totale a été observée après traitement par le procédé Fenton.

Pour le mélange de solution médicamenteuse initial (Fig.3.8.(b)), deux bandes ont été observées, une forte bande vers 235 et faible vers 270 nm. Après traitement, une disparition totale des bandes est enregistrée.

Ces résultats montrent la pertinence du traitement par le procédé Fenton.



(a) Mélange d'anti-inflammatoire



(b) Mélange de solution médicamenteuse

Figure 3.8 : Balayage spectral des différents mélanges de médicaments périmés (a) et (b) avant et après traitement par procédé Fenton

	Types de mélanges médicamenteux	03 Antibiotiques (solution 1)	10 Antibiotiques (solution 02)	Antalgique (solution 03)	Anti-inflammatoires (solution 4)	Mélange de solutions médicamenteuses (solution 1, 2, 3 et 4)
Avant traitement	DCO initial	1740,000	826,500	573,000	787,500	883,500
	DBO ₅ initial	7,100	9,800	0,000	8,100	6,200
	Biodégradabilité DBO ₅ /DCO	0,129	0,250	0,000	0,196	0,200
Après 2h de traitement	DCO après 2h	403.500	366,000	231,000	276,000	352,500
	DBO ₅ après 2h	13,700	11,900	7,600	17,000	9,700
	Biodégradabilité DBO ₅ /DCO	0,249	0,304	0,154	0,413	0,312
Après 3h de traitement	DCO après 3h	201,000	292,500	187,500	190,000	237,000
	DBO ₅ après 3h	34,000	38,000	23,000	36,000	29,000
	Biodégradabilité DBO ₅ /DCO	0,618	0,971	0,468	0,875	0,935
Condition de traitement		Température= 50°C C= 0.5g/L	Température= 40°C C= 0.75g/L	Température= 50°C C= 0.5g/L	Température= 40°C C= 0.75g/L	Température= 50°C C= 0.5g/L

Tableau 3.1. DCO, DBO₅, rapport DBO₅/DCO de mélanges des médicaments périmés, avant et après traitement par le procédé Fenton.



Conclusion générale

Conclusion générale

Ce travail a pour objectif, l'étude de l'oxydation de médicaments périmés par le procédé Fenton, effectuée par des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces entités sont capables d'oxyder la quasi-totalité des polluants organiques persistants par leur pouvoir oxydant très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des substances organiques.

L'étude des effets de paramètres expérimentaux effectuée sur l'ensemble des médicaments périmés, lors du traitement par le procédé Fenton a permis de démontrer que la concentration optimale du catalyseur FeSO_4 et la concentration en H_2O_2 égale à 0,3mmol/L et 0,1mol/L respectivement. Par ailleurs, pour les anti-inflammatoires et le mélange de dix antibiotiques, les conditions opératoires sont de concentration égale à 0,75g/L à une température de 40°C. Par contre, pour le mélange des trois antibiotiques, l'antalgique et le mélange des solutions médicamenteuses ont été maintenus à 0,50g/L et 50°C.

Les résultats ont montré que le taux d'abattement en DCO des mélanges médicamenteux varie d'un mélange à un autre à savoir :97% pour les trois antibiotiques,70% pour les dix antibiotiques,69% pour l'antalgique,83% pour les anti-inflammatoires, et 77% pour le mélange des solutions médicamenteuses.

Les constantes de vitesse apparentes ont été déterminées dans les conditions optimales pour le mélange de 03 antibiotiques périmés, de concentration en polluant, concentration en peroxyde d'hydrogène, concentration en catalyseur, température allant de 20-50°C et pH 3. La valeur de la constante apparente croît de 0,0717 à 0,7311 avec l'augmentation de la température. La cinétique d'oxydation par le procédé Fenton suit une décroissance exponentielle au cours du temps pour les différentes classes thérapeutiques considérées. Ce qui laisse suggérer une cinétique de pseudo-premier ordre. La valeur de l'énergie d'activation obtenue est de l'ordre de 63,15kJ/mol.

Le test de biodégradabilité exprimé par le rapport DBO_5/DCO , a montré 0,618 et 0,403 pour le mélange de trois antibiotiques et l'antalgique, après trois heures de traitement. Par contre, un traitement de deux heures est suffisant pour le mélange de dix antibiotiques ($\text{DBO}_5/\text{DCO}=0,304$), les anti-inflammatoires ($\text{DBO}_5/\text{DCO}=0,413$) et le mélange de solutions médicamenteuses ($\text{DBO}_5/\text{DCO}=0,312$).

La pertinence du traitement des mélanges de médicaments périmés par le procédé Fenton est validée par l'analyse de la spectrophotométrie UV-visible qui montre la disparition totale du pic à la longueur d'onde de 228nm, ainsi que la biodégradabilité sous- produits formés après

Conclusion générale

2h à 3h de traitement.

En perspective des travaux supplémentaires peuvent être envisagé tel que

- La technique d'analyse infrarouge pour la caractérisation et l'identification de molécules organiques.
- La toxicité pour étudier les interactions nocives entre des substances chimiques et les systèmes biologiques.



Références
bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] GENTILES.R, EDDER.P et LOIZEAU. J.L.2013. Polluants émergents; stratégie de surveillance de la contamination des eaux de surface et implications pour le traitement des eaux potables. *Archives Des Sciences*, 66, 173-188.
- [2] Fick.J, Lindberg.R.H, Tysklind.M et al. 2010. Predicted critical environmental concentrations for 500 pharmaceuticals. *Regul Toxicol Pharmacol*, 58, 516-523.
- [3] Kumar.A, Xagorarakis.I. 2010. Pharmaceuticals, personal care products and endocrine-disrupting chemicals in U.S surface and finished drinking waters: A proposed ranking system. *Science of the total environment*, 408, 5972–5989.
- [4] HIGNITE.C, AZARNOFF.D.L. 1977. Drugs and drug metabolites as environmental contaminants: chlorophenoxyisobutyrate and salicylic acid in sewage water effluent. *Life Sciences*, 20(2), 337-341.
- [5] BLONDEL Bérénice. 2013. Résidus médicamenteux dans les eaux : états des lieux, risques sanitaires et solutions d'avenir, Doc. : pharmacie : université de Nantes.
- [6] LA CROIX. Consommation mondiale d'antibiotiques en forte augmentation. 26/05/2019. < <https://www.la-croix.com> >.
- [7] LE FIGARO. La consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65% en 15 ans. 25/05/2019. < <http://sante.lefigaro.fr>>.
- [8] LES ECHOS. En 15 ans, la consommation mondiale d'antibiotiques a augmenté de 65%. 26/05/2019. <<https://www.lesechos.fr>>.
- [9] ALGERIEECO. Médicaments: les algériens consomment 420 millions de boîtes par An. 27/05/2019. < <https://www.algerie-eco.com>>.
- [10] PHARMACOMEDICALE. Anesthésiques généraux et médicaments utilisés en anesthésie : les points essentiels. 27/05/2019. < <https://pharmacomedicale.org>>.
- [11] DIRANY Ahmad. 2010. Études cinétique et mécanistique d'oxydation/minéralisation des antibiotiques sulfaméthoxazole (SMX), amoxicilline (AMX) et sulfachloropyridazine (SPC) en milieux aqueux par procédés électrochimiques d'oxydation avancée. Mesure et suivi d'évolution de la toxicité lors du traitement: Le constat de la contamination environnementale. DOC : Sciences et Techniques de l'Environnement: Université Paris-est.
- [12] HAGUENOER. J.M. 2010. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique. *Santé Publique*, 22, 325- 342.
- [13] MOMMEJA Françoise, Renée, Jacqueline. 2004. Contamination des effluents d'abattoir par des *Escherichia coli* producteurs de Shiga toxines dissémination environnementale et conséquences en sante publique. Doc.: vétérinaire : Université Paul-Sabatier de Toulouse.
- [14] CAILLET.J.D. 2011. Les substances émergentes dans l'environnement Note de synthèse sur l'état de l'art concernant les produits pharmaceutiques, les cosmétiques et les produits d'hygiène corporelle. 28/05/2019. <<https://icci.cci.fr>>.
- [15] PAQUETTE Alexandra. 2010. Analyse des lignes de conduite controversées concernant la gestion des déchets organiques proposée par le sans trace. Doc. : Environnement : Université de Sherbrooke.
- [16] BOUDERHEM Amel. 2011. Utilisation des souches bactériennes telluriques autochtones dans la bio détection et la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures. Mag. : Microbiologie Appliquée : Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [17] ROFES Camille. 2014. Intérêts du microbiote intestinal et probiotiques. Doc. : Pharmacie : Université Toulouse III Paul Sabatier.
- [18] SEDDIK KHODJA Bakhta. 2015. Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret. Mag. : Science de l'Environnement et Valorisation des Déchets : Université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf.

Références Bibliographiques

- [19] BENMAHDI Fatiha. 2008. Étude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole. Mag. : Chimie de l'eau, dessalement et environnement : Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna.
- [20] BOUCHELARM Mohammed Amine. 2018. Prédiction de la rupture par une approche à deux paramètres (FIC et T-stress). Application aux canalisations sous pression en polyéthylène haute densité (PEHD). Doc. : Mécanique et Conception des Systèmes : Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.
- [21] BAILLY Émilie. 2013. Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers. Doc.: Santé publique: Université Paris-Sud.
- [22] AMBULUDI Silvia. 2012. Étude des propriétés physiques et du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique. Doc. : Géomatériaux : Université Paris-est.
- [23] GARNIER.R. 2018. Toxicologie médicale professionnelle & environnementale. 5^{ème}ed. Paris : Editions Eska.
- [24] NAUDOT Marie. 2013. Caractérisation par imagerie en temps réel de cultures cellulaires hépatiques en biopuces micro fluidiques. Doc. : Bio-Ingénierie, Biomécanique, Biomatériaux : Université de technologie de Compiègne.
- [25] Barron. E, Deborde.M, Rabouan.S, Mazellier.P, Legube.B. 2006. Kinetic and mechanistic investigations of progesterone reaction with ozone. *Water Research*, 40, 2181-2189.
- [26] BOUAFIA Souad. 2010. Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton : application à la dépollution des rejets industriels. Doc. : Génie des procédés Sciences et techniques de l'environnement : Université Saad Dahlab, Belida.
- [27] KHAOULANI Sohayb. 2015. Traitement d'eaux usées par adsorption sur des polymères de cyclodextrine et développement de capteurs chimiques à base de membranes de verres de chalcogénures destinées à la détection des ions Hg²⁺. Doc. : Chimie environnementale : Université du Littoral Côte d'opale.
- [28] GRISEY Elise. 2013. Impact de l'évolution des déchets d'une installation de stockage de déchets non dangereux sur l'environnement. Doc. : Sciences de la Terre et de l'Environnement : Université de Franche-Comté.
- [29] CHEBLI Derradji. 2012. Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. Doc.: Génie chimique: Saâd Dahlab Blida.
- [30] FERRO Yannis. 2013. Evaluation de l'impact des rejets urbains de temps de pluie sur le compartiment algal des écosystèmes aquatiques Mise au point d'outils pour la surveillance des milieux récepteurs. Doc. : Sciences de l'Environnement Industriel et Urbain : Institut national des sciences appliquées de Lyon.
- [31] Lalonde Michel. 1980. Évaluation du contrôle de la qualité des eaux au moyen de méthodes biologiques. Doc. : Biologie : Université du Québec.
- [32] MARTINO Aurélie. 2012. Écologie trophique des poissons top-prédateurs - interactions entre espèces natives et introduites au sein d'écosystèmes dulçaquicoles. Doc. : Écologie fonctionnelle : Université de Toulouse.
- [33] VESQUES Aurélien. 2016. Intérêts de l'homéopathie comme alternative aux antibiotiques dans les élevages vétérinaires : exemple de la prise en charge de la mammite bovine. Doc. : Pharmacie : U.F.R de médecine et de pharmacie de Rouen.
- [34] MANAA Zoubir. 2015. Élimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton hétérogène (goethite et argile synthétique) Étude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution. Mag. : Génie Chimique : Université FERHAT ABBAS Sétif-1.
- [35] HAMON Pierre. 2014. Traitement des effluents d'un service d'encologie par bioréacteur à membranes. Doc. : Génie des procédés : Université Aix Marseille.
- [36] IBN HADJ HASSINE Aziza. 2014. Évaluation de l'activité ostrogénique de contaminants et développement d'un bio-récepteur d'affinité pour la détection d'une xeno-hormone. Doc. : Sciences et Génie de l'Environnement : École Nationale Supérieure des Mines de S-Étienne.

Références Bibliographiques

- [37] INSERM. Les dessous de "l'effet cocktail" du perturbateur endocrinien révélés. 15/06/2019. <<http://www2.cnrs.fr>>.
- [38] MOKHBI Yasmina. 2011. Réalisation d'un prototype expérimental d'un réacteur photocatalytique pour une éventuelle utilisation dans les procédés de dépollution. Mag. : Energétique et Procédés : Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [39] CEDAT Bruno. 2016. Évaluation du procédé UV/H₂O₂ pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration. Doc. : Chimie, environnement, procédés : École Doctorale de Chimie de Lyon.
- [40] PICARD Charlotte. 2011. Transfert de matière dans le biofilm aéré sur membrane. Doc. : Génie des procédés et de l'environnement : Université Toulouse III Paul Sabatier.
- [41] Loehr.R.C. 1997. Pollution control for agriculture. New York : NY.
- [42] BOULINGUIEZ Benoît. 2010. Procédé d'adsorption et régénération électrothermique sur textile de carbone activé Une solution pour la problématique des COV dans des gaz à fort potentiel énergétique. Doc. : Chimie : Université de Rennes 1.
- [43] SANCEY Bertrand. 2011. Développement de la bio-adsorption pour décontaminer des effluents de rejets industriels : Abattement chimique et gain environnemental. Doc. : Sciences de la Vie et de l'Environnement : Université de Franche-Comté.
- [44] BENTAHAR Yassine. 2016. Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines : application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse. Doc. : Chimie : Université de Nice-Sophia Antipolis.
- [45] CAILLARD Pierre. 2015. Conception par optimisation d'une chaîne de traction électrique et de son contrôle par modélisation multi-physique. Doc. : Génie Électrique: École centrale de Lille.
- [46] SNAPO. Les produits soumis au tarif de référence. 15/06/2019. <<https://www.snapo.org>>.
- [47] A la une / Actualité. Le Snapo lance les premières opérations de destruction. 07/07/2019. <<https://www.liberte-algerie.com>>.
- [48] HADDOU Ménana. 2010. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. Doc. : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire : l'Université Toulouse III - Paul Sabatier.
- [49] LESAGE Olivier. 2014. Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires. Doc. : Génie des Procédés et Technologies avancées : Université Laval.
- [50] AZIZI Soulef. 2009. Phtooxydation de l'isoproturon 3-(4-isopropyl phenyle)-1,1-dimethyl uree) par des espèces réactives intervenant en photocatalyse en solution aqueuse. Doc. : Chimie Analytique Physique : Université Mentouri – Constantine.
- [51] TRABELSI Souhila. 2011. Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats. Doc. : Sciences et Technologies de l'Environnement : Université de Carthage.
- [52] VELICHKOVA Filipa Aleksandrova. 2014. Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques. Doc. : Génie des Procédés et d'Environnement: Institut National Polytechnique de Toulouse.
- [53] KHOUSSA Hanaa. 2015. Élimination des composés organiques par procédés d'oxydation avancée. Mag. : traitement des eaux par procédés de séparation et photodégradation : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf.

Références Bibliographiques

- [54] EL HAITE Hakima. 2010. Traitement des eaux usées par les réservoirs opérationnels et réutilisation pour l'irrigation. Doc. : Sciences et Génie de l'Environnement : Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne.
- [55] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande chimique en oxygène: méthode de reflux en système fermé suivi d'un dosage par colorimétrie avec le bichromate de potassium. 12/04/2019. <<http://www.ceaeq.gouv>>.
- [56] Centre d'expertise en analyse environnementale du Québec. Détermination de la demande biochimique en oxygène : méthode électrométrique. 11/04/2019. <<http://www.ceaeq.gouv>>.
- [57] Darracq G., Couvert A., Couriol C., Amrane A., Thomas D., Dumont E., Andres Y. Le Cloirec P. 2010, Silicone oil: an effective adsorbent for the removal of hydrophobic volatile organic compounds. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 85,309-313.
- [58] Ferrag-Siagh F., Fourcade.F, Soutrel I., Ait-Amar H., Djelal H., Amrane A. 2013. Tetracycline degradation and mineralization by the coupling of an electro-Fenton treatment and a biological process. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, 1380-1386.
- [59] Gallard H., De Laat J., Legube B. 1998. Influence du pH sur la vitesse d'oxydation de composés organiques par Fe(II)/H₂O₂. Mécanismes réactionnels et modélisation. *New Journal of Chemistry*, 22, 263-268.
- [60] Zaviska. F, Drogué. P, Mercier. G, Blais.J.F. 2009. Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels: application à la dégradation des polluants réfractaires. *Érudite*, 22, 461-573.
- [61] Özcan A., Oturan M.A., Oturan N., Şahin Y. 2009. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent, *J. Hazard. Mater.*, 163.
- [62] Benitez F.J. 2001. The role of hydroxyl radicals for the decomposition of p-hydroxy phenylacetic acid in aqueous solutions. *Water Research*, 35, 1338-1343.
- [63] Muller.M, Bellaton.S, Yoris.A , Guérin-Rechdaoui.S, Clousier.L et Rocher.V. 2018. L'innovation métrologique pour l'analyse réglementaire des eaux Retour d'expérience sur la demande biochimique en oxygène à 5 jours (DBO₅). *Techniques sciences méthodes*, 3, 65-76.
- [64] AYYACH.A, FATHALLAH.R, HBAIZ E.M, FATHALLAH.Z, CHOUKI.H, EL MIDAOUI.A. 2016. Caractérisation Physico-chimique et Bactériologique des eaux usées de la station d'épuration de la ville De Dar El Gueddari (Maroc). *Larhyss Journal*, 28, 65-85.
- [65] SAIDI Fatima Zahra. 2013. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Mag. : Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée : Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [66] De Laat J., Le G.T., Legube B. (2004), A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H₂O₂ and organic compounds by Fe (II)/H₂O₂ and Fe (III)/H₂O₂. *Chemosphere*, 55, 715-723.
- [67] Jacob R. 1995. The integrated antioxidant system. *Nutrition Research*, 15, 755-766.
- [68] M. Lucas, J. Peres. 2009. Removal of COD from olive mill wastewater by Fenton's reagent: Kinetic study. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1253-1259.
- [69] Sarria V., Parra S., Adler N., Péringer P., Benitez N., Pulgarin C. 2002. Recent developments in the coupling of photo assisted and aerobic biological processes for the treatment of biorecalcitrant compounds. *Catalysis Today*, 76, 301-315.
- [70] Kajitvichyanukul P., Suntronvipart N. 2006 Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method. *Journal of Hazardous Materials*, 138 (2), 384-391.

Résumé

L'objectif de notre travail est d'utiliser le procédé Fenton, une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par des sels métalliques ($FeSO_4$) en vue de générer des espèces radicalaires très réactives vis-à-vis des polluants organiques. L'optimisation des paramètres opérationnels tels que la température, la concentration en peroxyde d'hydrogène, la concentration en catalyseur (sel de fer) et la concentration en polluant (médicaments périmés) a été effectuée. Les résultats ont montré que l'élimination du mélange de médicaments périmés qui sont non biodégradables a un rendement d'oxydation de 77%.

Mots clés: médicament périmé, procédé Fenton, oxydation, non biodégradable.

Abstract

The objective of this work is to use Fenton's process, a technique which consists in initiating decomposition reactions of hydrogen peroxide (H_2O_2) with metal salts ($FeSO_4$) in order to generate highly reactive radical species towards organic contaminants. Optimization of operational parameters such as: the temperature, the concentration of hydrogen peroxide, the concentration of catalyst (iron salt) and the concentration of pollutant (expired drugs) was carried out. The results showed that the mixture of expired drugs, which is non-biodegradable, has an oxidation efficiency of 77%.

Keywords: expired drug, Fenton's process, oxidation, non-biodegradable.