

N° d'ordre :

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

UNIVERSITE MOULOUD MAMMARI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



Domaine : **SCIENCE DE LA MATIERE**

Filière : **CHIMIE**

Spécialité : **CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT**

Mémoire de Master

Thème

**Dégradation des médicaments par procédé Fenton et
par procédé Fenton assisté par micro-onde : Etude
comparative**

Présenté par : **Mlle GHEMDANE Hayat** et **Mlle MOUSSOUNI Ryma**

Soutenu le 11/10/2021, devant le Jury composé de :

Mme IBOUKHOULEF Hamida	MCA	UMMTO	Présidente
Mme SAIDI Malika	MCB	UMMTO	Examinatrice
Mme FERRAG Fatiha	MCA	UMMTO	Promotrice

Session 2020 / 2021



Remerciements

En premier lieu, je remercie le Bon Dieu, le tout Puissant de m'avoir donné la volonté, la patience, et le courage pour la réalisation de ce travail, ainsi que l'audace pour dépasser toutes les difficultés.

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de master chimie pharmaceutique faculté des sciences de l'université mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou (UMMTO).

*Je tiens à témoigner mes remerciements les plus chaleureux à notre promotrice Madame **Fatiha FERRAG** maître de conférence classe A à L'UMMTO, pour son investissement, ses conseils et ses encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail. 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.*

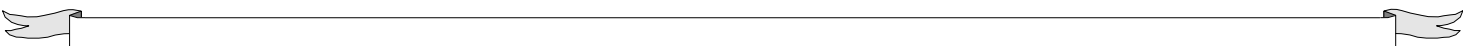
*Je tiens à remercier également Madame **Hamida IBOUKHOULEF** maître de conférences classe A à l'UMMTO, pour l'honneur qu'elle nous fait en acceptant de présider le jury de notre soutenance.*

*Je tiens aussi à remercier Madame **Malika SAIDI**, maître de conférences classe B à l'UMMTO, pour l'intérêt qu'elle a porté à notre travail, et pour avoir accepté de l'examiner.*

*Un grand remerciement pour le pharmacien Monsieur **Smail TERKI** pour son confiance, son soutien, durant mon stage pratique. Qu'il trouve ici le témoignage de ma profonde reconnaissance.*

*Je remercie aussi tout spécialement Madame **Djedjiga KOULOUGLI**, l'ingénieur de laboratoire de master chimie pharmaceutique pour sa gentillesse, ses précieux conseils, ses encouragements, et ses orientations durant toutes mes manipulations. C'est un grand honneur pour moi d'avoir travaillé avec une femme en or comme vous.*

Enfin, le grand merci à mes parents, ma famille, ma belle famille et mon mari pour leurs soutiens.





Dédicace



Je dédie ce modeste travail...



À Ma chère mère

Tu m'as aimé inconditionnellement, tu as été toujours avec moi, par tes précieux conseils, tes encouragements, tes sacrifices, et ton amour inépuisable. Tes prières et tes bénédictions m'ont été d'un grand secours tout au long de ma vie. Aujourd'hui je suis très fière d'être ta fille, et de pouvoir enfin réaliser ce que tu as espéré, et attendu de moi. Puisse Dieu tout puissant, te préserver et t'accorder santé, longue vie et bonheur.

À Mon cher père

Aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime, le dévouement et le respect que j'ai toujours eu pour toi. Aujourd'hui vous pouvez être fier et de trouver ici le résultat de longues années de sacrifices et de privations pour m'aider à avancer dans la vie. Puisse Dieu faire en sorte que ce travail porte son fruit ; Merci pour les valeurs nobles, l'éducation et le soutien permanent venu de toi.

À Mon cher mari

Aucun hommage ne saurait transmettre à sa juste valeur pour toi l'homme de ma vie. Tu n'as pas cessé de me soutenir et de m'encourager à aucun instant dans ce travail, tu as été toujours avec moi. Ton amour, ta générosité exemplaire et ta présence constante ont fait de moi ce que je suis aujourd'hui.

Je remercie le Bon Dieu qui a croisé nos chemins.



À Mes chères sœurs et mon frère

NADIA, HOURIA, et NACER les mots ne suffisent guère pour exprimer l'attachement, l'amour et l'affection que je porte pour vous.

À Mon frère HAKIM

Tu es comme un frère pour moi .Un grand merci pour toi, et pour ton soutien .Puisse Dieu t'accorde la bonne chance, et la réussite dans ta vie.

À Mes chères copines

ANIA, KARIMA qui m'ont toujours encouragé et aidé, durant mon parcours universitaire, vous êtes pour moi des sœurs. Tout mon respect et toute mon affection pour vous. Puisse Dieu garde notre amitié.

Une dédicace assez spéciale pour Madame Djedjiga KOULOUGLI, et Madame Tounsia BEULAZIZ, qui ont été toujours à notre disposition, et qui m'ont aidé de manière cordiale .Veuillez trouver dans ce travail l'expression de mon respect le plus profond et mon affection la plus sincère.

Dans l'impossibilité de citer tous les noms, mes sincères remerciements vont à tous ceux et celles, qui de près ou de loï, ont permis par leurs conseils, et leurs compétences la réalisation de ce mémoire.

Hayat



Liste des figures

Figure I.1 : Marché pharmaceutique mondial	5
Figure I.2: Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement	8
Figure II.1 : Ensemble des procédés d'oxydation avancée	13
Figure III.1: Distribution des dipôles sous l'effet d'un champ électrique	19
Figure IV.1 : Balayage spectral de l'antibiotique Ciprofloxacin	23
Figure IV.2 : Montage expérimental du procédé Fenton	25
Figure IV.3 : Dispositif expérimental de procédé Fenton assisté par micro-onde	25
Figure IV.4 : Photo du Spectrophotométrie UV-Visible	26
Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de la Ciprofloxacin	27
Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de la DCO	29
Figure IV.7 : Dispositif expérimental OxiTop (DBO ₅).....	30
Figure IV.8 : Photo de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	33
Figure V.1 : Spectre infrarouge de ciprofloxacin solide	34
Figure V.2 : Evolution au cours du temps de la concentration en CIP pour les différents procédés considérés (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L ; [FeSO ₄]= 0,024 g/L ; [CIP] ₀ = 150 mg/L ; T= 26 °C ambiante).....	36
Figure V.3 : Rendement d'élimination de CIP pour les différents procédés considérés (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,024 g/L; [CIP] ₀ = 150 mg/L; T= 26 °C ambiante; t= 240 min)	36
Figure V.4 : Effet du pH sur la dégradation de ciprofloxacin par procédé Fenton (pH = 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11; [CIP] ₀ = 150 mg/L; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,024 g/L; T= 26 °C ambiante)	37
Figure V.5 : Rendement d'élimination de ciprofloxacin par le procédé Fenton à différent pH. ([CIP] ₀ = 150 mg/L; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,024 g/L; T= 26°C ambiante; t=240min)	37
Figure V.6 : Effet de la concentration en oxydant sur la dégradation de ciprofloxacin par procédé Fenton ([K ₂ S ₂ O ₈]= 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 mmol/L; [CIP] ₀ = 150 mg/L; pH= 3; [FeSO ₄]= 0,024 g/L; T= 26 °C ambiante).....	38

Figure V.7 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations en catalyseur ($[CIP]_0 = 150$ mg/L; pH= 3; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; T=26 °C ambiante ; t=240 min).....	38
Figure V.8 : Effet de la concentration en catalyseur Fe^{2+} sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton ($[Fe^{2+}] = 0,006 ; 0,015 ; 0,024 ; 0,033 ; 0,042$ g/L; $[CIP]_0 = 150$ mg/L ; pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; T= 26 °C ambiante)	39
Figure V.9 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations en catalyseur ($[CIP]_0 = 150$ mg/L ; pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; T= 26 °C ambiante ; t=240 min)	39
Figure V.10 : Effet de concentration initiale en CIP sur l'oxydation par procédé Fenton ($[CIP]_0 = 50 ; 100 ; 150 ; 200$ et 250 mg/L pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L ; T= 26 °C ambiante)	40
Figure V.11 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations initiale en CIP (pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L ; T= 26 °C ambiante; t=240 min).....	40
Figure V.12 : Effet de température sur l'oxydation de ciprofloxacine par procédé Fenton. (T= 26, 30, 40 et 50 °C; pH= 3; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $[CIP] = 50$ mg/L)...	41
Figure V.13 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différents température (pH= 3; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $[CIP] = 50$ mg/L ; t=240 min)	41
Figure V.14 : Cinétique de dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton dans les conditions optimal (pH= 3; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $[CIP] = 50$ mg/L; T= 50 °C)	42
Figures V.15 : Évolution de la couleur au cours du traitement par procédé Fenton	43
Figure V.16 : Evolution spectrale du ciprofloxacine aux cours du traitement dans les conditions optimales (pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L ; $[CIP] = 50$ mg/L ; T= 50 °C)...	43
Figure V.17 : Spectre infrarouge de la solution de ciprofloxacine avant et après traitement. .	44
Figure V.18 : Cinétique d'oxydation du mélange de médicaments en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton (pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $[CIP] = 50$ mg/L ; T= 50 °C)	45

Figure V.19 : Evolution au cours du temps de la concentration en CIP pour les différents procédés utilisés (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,024 g/L; [CIP] ₀ = 150 mg/L; P= 450 W).....	46
Figure V.20 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde	46
Figure V.21 : Effet du pH sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde (pH=1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11 ; [CIP] ₀ = 150 mg/L ; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L ; [FeSO ₄]= 0,024 g/L ; P= 450 W)	47
Figure V.22 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différents (pH= 3 ; [CIP] ₀ = 150 mg/L ; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L ; [FeSO ₄]= 0,024 g/L ; P= 450 W; t= 3 min)	47
Figure V.23 : Effet du [K ₂ S ₂ O ₈] sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde ([K ₂ S ₂ O ₈] = 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 mmol/L ; [CIP] ₀ = 150 mg/L ; pH= 3; [FeSO ₄]= 0,024 g/L ; P= 450 W)	49
Figure V.24 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes concentrations en oxydant ([CIP] ₀ = 150 mg/L ; pH= 3 ; [FeSO ₄]= 0,024 g/L ; P= 450 W; t=3 min)	49
Figure V.25 : Effet de la concentration en catalyseur [FeSO ₄] sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde ([FeSO ₄] = 0,006 ; 0,015 ; 0,024 ; 0,033 ; 0,042 g/L ; [CIP] ₀ = 150 mg/L; pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; P= 450 W).....	50
Figure V.26 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes concentrations en catalyseur ([CIP] ₀ = 150 mg/L; pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈] = 4 mmol/L; P= 450 W; t=3 min).....	50
Figure V.27 : Effet de concentration initiale en CIP sur l'oxydation par procédé Fenton assisté par micro-onde ([CIP] ₀ =50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 mg/L, pH= 3 ; [K ₂ S ₂ O ₈] = 4 mmol/L; [FeSO ₄] = 0,033 g/L; P= 450 W).....	51
Figure V.28 : Rendement d'élimination par procédé Fenton assisté par micro-onde à différents concentration initiale en CIP (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈] = 4 mmol/L; [FeSO ₄] = 0,033 g/L; P= 450 W; t=3 min)	51
Figure V.29 : Effet de la puissance de chauffe sur l'oxydation de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde (P= 150 ; 300 ; 450 ; 650 W ; pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄] = 0,033 g/L; [CIP]= 50 mg/L)	52
Figure V.30 : Rendement d'élimination en ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes puissances de chauffe (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,033 g/L; [CIP]= 50 mg/L; t=3 min)	52

Figure V.31 : Cinétique de dégradation de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde dans les conditions optimales (pH= 3 ; [K ₂ S ₂ O ₈] = 4 mmol/L; [FeSO ₄] = 0,033 g/L ; [CIP]= 50 mg/L; P= 650 W).....	53
Figure V.32 : Décoloration de la solution médicamenteuse traitée	54
Figure V.33 : Evolution spectrale du ciprofloxacine aux cours du traitement par procédé Fenton assisté par micro-onde dans les conditions optimales (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈] = 4 mmol/; [FeSO ₄]= 0,033 g/L; [CIP]= 50 mg/L ; P= 650 W)	54
Figure V.34 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton assisté sous micro-onde dans les conditions optimales (pH= 3; [K ₂ S ₂ O ₈]= 4 mmol/L; [FeSO ₄]= 0,033 g/L; [CIP]= 50 mg/L; P= 650 W)	55

Liste des tableaux

Tableau I.1: Pourcentage de production nationale pour toutes les classes thérapeutiques en (2016).....	6
Tableau I.2 : Concentrations d'antibiotiques dans les eaux usées, les effluents et les boues de stations d'épurations	9
Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques des médicaments étudiés	22
Tableau IV.2 : Produits chimiques	24
Tableau IV.3 : Solutions de nutriments et solution tampon	31
Tableau IV.4 : Gamme de la DBO ₅	31
Tableau V.1 : Groupements fonctionnels de ciprofloxacine	35
Tableau V.2 : DCO, DBO ₅ et le rapport DBO ₅ /DCO de ciprofloxacine, avant et après traitement par le procédé Fenton	56
Tableau V.3 : DCO, DBO ₅ et le rapport DBO ₅ /DCO de ciprofloxacine, avant et après traitement par le procédé Fenton assisté par micro-onde	57

Liste des abréviations

mg	Milligramme
L	Litre
°C	Degré Celsius
g	Gramme
DCO	Demande chimique en oxygène
nm	Nano mètre
Cm⁻¹	Centimètre -1
UV	Ultra-violet
pH	Potentiel d'hydrogène
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
POA	Procédés d'Oxydation Avancés
DBO₅	Demande biologique en oxygène
Abs	Absorbance
R	Rendement
IMS	Assistance technique et conseil en ingénierie
SCP	Sulfachlopyridazine
KD	Le coefficient de sorption
MENA	Middle East and North Africa,
USD	United States Dollar
POAs	Procédés d'oxydations avancées
PS:	Persulfate
PCB	Polychlorobiphényles
HAP	Hydrocarbures aromatiques polycycliques
μM	Micromètre
V	Volt

AO7	Acide orange 7
P	Puissance du micro-onde
MO	Micro-onde
CIP	Ciprofloxacine
PF	Procédé Fenton
min	Minute
s	Seconde
ng	Nano gramme
µg	Micro gramme
Kg	Kilo gramme
mM	Milli mole
%	Pourcentage
[CIP]₀	Concentration initiale de ciprofloxacine
T	Température
W	Watt
SMX	Sulfaméthoxazole
ENH	Electrode normale à hydrogène
E°	Potentiel standard
GHz	Gigahertz
MHz	Million de hertz
OG	Colorant orange G
SNAPO	Syndicat national algérien des pharmaciens d'officine
hz	Hertz
DO	Densités optiques
WH	Kilowatt-heure
MW	Mégawatt
N	Normalité

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	3

Partie A : Etude bibliographique

Chapitre I : Les produits pharmaceutiques : Généralités et Impacts sur l'environnement

I.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques	4
I.1.1 Historique	4
I.2 Le marché des médicaments	4
I.2.1 Le marché mondial.....	4
I.2.2 Le marché des médicaments en Algérie	5
I.3 Contamination environnementale par les médicaments.....	6
I.3.1 Contamination de l'atmosphère	6
I.3.2 Contamination de sol	7
I.3.3 Contamination des milieux aquatiques	7
I.4 Impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement.....	9
I.4.1 Risque sur les écosystèmes aquatiques et terrestres.....	9
I.4.2 Risque sur l'homme	10
I.5 La législation mondiale et Algérienne relative à la pollution par les médicaments	10

Chapitre II: Traitement des eaux contaminé par les médicaments

II.1 Principaux procédés de traitement des eaux contaminé par des polluants médicamenteux	11
II.1.1 Procédés classiques de dépollution de l'eau	11
II.1.1.1 Les procédés biologiques	11
II.1.1.2 Les procédés physiques.....	11
II.1.1.3 Les procédés physico-chimiques.....	12

I.1.1.4 Incinération	12
II.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)	13
II.3 Le persulfate (PS)	14
II.3.1 Activation du persulfate	14
II.3.1.1 Activation thermique.....	14
II.3.1.2 Activation par photolyse	14
II.3.1.3 Activation par l'électron	15
II.3.1.4 Activation par les métaux	15
II.4 Réactivité du radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$	15
II.5 Effet du pH sur le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$	16
II.6 Mode de réaction des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$).....	16

Chapitre III: *Procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde*

III.1 Procédé Fenton.....	17
III.1.1 Domaines d'applications du procédé Fenton.....	17
III.2 Procédé Fenton assisté par micro-onde(MO)	17
III.2.1 Mécanisme de réaction de Fenton assisté par l'irradiation des micro-ondes	18
III.2.2 Application de l'irradiation par les micro-ondes dans la réaction de Fenton....	18
III.2.3 Mécanisme de chauffage par Micro-ondes (MO)	19
III.3 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton et de procédé Fenton assisté par micro-onde.....	19
III.3.1 Effet de la concentration des polluants organique.....	20
III.3.2 Effet de la concentration d'oxydant ($\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).....	20
III.3.3 Effet de la dose du catalyseur [Fe^{2+}]	20
III.3.4 Effet de la température.....	21
III.3.5 Effet de pH de la solution	21
III.4 Avantages et inconvénients de procédé Fenton	21

Partie B : Etude expérimentale

Chapitre IV : Protocole expérimentale et méthodes analytiques

IV.1 Propriétés physico-chimiques des médicaments utilisés.....	22
IV.2 Produits chimiques utilisés	23
IV.3 Dispositifs expérimentaux	24
IV.3.1 Réacteur d'oxydation par procédé Fenton	24
IV.3.2 Dispositif expérimental du procédé Fenton assisté aux radiations de micro- onde.....	25
IV.4 Méthodes analytiques	26
IV.4.1 Détermination de la concentration résiduelle des polluants étudiés	26
IV.4.2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO).....	27
IV.4.2.1 Courbe d'étalonnage de la DCO	28
IV.4.3 Détermination de la demande biochimique en oxygène (DBO ₅).....	20
IV.4.3.1 Estimation de la biodégradabilité	32
IV.4.4 Identification par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ..	32

Chapitre V : Résultats et discussions

V.1 Caractérisation de l'antibiotique ciprofloxacine (solide) par spectrophotométrie infrarouge.....	34
V.2 Influence des différents procédés sur l'élimination de ciprofloxacine.....	35
V.2.1 Étude de l'influence des paramètres sur la cinétique d'oxydation d'antibiotique (CIP) par le procédé Fenton	36
V.2.1.1 Effet du pH de la solution	36
V.2.1.2 Effet de la concentration en oxydant [K ₂ S ₂ O ₈].....	38
V.2.1.3 Effet de la concentration en catalyseur [FeSO ₄]	39
V.2.1.4 Effet de la concentration initial en Ciprofloxacine	40
V.2.1.5 Effet de la température.....	41
V.2.2 Cinétique de dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par procédé Fenton.	42
V.2.3 Evolution spectrale d'antibiotique (CIP)	43
V.2.4 Caractérisation de ciprofloxacine (liquide) par spectroscopie infrarouge	44

V.2.5 Cinétique de dégradation du mélange de médicaments par procédé Fenton	45
V.3 Effet des différents procédés sur la dégradation de ciprofloxacine sous micro-onde	46
V.3.1 Étude de l'effet des paramètres sur la cinétique d'oxydation de (ciprofloxacine) par le procédé Fenton assisté par micro-onde	47
V.3.1.1 Effet du pH de la solution	47
V.3.1.2 Effet de la concentration en oxydant ($K_2S_2O_8$)	48
V.3.1.3 Effet de la concentration en catalyseur [$FeSO_4$]	49
V.3.1.4 Effet de la concentration initiale en ciprofloxacine	50
V.3.1.5 Effet de puissance de chauffage par MO	51
V.3.2 Cinétique de dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté sous micro-onde	53
V.3.3 Evolution spectrale d'antibiotique (CIP)	54
V.3.4 Cinétique de dégradation du mélange de médicaments par procédé Fenton assisté sous micro-onde	55
V.3.5 Estimation du rapport de biodégradabilité (DBO_5/DCO)	56
V.3.5.1 Estimation du rapport de la biodégradabilité par le procédé Fenton ...	56
V.3.5.2 Estimation du rapport de la biodégradabilité par le procédé Fenton assisté par micro-onde	57
V.4 Etude comparative des deux procédés considérés	57
Conclusion générale	59



Introduction générale

Introduction générale

L'eau est une ressource précieuse et indispensable à la vie. La consommation de cette ressource a connu un accroissement considérable au cours de ces dernières décennies en raison de la croissance démographique, de l'industrialisation, de l'intensification de l'agriculture et de l'évolution des modes de consommation [1].

En contrepartie, une forte augmentation des rejets des eaux usées urbaines, agricoles et industriels a accompagné ce développement. Malheureusement, le milieu de rejet de tous ces types d'eaux est l'environnement et particulièrement les cours d'eau, d'où l'apparition de polluants émergents et biorécalcitrants tels que: les colorants textiles, les substances pharmaceutiques et les pesticides....etc [2].

Depuis une décennie, les produits pharmaceutiques sont considérés comme un problème environnemental émergent, à cause de leur introduction continue et de leur persistance dans l'écosystème aquatique [3]. Cette pollution provient de la consommation humaine, en effet, après ingestion, les antibiotiques sont excrétés inchangés ou métabolisés, principalement dans les urines et collectés au niveau des eaux usées en milieu urbain. En outre, les antibiotiques vétérinaires concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage contribuent à cette contamination [4]. L'agriculture et l'industrie pharmaceutique constituent aussi des sources importantes de pollution du milieu aquatique [5].

L'accumulation de ces substances dans l'environnement peut engendrer des effets néfastes sur l'écosystème aquatique et terrestre. Cette pollution accrue suscite d'une part une prise de conscience du problème dans le monde, et d'autre part un effort de recherche considérable est réalisé pour remédier à ce problème.

Près de 140 tonnes des médicaments périmés ont été incinérés depuis le début de l'année 2016, a indiqué le président du Syndicat national algérien des pharmaciens d'officine (SNAPO).

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 en composés biodégradables et non toxiques. Puis jeter dans les stations d'épuration pour terminer la minéralisation à faible coût.

Le procédé Fenton est l'un des procédés d'oxydation avancée marqué par son efficacité pour la destruction d'un grand nombre de polluants organiques. Ce procédé est basé sur la production d'un oxydant puissant très réactif, qui permet l'oxydation des polluants organiques toxiques et persistants jusqu'à leur minéralisation totale. La minéralisation des molécules pharmaceutiques par ce procédé est très efficace et très économique [6].

Ce travail de recherche a pour objectif d'évaluer le processus le plus adapté à la dégradation du ciprofloxacine, et mettre en évidence l'évolution de traitement par oxydation de mélange de médicaments telsque: l'antibiotique, l'anti-inflammatoire, l'hormone par le procédé Fenton et le procédé Fenton assisté par micro-onde. Ce dernier est devenu une technologie très efficace et très utilisée pour l'oxydation des composés pharmaceutiques, en raison de sa capacité très importante d'accélérer les réactions d'oxydations, en utilisant le catalyseur Fe^{2+} et l'oxydant $K_2S_2O_8$.

Pour ce faire, notre mémoire se compose de deux parties, dont la première partie est subdivisé en trois chapitres :

Premier chapitre: porte une synthèse biobibliographie sur la contamination environnementale par les produits pharmaceutiques, et particulièrement le concept de la pollution des milieux aquatiques par ces substances et leur impact sur l'environnement.

Deuxième chapitre: relative à l'étude des différentes techniques de traitement des eaux contaminées par les polluants médicamenteux, en se basant sur les procédés d'oxydation avancés.

Troisième chapitre : regroupe les deux procédés considérés dans cette étude (le procédé Fenton et le procédé Fenton assisté par micro-onde), ainsi que les facteurs influençant sur leur efficacité ont été présentés dans ce chapitre.

La deuxième partie, regroupe deux chapitres dont :

Quatrième chapitre : présente le protocole expérimental et les méthodes analytique, ainsi que les réactifs utilisés dans le traitement des polluants pharmaceutique, par le procédé fenton et par le procédé fenton assisté par micro-onde.

Cinquième chapitre: illustre les résultats obtenus par l'étude de l'influence des différents facteurs sur le procédé Fenton et le procédé Fenton assisté par micro-onde. Le rapport de biodégradabilité et la caractérisation par infrarouge, des solutions de médicaments, ont été présentés dans ce chapitre. Enfin, une étude comparative, est élaborée sur les procédés considérés pour déterminer le procédé le plus efficace pour la dégradation des produits pharmaceutiques ciblés.

Le manuscrit est achevé par une conclusion générale.

Partie A

Etude bibliographique

CHAPITRE I

Les produits pharmaceutiques : Généralités et Impacts sur l'environnement

I.1 Généralités sur les produits pharmaceutiques

Le terme « produits pharmaceutiques » couvre une classe complexe des composés largement utilisés dans la médecine moderne et traditionnelle. Actuellement des milliers de molécules actives sont utilisées pour traiter ou pour prévenir les maladies [7].

Alors que ces produits pharmaceutiques sont strictement réglementés pour contrôler l'efficacité et assurer la sécurité du patient, les effets secondaires nocifs qu'ils peuvent avoir sur l'environnement naturel n'ont pas encore été suffisamment étudiés et ne sont pas couverts par un accord ou un arrangement international [8].

I.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 28,79µg/L d'acide salicylique (analgésique, métabolite de l'aspirine) et 7,09µg/L d'acide chlorofibrique avaient été quantifiées dans les eaux de la station d'épuration de « Big Blue Rivers » [9].

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 [10].

I.2 Le marché des médicaments

I.2.1 Le marché mondial

Le marché mondial du médicament a dépassé 1000 milliards de dollars de chiffre d'affaires en 2017 [11]. En 2020, ce premier a atteint 1259 milliards de dollars de chiffre d'affaires selon le rapport IQVIA Market Prognosis 2020-2024 de janvier 2021 (Quintiles & IMS Health). Le marché américain (Etats-Unis) reste le plus important, avec 44,1 % du marché mondial, loin devant le marché européen les pays émergents d'Asie-Pacifique qui réalise respectivement 21,1 % et 22,6 % de parts de marché [12]. La répartition du marché pharmaceutique à travers le monde est donnée par la figure (I.1).

Pourtant, le secteur a connu des transformations majeures depuis le début des années 1990, notamment : la révolution des biotechnologies, le renforcement de la réglementation internationale des brevets, le développement des médicaments génériques ou l'émergence de la médecine personnalisée. Comme dans beaucoup de secteurs de l'économie, les firmes du secteur pharmaceutique se sont aussi fortement subventionnées et ont adapté leurs stratégies

aux exigences des actionnaires. Ces évolutions ont conduit à une métamorphose de leur modèle de production. Ces transformations impactent les pays de façon différenciée selon leur niveau de développement [13].

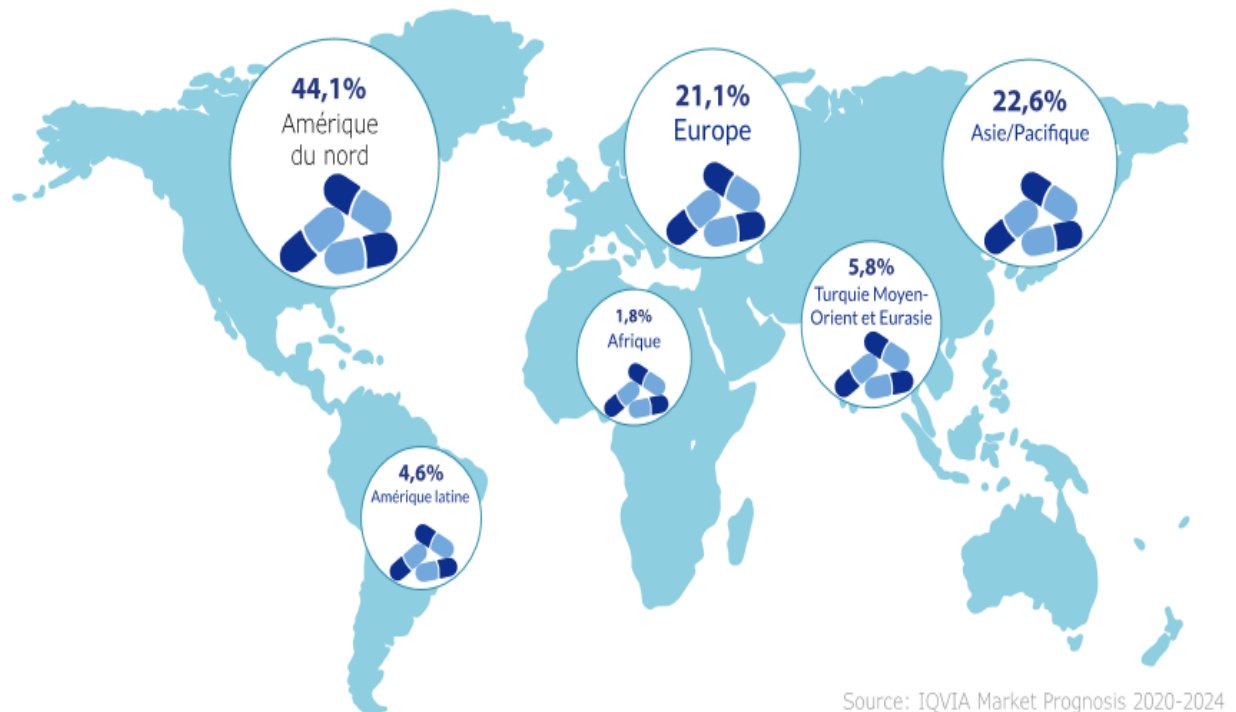


Figure I.1 : Marché pharmaceutique mondial [14].

Les médicaments à usage vétérinaire ont fait, également l'objet de peu de publications quantitatives, essentiellement limitées à la famille des anti-infectieux.

À l'échelle mondiale, Van Boeckel et al. (2015) fournissent de précieuses indications sur les tonnages d'antibiotiques utilisés pour l'élevage d'animaux à des fins alimentaires. En 2010, les auteurs ont estimé que 63 151 tonnes d'antibiotiques avaient été utilisées, avec une projection à 105596 tonnes pour l'année 2030; 66 % de cette augmentation étant la résultante de l'augmentation du cheptel à traiter pour répondre à l'augmentation des besoins alimentaires mondiaux. La Chine contribuait, en 2010, à 23 % de cette consommation totale, suivie par les États-Unis (13 %), le Brésil (9 %), l'Inde (3 %).

Au-delà des antibiotiques, les ventes les plus importantes en Europe concernent les parasitocides et les vaccins [15].

I.2.2 Le marché des médicaments en Algérie

Le marché pharmaceutique africain a atteint une taille de 23 Milliards USD en 2019 avec une évolution de 8,7 % par rapport à 2018. L'Algérie a représenté 13,8 % de la taille du marché africain en 2019.

La production nationale couvre aujourd'hui plus de 50 % des besoins en médicaments et se classe ainsi comme le premier pays dans la région MENA (Middle East and North Africa, Moyen-Orient et Afrique du Nord) à couvrir plus de la moitié de ses besoins pharmaceutiques.

En outre, le marché du médicament en valeur donnerait : 3 milliards de dollars (2 milliards à l'importation contre 1 milliard à la production). En ce qui concerne les quantités, elles ont atteint les 700 millions de boîtes de médicament (300 millions à l'importation, et 400 millions à la production) [16].

L'évolution de la production nationale du médicament entre 2008 et 2016, est passée de 25 % à 47 %, par conséquent, le marché pharmaceutique algérien est le troisième marché en Afrique. Aujourd'hui, l'industrie pharmaceutique comporte plus de 80 unités industrielles, 150 unités en cours de réalisation et une croissance annuelle qui varie de 17 % à 19 % [17].

Tableau I.1: Pourcentage de production nationale pour toutes les classes thérapeutiques en (2016) [18]

Classes thérapeutiques	Part en %
Cardiologie	18,52
Infectiologie	16,58
Métabolisme nutrition	15,13
Gastro-entérologie	8,29
Endocrinologie et hormones	5,05

I.3 Contamination environnementale par les médicaments

La pollution des divers milieux de l'environnement (eau, sol et air) par des résidus de produits pharmaceutiques est un problème écologique. Le problème est l'absence de vision globale sur ce que ces médicaments deviennent quand ils sont rejetés dans l'environnement ; il faudrait par ailleurs déterminer plus précisément les modes d'exposition potentiels pour les humains. Des résidus de différents types de médicaments ont été détectés dans les divers milieux de l'environnement, ce qui pose la question de savoir s'ils constituent un risque pour les plantes, les animaux et les microbes exposés, ou pour les humains.

I.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 [19]. 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 [20]. 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 [21].

I.3.2 Contamination de sol

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 [22,23].

Selon la nature hydrophile ou hydrophobe des substances éliminées, les pluies peuvent entraîner et en disperser une partie vers les eaux souterraines ou les eaux des surfaces [24]. Enfin, les résidus de médicaments peuvent agir sur les microflores ou le microbiote [25]. Il est ainsi possible d'affecter directement les micro-organismes de ces sols en particulier avec les résidus d'antibiotiques [26,27]. Pour la sulfachlopyridazine (SCP), le transport sur des sols calcaires peut atteindre une concentration allant jusqu'à 590 g/L dans les eaux de drainage alors que, dans les sols sableux, la migration ne se produit pas [28].

Le coefficient de sorption (KD) de la SCP est faible et varie entre 0,9 à 1,8 L.kg⁻¹ dans le sol, ce qui indique sa grande mobilité [29]. 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 [30-32].

I.3.3 Contamination des milieux aquatiques

Il a été reconnu que les sources principales de contamination de l'environnement par les médicaments sont les industries pharmaceutiques et les excréments des humaines ou des animaux [33,34]. Après absorption par l'homme ou l'animal, les médicaments peuvent être

excrétés inchangés ou métabolisés par les enzymes (30-90 %), dans les fèces et/ou dans les urines [35]. Une partie importante de la dose ingérée peut alors se retrouver dans les eaux usées domestiques (dans les cas de la consommation humaine), ou dans les eaux usées agricoles et le fumier (consommation animale), figure (I.2).

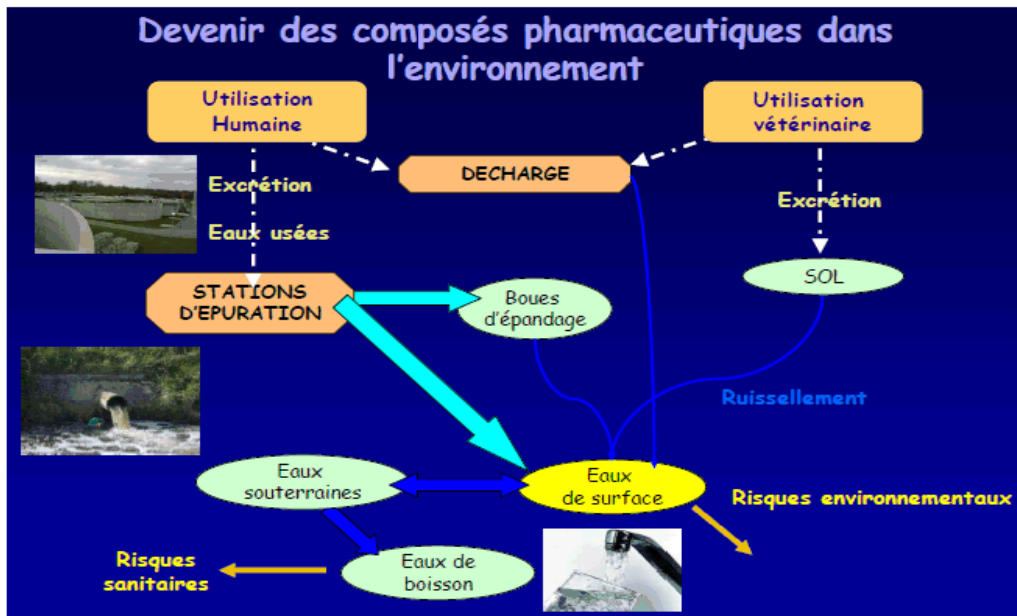


Figure I.2: Devenir des composés pharmaceutiques dans l'environnement.

Le rejet en continu de médicaments et de leurs métabolites dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance [36]. Leur présence dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydrosolubilité, de la stabilité des molécules, de leur demi-vie [37].

En ce qui concerne les antibiotiques, plusieurs entre eux ont été détectés dans les effluents industriels, certains de ces antibiotiques étant faiblement dégradés par les stations d'épuration [38]. Dans les eaux souterraines, marines, mais aussi dans les eaux destinées à la consommation humaine, plusieurs antibiotiques et autres médicaments ont été détectés.

Récemment, en France, une étude a montré dans les eaux de boisson la présence des plusieurs antibiotiques de quelques à plusieurs ng/L [39, 40], ce que devient un problème très préoccupant.

D'autres travaux ont montré, également, la ciprofloxacine, les ulfaméthazole et l'oxytétracycline n'étaient pas complètement éliminés au niveau des stations d'épuration et que l'on pouvait les retrouver dans les effluents et les boues de station d'épuration (Tableau I.2) [41].

Tableau I.2 : Concentrations d'antibiotiques dans les eaux usées, les effluents et les boues de stations d'épurations.

Antibiotiques	Effluents Hôpitaux	Rejets domestiques	Effluents STEP	Boues STEP
Ciprofloxacine	2 -84 µg/L [42]	0,020 µg/L [43]	0,05 -0,4 µg/L [44]	3 mg/kg poids sec [45]
Sulfaméthoxazole	-	0,05 µg/L [43]	2 µg/L [46]	-
Oxytétracycline	-	-	0,07 -1,34 µg/ L [45]	-

I.4 Impact des produits pharmaceutiques sur l'environnement

L'impact des antibiotiques sur l'environnement est en particulier du au développement de résistances des bactéries. Dans le cas de la pisciculture intégrée, la croissance des organismes photosynthétiques est favorisée par l'apport de fumier animal déversé dans les étangs à poissons. Le fumier provient principalement de poulets et de porcs qui sont souvent nourris avec des aliments contenant des facteurs de croissance (antibiotiques à faibles doses) [47].

I.4.1 Risque sur les écosystèmes aquatiques et terrestres

L'accumulation et la persistance des antibiotiques dans l'environnement peuvent produire des effets néfastes, dans l'écosystème aquatique ou terrestre, même à faibles concentrations. L'utilisation excessive de ces composés en médecine humaine et vétérinaire et leur introduction continue dans les matrices environnementales peuvent expliquer une telle bioaccumulation. La polarité élevée et le non volatilité de la plupart des antibiotiques empêchent leur évaporation de ces matrices. Ces substances peuvent affecter négativement les organismes aquatiques et terrestres. Elles peuvent même atteindre les êtres humains via l'eau potable [48].

Des travaux de recherche ont montré la présence de quatre antibiotiques de la famille des fluoroquinolones, à savoir la norfloxacine, la ciprofloxacine, la loméfloxacine et l'entofloxacine, dans l'eau de robinet, à Guangzhou en Chine avec une concentration de l'ordre de 1 à 680 ng/L. De plus, la contamination des eaux par les antibiotiques peut inhiber l'activité fonctionnelle des communautés bactériennes et/ou produire des microorganismes résistants, causant de sérieux problèmes pour la santé publique, à savoir des difficultés au niveau du traitement des pathologies et un déséquilibre microbien [49,50].

I.4.2 Risque sur l'homme

Un des risques pour l'homme est l'ingestion de résidus d'antibiotiques 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. Un des problèmes posés est celui de la sécurité alimentaire car il peut se produire une colonisation du tube digestif humain par des bactéries résistantes aux certains antibiotiques. Le danger principal est bien la sélection des bactéries résistantes susceptibles de se transmettre à l'homme par l'alimentation ou du transfert des gènes de résistance, comme en témoignant les décès observés au Danemark avec une souche de *S. typhimurium* DT104 provenant d'une viande de porc contaminée ou l'épidémie d'infections à *Campylobacter* résistants aux quinolones aux Etats-Unis. Cette nocivité indirecte a déjà eu pour conséquence une restriction drastique de l'utilisation des antibiotiques en aquaculture dans de nombreux pays [51].

Une nocivité directe est observée, notamment un risque d'antibiorésistance chez les personnes qui travaillent dans les élevages [52]. 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 [53,54].

I.5 La législation mondiale et Algérienne relative à la pollution par les médicaments

L'impact environnemental des médicaments est déjà pris en considération par la réglementation européenne existante ou en préparation pour les autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain ou vétérinaire. Néanmoins, cette réglementation n'envisage pas toutes les conséquences écologiques, notamment à long terme, des rejets de résidus de ces substances médicamenteuses et de leurs dérivés métabolites ou autres [55].

Une réglementation est déjà en place en France et dans l'Union Européenne relative aux autorisations de mise sur le marché des médicaments à usage humain et vétérinaire pour la préservation de l'environnement, mais relatives aussi à la prévention des risques biotechnologiques, aux activités de production, aux effluents et leurs impacts sur les milieux naturels et aux déchets [56].

CHAPITRE II

**Traitement des eaux contaminé
par les médicaments**

II.1 Principaux procédés de traitement des eaux contaminé par des polluants médicamenteux

L'augmentation de la population mondiale, la consommation importante de médicaments et le développement des industries pharmaceutiques génèrent des masses croissantes des polluants médicamenteux qui peuvent trouver leurs chemins vers les ressources en eau. Le rejet en milieu naturel d'eaux non traitées ou mal traitées, génère une pollution catastrophique pour la biodiversité et la qualité des ressources en eau. C'est pourquoi il est nécessaire de traiter les eaux, et de favoriser leur réutilisation, afin de préserver la santé publique et la ressource en eau [57]. Pour cela plusieurs techniques ont été étudiées à savoir les procédés classiques et les procédés d'oxydation avancées.

II.1.1 Procédés classiques de dépollution de l'eau

La classification des techniques d'élimination ou de réduction des contaminants en fonction des besoins est la suivante :

II.1.1.1 Les procédés biologiques

Le traitement biologique fait partie intégrante de l'installation de traitement des eaux usées provenant de l'industrie ou de l'assainissement contenant de polluants médicamenteux. L'avantage économique en termes de coût d'investissement ou de traitement par rapport à d'autres procédés tels que les procédés membranaires et l'oxydation chimique, rend le traitement biologique pris sa place dans toutes les stations d'épuration des eaux, notamment les eaux usées [58].

Le procédé biologique appliqué pour la dégradation des polluants médicamenteux est basé sur l'action des principales bactéries anaérobies [59,60], ou aérobie [61], ou une combinaison entre les deux [62] pour donner du dioxyde de carbone et des boues.

II.1.1.2 Les procédés physiques

La méthode physique de traitement des eaux consiste à éliminer les polluants pharmaceutiques par mode de séparation, il regroupe la filtration, les techniques membranaires, l'adsorption, coagulation-floculation...etc.

- **Filtration** : c'est une séparation physique des particules solides à travers des filtres, généralement en sable ou d'autres matériaux granuleux, qui a la capacité de stopper les polluants dans le volume intrinsèque [63].
- **Techniques membranaires** : ce sont des nouvelles techniques de séparation, leurs tailles des pores très fines permettant de séparer les micropolluants, ils comprennent la microfiltration, l'ultrafiltration, la nano-filtration et l'osmose inverse, leurs applications restent limitées dues au problème du colmatage et les dépenses énergétiques élevés [64, 65].
- **Adsorption** : c'est une élimination des micropolluants dans un milieu aqueux par adsorption sur charbon actif ou d'autres matériaux tels que les argiles, est un phénomène de transfert de matière d'une phase liquide à une phase solide, sous l'effet de plusieurs paramètres physico-chimiques. Dans la littérature l'élimination des polluants pharmaceutiques par adsorption sont largement étudiés sur des matériaux biosorbants ou synthétisés [65–67].

II.1.1.3 Les procédés physico-chimiques

Les procédés physico-chimiques regroupent les technologies membranaires [68,69], les techniques d'adsorption [70,71], et en particulier l'adsorption sur charbon actif [72], l'osmose inverse [73] et les procédés de coagulation [74], et de floculation [75].

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 [76-78].

II.1.1.4 Incinération

L'incinération est un procédé très efficace mais génère un coût de traitement très élevé. Cette technique est très pratique, mais 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 [79]. 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 % [80].

II.2 Procédés d'oxydation avancée (POA)

La limite de l'efficacité de traitement des eaux contenant des polluants persistants et non biodégradables par les procédés classiques, oblige les chercheurs à trouver des méthodes efficaces et écologiques pour éliminer ou réduire la pollution des milieux aqueux. Dans ce contexte, l'apparition des procédés basés sur la génération des radicaux libres depuis quelques années, faite par une grande solution pour purifier les eaux polluées par des pesticides, des composés phénoliques, des produits pharmaceutiques et des colorants. Les procédés d'oxydations avancées (POAs) (figure II.1), ont été utilisés à la fois pour transformer les polluants organiques en composés moins toxiques et par la suite, ils seront traités biologiquement, ou pour les minéraliser totalement [81, 82].

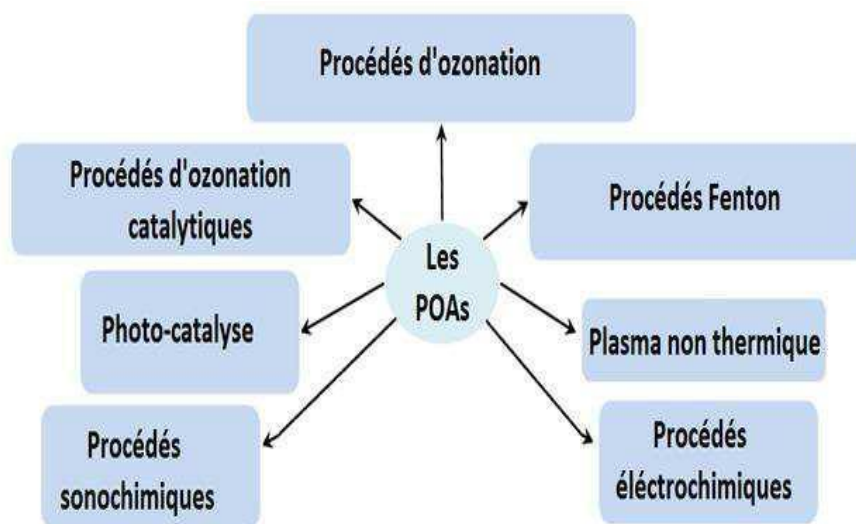


Figure II.1 : Ensemble des procédés d'oxydation avancée [83].

Le persulfate est un oxydant utilisé plus récemment dans le traitement des sols et des nappes polluées. C'est un oxydant puissant capable de dégrader de nombreux composés organiques. Il peut être activé par l'ajout d'ions métalliques (généralement Fe^{2+}), par l'augmentation de la température ($>45^\circ\text{C}$), du pH (>10) ou bien par des radiations UV. L'activation provoque la formation des radicaux $\text{SO}_4^{\cdot-}$.

II.3 Le persulfate (PS)

Le PS est l'un des agents oxydants les plus puissants en solution aqueuse. Il apparaît ainsi que les procédés d'oxydation basés sur l'ion ($S_2O_8^{2-}$) constituent une technologie pour l'oxydation des composés les plus récalcitrants tels que les solvants chlorés ou étherés, le 1-4 dioxane, les PCB (les polychlorobiphényles) et les HAP (hydrocarbures aromatiques polycycliques) [84].

II.3.1 Activation du persulfate

Pour obtenir les radicaux sulfates qui sont des espèces oxydantes très puissantes et qui ont des propriétés voisines à celles des radicaux hydroxyles, il faut activer le persulfate. Cette activation se fait par quatre voies :

II.3.1.1 Activation thermique

L'activation thermique du PS résulte en la coupure homolytique de la liaison O-O. Cette liaison, a une énergie de 120 à 140 KJ/mol [85].



Cette énergie de liaison relativement grande indique que la réaction de décomposition non catalysée du PS sera lente à température ambiante. Le PS présente des capacités limitées pour oxyder les composés organiques dans ces conditions [86].

Pour l'activation avec la température, Nadim et collaborateur, ont étudié la dégradation de 16 HAP par le persulfate activé thermiquement (20 à 40 °C) et en présence de Fe^{2+} . Ils ont constaté que tous les HAP ont été dégradé [87]. De même, Ghauch et Tuqan ont dégradé le bisoprolol (50 μ M) par le persulfate (1 mM) activé par une température de 50 °C [88]. Yang et al, ont dégradé l'acide organique (AO7), en présence de PS à une température qui dépasse 50 °C, la dégradation s'est montrée plus efficace en augmentant la température jusqu'à 80 °C (99 % est décoloré) tandis que, le contraire a été trouvé avec H_2O_2 (dégradation de 18 % à 80 °C[89]).

II.3.1.2 Activation par photolyse

Le persulfate peut être activé par photolyse pour donner des radicaux sulfates [90].



Les longueurs d'onde de la photolyse rencontrées pour l'activation de persulfate sont comprises entre 193 et 351 nm. Le persulfate a un maximum d'absorption à 215 nm [91].

II.3.1.3 Activation par l'électron

La réaction d'un électron avec l'ion $S_2O_8^{2-}$ peut aussi l'activer et conduire à la formation d'un radical sulfate $SO_4^{\cdot-}$ et d'un anion sulfate [92-94].



II.3.1.4 Activation par les métaux

La décomposition de PS peut aussi se faire en présence des métaux. Durant l'activation par les métaux, ces derniers sont impliqués à la fois dans la génération et dans l'inhibition de ces radicaux, [95] il faut donc trouver les conditions optimales pour l'ajout des métaux.



Les métaux les plus utilisés dans les applications *in situ* sont le Fe^{2+} et le Fe^{3+} grâce à leurs abondances dans la nature. Mais il faut optimiser leurs quantités d'ajout car s'ils sont en excès, la 2^{ème} réaction sera favorisée et on diminuera la réactivité du système [96,97].



II.4 Réactivité du radical $SO_4^{\cdot-}$

Le radical $SO_4^{\cdot-}$, un puissant oxydant (couple $SO_4^{\cdot-}/SO_4^{2-}$), qui conduit à la dégradation de nombreux composés organiques et inorganiques, son pouvoir oxydant est proche de celui du radical hydroxyle OH^{\cdot} [98].

Les radicaux sulfates sont des meilleurs oxydants que les radicaux hydroxyles surtout à pH neutre [99]. En revanche, une quantité élevée de persulfate mène à une inhibition de la dégradation par consommation des radicaux actifs, équations suivantes :



II.5 Effet du pH sur le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$

Le pH joue un rôle important pour les radicaux sulfates. Liang et Su ont étudié l'interconversion du radical sulfate en radical hydroxyle en milieu basique et ont déduit que [100] :

pH < 7 : $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est le radical prédominant

pH = 9 : $\text{SO}_4^{\cdot-}$ et OH^{\cdot} sont présents en solution

pH=12 : OH^{\cdot} est le radical prédominant.

Plus à pH basique, la formation du radical OH^{\cdot} entraîne une dégradation plus rapide du persulfate par la réaction suivante :

**II.6 Mode de réaction des radicaux sulfates ($\text{SO}_4^{\cdot-}$)**

Quand le radical $\text{SO}_4^{\cdot-}$ est en contact avec des composés organiques, il peut induire une série de réactions radicalaires en chaîne menant à l'oxydation ou à la minéralisation du composé organique comme présenté ci-dessous [101]:

1) Initiation**2) Propagation****3) Terminaison**

CHAPITRE III

Procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde

III.1 Procédé Fenton

L'oxydation par la réaction Fenton est un procédé catalytique dont la génération des espèces oxydantes est amorcée par la présence des sels ferreux [102].

L'efficacité de ce procédé est étroitement lié au pH de la solution, dont les valeurs optimales sont comprises entre 2,8 et 3,2, ainsi qu'aux proportions relatives de l'oxydant 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. 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 [103].

III.1.1 Domaines d'applications du procédé Fenton

Généralement, le procédé d'oxydation par la réaction Fenton est appliqué dans le traitement des eaux chargées en polluants organiques quelque soit leur nature à savoir [104] :

- ✚ Traitement des effluents de colorants synthétiques. Ce procédé a permis la décoloration totale ainsi une diminution de 79 % de la DCO.
- ✚ Traitement des composés phénoliques réfractaires et bio-récalcitrants, car il augmente la biodégradabilité, autrement dit le rapport DBO₅/DCO de l'effluent à traiter.
- ✚ Des applications pour éliminer de l'arsenic présent dans l'eau potable.
- ✚ Traitement des composés phénoliques réfractaires tels que les médicaments.

III.2 Procédé Fenton assisté aux micro-ondes (MO)

Les micro-ondes sont des ondes électromagnétiques situées entre les radiofréquences et les infrarouges sur le spectre électromagnétique [105]. La fréquence la plus utilisée est de 2450 MHz (2.45 GHz) correspondant à la fréquence de la majorité des magnétrons des fours microondes de cuisine ayant une puissance de 150 à 800 W [106]. Ils se propagent dans le vide à la vitesse de la lumière dans la gamme de fréquences comprise entre 300 MHz et 300 GHz [107]. Les longueurs d'ondes associées s'étalent de 0,01 à 1 mètre [108].

La technologie de micro-ondes (MO) a été largement utilisée dans de nombreuses applications domestiques, industrielles et médicales telles que, des synthèses organiques/inorganiques, polymérisation et déshydratation [109].

Au cours des dernières années, l'irradiation aux micro-ondes a attiré l'attention des chimistes en raison de sa capacité de chauffage au niveau moléculaire qui conduit à des réactions thermiques homogènes et rapides [110]. Les applications de l'énergie de micro-onde pour améliorer les réactions chimiques sont bien connues.

L'irradiation par micro-ondes a été utilisée, également dans de nombreux laboratoires de recherche, pour une décomposition de large variété de polluants telle que les produits pharmaceutiques [111].

III.2.1 Mécanisme de réaction de Fenton assisté par l'irradiation des micro-ondes

Dans le cas de processus d'oxydation assisté par l'irradiation des micro-ondes, ces dernières provoquent la décomposition directe des oxydants H_2O_2 en radicaux libres OH^\bullet selon la réaction :



En présence des ions métalliques comme catalyseurs homogènes tels que le Fe^{3+} , l'effet des micro-ondes est basé sur l'accélération des réactions de réduction des métaux (exemple : Fe^{2+} et Cu^+) selon la réaction :



L'accélération de la vitesse de régénération des espèces actives par l'irradiation des micro-ondes conduit à l'amélioration significative de l'efficacité de dégradation.

III.2.2 Application de l'irradiation par les micro-ondes dans la réaction de Fenton

L'amélioration de procédé Fenton par l'irradiation des micro-ondes attire l'attention de plusieurs chercheurs. C'est une technique innovante dans les procédés d'oxydation avancée, qui trouve une large application dans les domaines de la science des matériaux [112].

Yang et al [113], utilisent le procédé Fe^{2+}/H_2O_2 assisté par les micro-ondes pour le traitement des déchets pharmaceutiques, ils trouvent une amélioration significative de l'efficacité de traitement en comparaison avec le Fenton classique et le Fenton assisté par chauffage conventionnel. Cai et al [114] ont démontré que l'irradiation par les micro-ondes en

combinaison avec le procédé Fenton améliore considérablement l'efficacité de la dégradation du colorant orange G (OG) qui atteint 99,9 % après 15 min en utilisant un oxyde bimétallique CuFeO_2 .

III.2.3 Mécanisme de chauffage par Micro-ondes (MO)

Le mécanisme de chauffage par micro-ondes repose sur le fait que les molécules polaires telles que l'eau, possèdent une partie chargée positivement et l'autre partie négativement. Ces molécules forment donc des dipôles électriques [115]. Sous l'action d'un champ micro-ondes, la majorité des molécules ne tourne pas avec le changement alternatif du champ mais frissonne comme montre la figure (III.1).

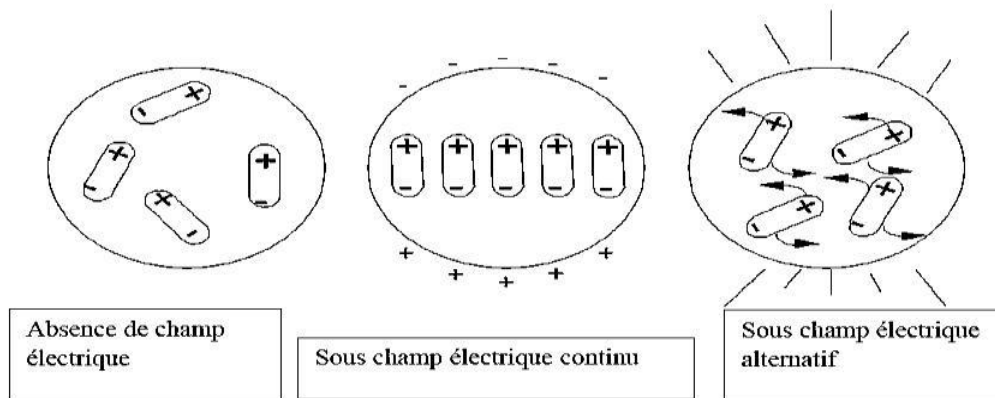


Figure III.1: Distribution des dipôles sous l'effet d'un champ électrique [116].

III.3 Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton et de procédé Fenton assisté par micro-onde

Plusieurs paramètres opératoires influencent la cinétique de la réaction de Fenton et par conséquent son efficacité dans le traitement des eaux [117]. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont :

III.3.1 Effet de la concentration des polluants organiques

La concentration en polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des effluents industriels. C'est pour cette raison, que ce paramètre est souvent étudié dans les procédés d'oxydation par la réaction Fenton [118].

L'accumulation de ces contaminants pharmaceutiques dans l'environnement peut engendrer la diminution d'efficacité de procédé Fenton ce qui implique la diminution de la biodégradabilité de ces rejets.

III.3.2 Effet de la concentration d'oxydant ($K_2S_2O_8$)

L'ion persulfate $S_2O_8^{2-}$ est l'un des agents oxydants les plus puissants en solutions aqueuses, appartient à la famille des peroxydes, avec un potentiel standard de 2,01 V/ENH.

Le persulfate est un oxydant plus fort que H_2O_2 ($E^\circ = 1,78$ V/ENH). Cependant, le persulfate doit être utilisé en présence de catalyseurs afin d'être plus efficace. Le persulfate réagit avec ces catalyseurs en générant le radical sulfate $SO_4^{\bullet-}$ qui a un potentiel d'oxydation très élevé ($E^\circ = 2,6$ V/ENH) [119,120].

III.3.3 Effet de la dose du catalyseur [Fe^{2+}]

Les métaux de transition peuvent aussi initier la décomposition du persulfate grâce à une réaction de transfert d'un électron analogue à la réaction d'initiation de Fenton [121-123].



Le fer II (Fe^{2+}) est le plus utilisé parmi les métaux de transition pour l'activation du persulfate. Ces réactions d'initiation entraînent la formation de radical sulfate [123-126]:



La concentration de fer utilisée doit être bien optimisée car un excès de fer (II) peut provoquer la décomposition rapide du persulfate et, par conséquent, une perte de performance de l'oxydation [126-128] :



III.3.4 Effet de la température

La température peut améliorer la vitesse des réactions impliquées dans le mécanisme d'oxydation Fenton. Cependant, une augmentation de la température peut conduire à la décomposition de l'oxydant, en particulier au-delà de 60 °C. Il n'y a pas de valeur optimale de la température, mais généralement des températures supérieures à 60 °C ne sont pas utilisées [129].

III.3.5 Effet de 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, dont la concentration relative dépend du pH. Par ailleurs, en augmentant le pH, le fer dissout a tendance à se précipiter [130].

III.4 Avantages et inconvénients de procédé Fenton

Parmi les avantages :

- Simple à réaliser.
- Elimination rapide des polluants.
- Production in-situ des radicaux réactifs.
- Ne produit pas de déchets secondaires.
- Efficace pour le traitement des composés récalcitrants, toxiques et non biodégradables
- Oxydant puissant [131].

Les inconvénients :

- C'est un procédé émergent [131].
- La consommation relativement importante de réactifs nécessaire à leur mise en oeuvre, ce qui les rend très coûteux, pour traiter des polluants très concentrés [132].
- Il n'est pas favorisé pour le traitement de grands volumes.
- La production de boues due au fer et des sous-produits [133].
- Régénération du catalyseur limitée [134].

Partie B

Etude expérimentale

CHAPITRE IV

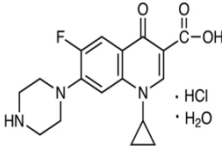
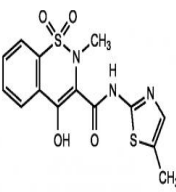
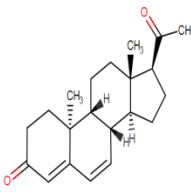
Protocole expérimentale et méthodes analytiques

Dans ce chapitre, nous présentons les produits chimiques, le dispositif expérimental et les méthodes analytiques utilisées lors des traitements considérés (procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde) des différents médicaments à savoir : antibiotique, anti-inflammatoire, hormones. L'identification de la structure moléculaire a été également effectuée pour la Ciprofloxacin avant et après traitement par la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Les médicaments ciblés sont des composés non biodégradable, toxique et résistant dans l'environnement.

IV.1 Propriétés physico-chimiques des médicaments utilisés

Les propriétés physico-chimiques des médicaments ciblés sont illustrées et regroupées dans le tableau (IV.1).

Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques des médicaments étudiés.

Nom	<i>Ciprofloxacin hydrochlorate</i>	<i>Meloxicam</i>	<i>Duphaston</i>
Class	antibiotique	anti-inflammatoire	hormone
Famille	fluoroquinolone	Oxicams	Progestatif
Formule brute	$C_{17}H_{18}FN_3O_3 \cdot HCl \cdot H_2O$	$C_{14}H_{13}N_3O_4S_2$	$C_{21}H_{28}O_2$
Masse molaire g/mol	385,8	351,403	312,446
Apparence	poudre	poudre	poudre
Solubilité dans l'eau mg/L	1,1	7,15	4,86
pKa	6,09	4,50	19,29
Structure chimique			

L'antibiotique (ciprofloxacine) est considéré pour le traitement par procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde. Le spectre d'absorption de l'antibiotique présente une longueur d'onde maximale d'absorption de $\lambda_{\max}= 275\text{nm}$, donnée par la figure (IV.1). Cette longueur d'onde a été adoptée pour la mesure de l'absorbance.

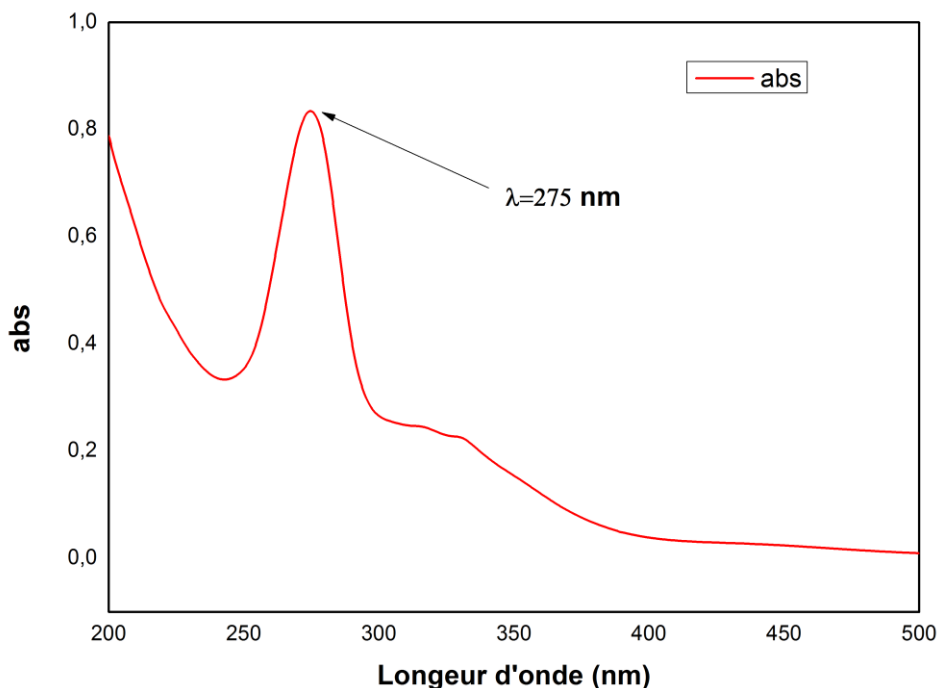


Figure IV.1 : Balayage spectral de l'antibiotique Ciprofloxacine.

Un mélange de médicament à savoir : antibiotique, anti-inflammatoire, hormones est choisi pour le traitement par procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde. L'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) est considéré afin de suivre l'évolution du mélange au cours du traitement.

IV.2 Produits chimiques utilisés

Les produits chimiques utilisés dans notre étude sont de qualités analytiques utilisées directement sans aucune purification primaire. Ces produits sont regroupés dans le tableau (IV.2).

Tableau IV.2 : Produits chimiques

Produits	Formules chimiques	Pureté	Fournisseur
<i>Sulfate de magnésium heptandrie</i>	MgSO ₄ .7H ₂ O	99,5%	BIOCHEM chermopharma
<i>Chlorure de Calcium</i>	CaCl ₂	97%	Sigma-ALDRICH
<i>Chlorure de fer</i>	FeCl ₃ .6H ₂ O	100%	BIOCHEM chermopharma
<i>Chlorure d'ammonium</i>	NH ₄ Cl	99,5%	BIOCHEM chermopharma
<i>Hédrogino-phosphate de sodium</i>	Na ₂ HPO ₄	98%	Sigma-ALDRICH
<i>Phosphate de potassium</i>	KH ₂ PO ₄	99 %	BIOCHEM chermopharma
<i>Sulfate d'argent</i>	Ag ₂ SO ₄	99 %	BIOCHEM chermopharma
<i>Sulfate de mercure</i>	HgSO ₄	99%	BIOCHEM chermopharma
<i>Acide sulfurique</i>	H ₂ SO ₄	95%	Honeywell
<i>Bichromate de potassium</i>	K ₂ Cr ₂ O ₇	99,5%	BIOCHEM chermopharma
<i>Hydroxyde de sodium</i>	NaOH	98,8%	Sigma-ALDRICH
<i>Glucose</i>	C ₆ H ₁₂ O ₆	-	Sigma-ALDRICH
<i>Persulfate de potassium</i>	K ₂ S ₂ O ₈	99%	Sigma-ALDRICH

IV.3 Dispositifs expérimentaux

IV.3.1 Réacteur d'oxydation par procédé Fenton

L'oxydation des médicaments considérés par le procédé Fenton a été réalisée dans une cellule à double paroi de capacité 250 mL (en verre). La cellule est reliée à un bain thermostatique pour maintenir le mélange à traiter à une température constante (**figure IV.2**). La dégradation du polluant ciblé a été réalisée par l'ajout d'une concentration déterminée du sulfate de fer (FeSO₄.7H₂O), et d'une quantité connue de persulfate de potassium (K₂S₂O₈). Les solutions à traiter ont été fixées initialement à pH 3, cette valeur est maintenue durant toute l'expérience [135,136].

Afin de déterminer la concentration résiduelle du polluant durant le traitement par le procédé Fenton, des aliquotes de 3 mL ont été prélevées dans un temps déterminé et analysé par la spectroscopie UV-visible.



Figure IV.2 : Montage expérimental du procédé Fenton.

IV.3.2 Dispositif expérimental du procédé Fenton assisté aux radiations du micro-onde

La solution du médicament à traiter est préparée dans les mêmes conditions citées ci-dessous, ensuite elle est placée sous radiation de micro-onde durant un intervalle de temps compris entre 1 et 5 min (**figure IV 3**). Sachant que cet intervalle de temps est considéré afin d'éviter le problème d'ébullition de la solution à traiter.

Le micro-onde utilisé dans cette étude est un micro-onde domestique de marque MW0611/WH, de volume 23 litres, de puissance variant de 150- 800 watts de diamètre du plateau 270 mm et de tension 220 V-50 hz.



Figure IV.3 : Dispositif expérimental de procédé Fenton assisté par micro-onde.

IV.4 Méthodes analytiques

Plusieurs méthodes d'analyse ont été utilisées pour déterminer et suivre l'évolution de la concentration résiduelle, la demande chimique en oxygène (DCO) et la demande biologique en oxygène sur 5 jours (DBO₅), des médicaments ciblés lors du traitement par procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde.

IV.4.1 Détermination de la concentration résiduelle des polluants étudiés

Durant le traitement par procédé Fenton, les concentrations résiduelles des polluants ont été évaluées au moyen de spectrophotométrie à double faisceau Shimadzu UV-Visible 1601. La technique de spectrophotométrie est basée sur la mesure de la densité optique (absorbance) d'un milieu à une longueur d'onde donnée du spectre UV-Visible. Elle permet de réaliser des dosages grâce à la loi de **Beer-Lambert** (Equation **IV.1**), qui montre une relation de proportionnalité entre l'absorbance et la concentration [136].

$$A = \epsilon \cdot l \cdot C \quad (\text{IV.1})$$

Avec :

- A: Absorbance
- ϵ : Coefficient d'extinction molaire
- C: Concentration molaire
- l: Longueur du chemin optique



Figure IV.4 : Photo du Spectrophotométrie UV-Visible.

La loi de Beer-Lambert laisse place à la détermination de la concentration de l'antibiotique Ciprofloxacine considéré en exploitant la courbe d'étalonnage présentée dans la figure (IV.5).

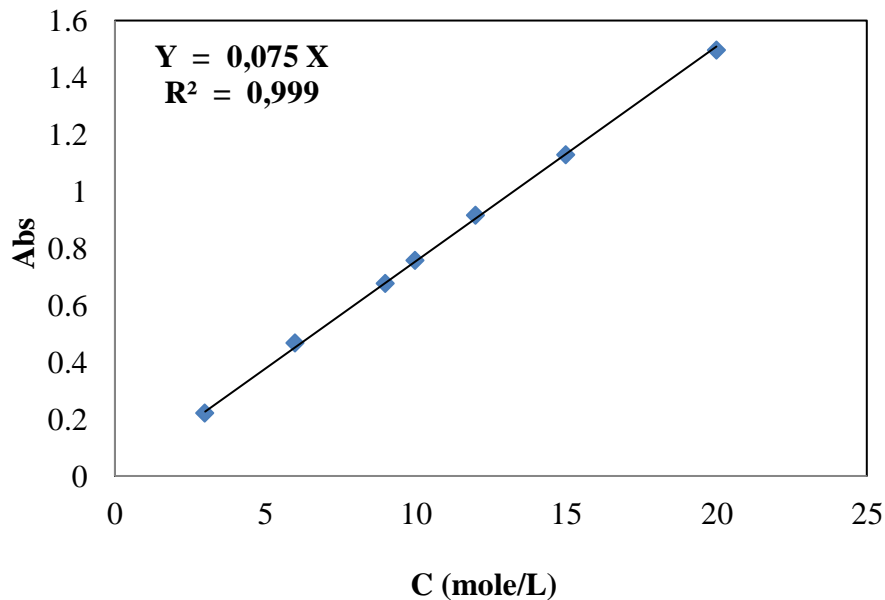


Figure IV.5 : Courbe d'étalonnage de la Ciprofloxacine.

La courbe d'étalonnage de l'antibiotique Ciprofloxacine est réalisée par la dilution de plusieurs concentrations (3, 6, 9, 10, 12, 15, 20 mol/L) de Ciprofloxacine en mesurant leurs densités optiques DO, à pH libre.

Sachant que la Loi de Beer-Lambert : $A = a.C$

Ce qui signifie que : $C = \frac{A}{a}$

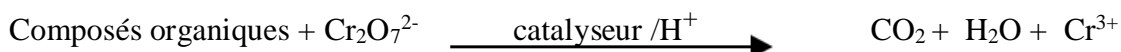
Avec : $\left\{ \begin{array}{l} A : \text{absorbance} \\ a : \text{pente} \\ C : \text{concentration} \end{array} \right.$

IV.4.2 Détermination de la demande chimique en oxygène (DCO)

La demande chimique en oxygène correspond à la quantité d'oxygène utilisée pour l'oxydation totale des substances organiques par les oxydants chimiques forts. Il 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 évaluée 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 [137].

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, selon la réaction suivante :



Préparation de la solution de digestion

Dans une fiole jaugée de 1000 mL, 10,2 g de K₂Cr₂O₇ déjà séchée à 105 °C pendant 2 heures et dissoute dans 500 mL d'eau distillée. Puis, 167 mL de H₂SO₄ et 33,3 g de HgSO₄ ont été doucement rajoutés sous la hotte. Après refroidissement notre mélange est ajusté avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge et conservée à l'obscurité [138].

Préparation du réactif acide

5.5 g d'Ag₂SO₄ a été ajouté dans 1Kg de H₂SO₄. Puis laissé 1 à 2 jours avant l'utilisation afin que Ag₂SO₄ soit complètement dissous et conserver à l'obscurité [138].

IV.4.2.1 Courbe d'étalonnage de la DCO

Une solution de biphtalate de potassium de 851 mg/L a théoriquement une valeur de DCO de 1000 mg O₂/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 (IV.6) donne la courbe de calibration de biphtalate de potassium, c'est à dire l'absorbance en fonction DCO (mgO₂/L).

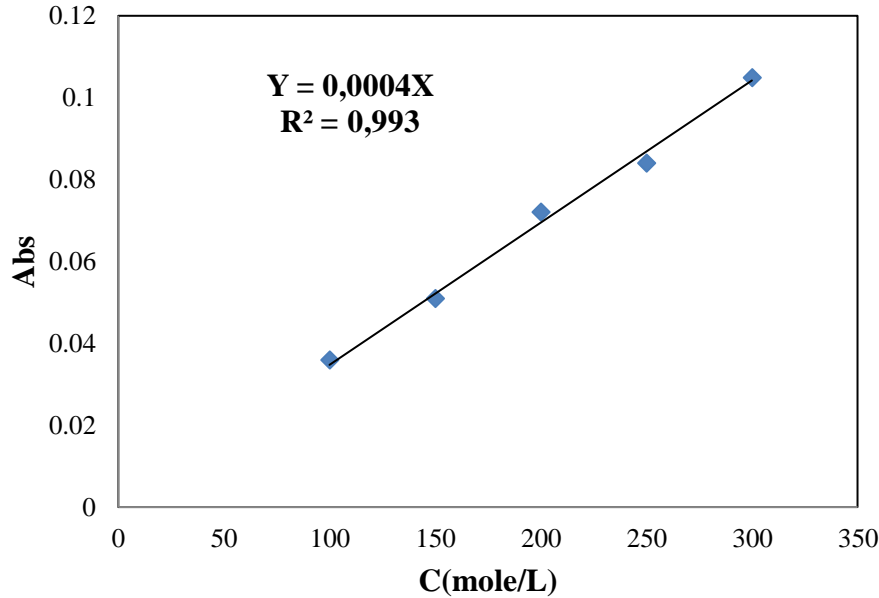


Figure IV.6 : Courbe d'étalonnage de la DCO.

À l'aide d'une pipette, 2,5 mL d'échantillon a été prélevé et introduit dans un tube de DCO. Puis 1,5 mL de la solution de digestion ont été rajoutés dans chaque tube puis 3,5 mL 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.

Le calcul de la DCO s'effectue comme suit:

$$DCO = \frac{Abs}{a} = \frac{Abs}{4.10^{-4}} \quad (\text{IV.2})$$

Avec : $a = 4.10^{-4}$ c'est la pente de la courbe d'étalonnage de la DCO

Le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) de la solution permet d'estimer l'efficacité de dépollution par le procédé utilisé. Le taux d'abattement de la DCO est estimé par la relation (IV.3) :

$$DCO \% = \frac{DCO_0 - DCO_f}{DCO_0} \times 100 \quad (\text{IV.3})$$

DCO_0 : Demande Chimique en Oxygène initiale de l'échantillon, exprimé en mgO_2/L .

DCO_f : Demande Chimique en Oxygène final de l'échantillon traité, exprimée en mgO_2/L .

IV.4.3 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 (**figure IV.7**). 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) [139].



Figure IV.7 : Dispositif expérimental OxiTop (DBO₅).

Une série de solutions nutritives, ainsi que une solution tampon ont été préparées (Tableau IV.3), afin d'assurer les conditions favorables à la croissance des microorganismes, lors d'estimation de la DBO₅.

Tableau IV.3 : 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	

Les boues activées lavées ont été ajoutées avec une concentration initiale de 0,05 g/L. La valeur de la DBO₅ a été initialement estimée en se basant sur la valeur expérimentale de la DCO, par l'équation (IV.4):

$$DBO_5 = \frac{DCO}{1.46} \quad (IV.4)$$

La gamme de mesure prévue a été alors déduite du tableau (IV.4), ce qui a permis la détermination des volumes des échantillons qui doivent être ajoutés aux flacons de l'Oxítóp.

Tableau IV.4 : Gamme de la DBO₅.

Gamme de DBO ₅ (ppm)	V _T (mL)	facteurs	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	225	5	450	2	30
0-400	164	10	250	1.25	20
0-800	97	20	1750	0.85	11
0-2000	43.5	50	75	0.35	5

Avec :

- ❖ V_T: Volume total ($V_T = V_{Ech} \cdot \sum (V_{Nut} + V_{ST} + V_{BA})$)
- ❖ V_{Nut}: Volume de solution des nutriments (V (MgSO₄, 7H₂O) ; V (CaCl₂) ; V (FeCl₃) et V(NH₄Cl))
- ❖ V_{ST} : Volume de solution tampon (V (Na₂HPO₄ ; KH₂PO₄))
- ❖ V_{BA}: Volume de solution de boues activées.

Un protocole semblable a été appliqué pour l'échantillon témoin, une solution composée facilement biodégradables, à savoir le glucose (300 mg/L). Avant de lancer l'analyse, la solution tampon et la boue activée ont été ajoutés afin d'obtenir un pH neutre (7.0 ± 0.2). Un

protocole semblable a été également considéré pour la solution de référence, pour laquelle l'échantillon a été remplacé par de l'eau distillée afin d'avoir une valeur de DBO_5 négligeable [140,141]. Ces derniers sont soumis sous agitation magnétiques pendant 2 heures afin de permettre l'oxygénation des solutions.

Lors de l'analyse de la DBO_5 , 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.

IV.4.3.1 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.

La biodégradabilité est exprimée par un coefficient k qui est donné par l'équation (IV.5).

$$k = \frac{DBO_5}{DCO} \quad (IV.5)$$

- Si $0,2 < k < 0,4$ le polluant est partiellement biodégradable.
- Si $k > 0,4$ le polluant est biodégradable

IV.4.4 Identification par Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Pour la détermination de la structure moléculaire avant et après traitement de la ciprofloxacine par les procédés considérés, nous avons utilisé la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). C'est une technique très puissante qui utilise le rayonnement électromagnétique dans la région infrarouge pour la détermination et l'identification de la structure moléculaire, ainsi que pour diverses applications quantitatives en chimie analytique.

Cette technique est basée sur l'analyse des modes de vibration des molécules : les modes d'élongation et de déformation. Les modes de vibration et leur fréquence associée permettent ainsi l'identification des différentes liaisons chimiques. Le rayonnement Infrarouge se situe dans la gamme $4000-400 \text{ cm}^{-1}$ ce qui correspond à la même gamme de fréquence que les vibrations des molécules. L'enregistrement des spectres infrarouges a été effectué sur un spectromètre à transformée de Fourier *Shimadzu, IR, Afdinity-1Set*.



Figure IV.8 : Photo de Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) **IRAffinity-1S**.

CHAPITRE V

Résultats et discussion

Dans ce chapitre, la dégradation des solutions médicamenteuses par procédé Fenton (PF) et procédé Fenton assisté par micro-onde, ainsi que l'optimisation des plusieurs paramètres influençant ces derniers ont été examinées. Plusieurs paramètres sont mis en jeu dans cette étude à savoir : la dose en oxydant, la dose en catalyseur, la concentration en polluant et le pH de la solution. Enfin, une étude comparative a été effectuée entre le PF et le PF assisté par micro-onde dans les conditions optimales de traitement.

V.1 Caractérisation de l'antibiotique ciprofloxacine (solide) par spectrophotométrie infrarouge

La figure V.1 montre l'analyse par spectrophotométrie infrarouge de l'antibiotique ciprofloxacine (CIP) solide. Les pics du spectre observés sont interprétés par comparaison aux tables infrarouge, faisant apparaître la correspondance entre les bandes d'absorption et les liaisons chimiques.

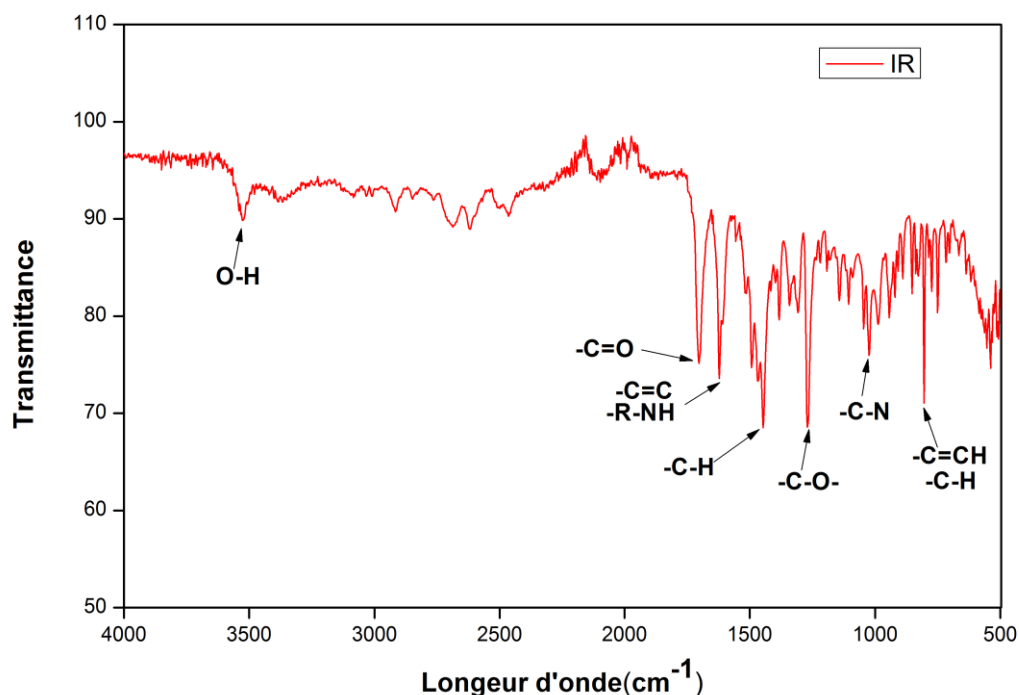


Figure V.1 : Spectre infrarouge de ciprofloxacine solide.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau (V.1), selon les groupements fonctionnels de ciprofloxacine.

Tableau V.1 : Groupements fonctionnels de ciprofloxacine.

Groupements	Valeurs standards (cm ⁻¹)	Valeurs observés (cm ⁻¹)
O-H (alcool)	3200-3650	3532
-C=O(cétone saturé)	1650-1740	1700
-C=CH -C-H (alcènevib de déformation)	600-1000	803
-C-O(acide)	1050-1450	1269
-C-N(amine)	1000-1350	1024
-C=C (alcènevib de valence)	1500-1700	1620

V.2 Influence des différents procédés sur l'élimination de ciprofloxacine

Pour étudier l'efficacité du procédé Fenton, une étude comparative entre différents procédés est réalisée afin d'évaluer l'apport réel de chaque procédé par rapport au procédé Fenton dans l'élimination CIP.

Pour cela, une solution de CIP est traitée en absence de l'oxydant et du catalyseur, une solution de CIP est traitée avec l'oxydant, une solution de CIP est traitée avec le catalyseur, une solution de CIP est traité en présence de l'oxydant et du catalyseur ; dans les conditions opératoires suivant : 150 mg/L concentration en ciprofloxacine, 4 mmol/L concertation en oxydant (K₂S₂O₈) [142], 0,024 g/L la dose en catalyseur (FeSO₄) [143], pH=3, le temps de traitement est de 240 min et à une température ambiante T= 26 °C.

La figure (V.2) présente l'évolution de la concentration en CIP en fonction du temps pour plusieurs systèmes de dégradation. Les résultats présentés montrent clairement que le taux d'élimination de Ciprofloxacine est de 68,88 % dans le système Fenton c'est à dire en présence de l'oxydant et de catalyseur, pendant 240 min de traitement et à une température T = 26 °C. Par contre un rendement d'élimination de 3,12 ; 9,87 et 18,01 % est observé lorsque la solution est traitée, en absence de l'oxydant et catalyseur, en présence du catalyseur et en présence de l'oxydant, respectivement, durant 240 minutes. Par conséquent, l'efficacité de procédé Fenton est confirmée.

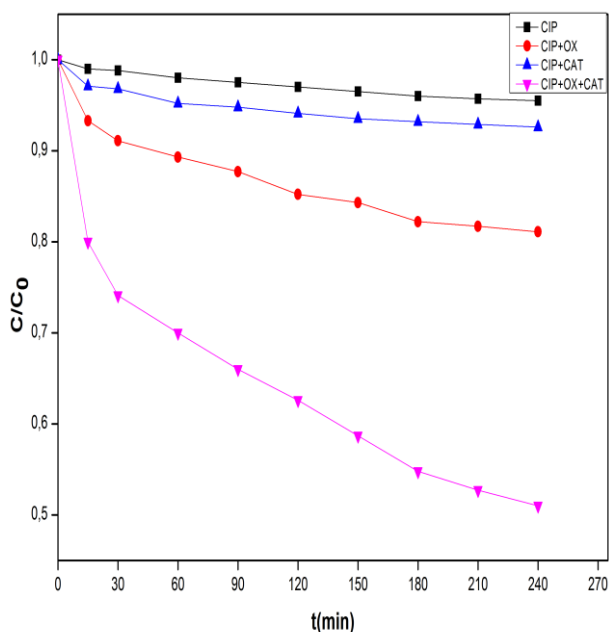


Figure V.2 : Evolution au cours du temps de la concentration en CIP pour les différents procédés considérés.
 pH= 3; $[K_2S_2O_8]= 4$ mmol/L ;
 $[FeSO_4]= 0,024$ g/L; $[CIP]_0= 150$ mg/L ;
 T=26 °C ambiante.

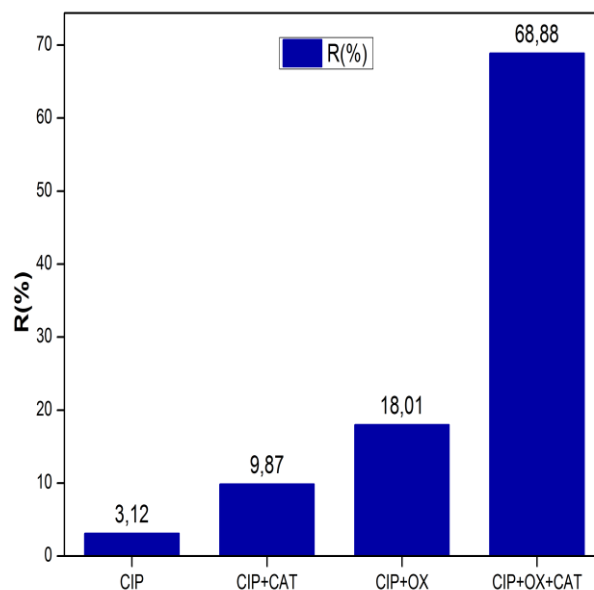


Figure V.3 : Rendement d'élimination de CIP pour les différents procédés considérés.
 pH= 3; $[K_2S_2O_8]= 4$ mmol/L ;
 $[FeSO_4]= 0,024$ g/L; $[CIP]_0= 150$ mg/L ;
 T=26 °C ambiante; t=240 min.

V.2.1 Étude de l'influence des paramètres sur la cinétique d'oxydation d'antibiotique (CIP) 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 :

V.2.1.1 Effet du pH de la solution

La solution aqueuse d'antibiotique (ciprofloxacine) de 150 mg/L a été traitée par procédé Fenton à différents pH =1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11, à une température de 26 °C, une concentration en persulfate de potassium de 4 mmol/L, une concentration en catalyseur $FeSO_4$ de 0,024 g/L et pendant 240 min. Les résultats de l'évolution temporelle (C/C_0) et l'évolution de rendement d'élimination de (CIP) pour les différentes valeurs de pH sont présentés respectivement dans les figures (V.4) et (V.5).

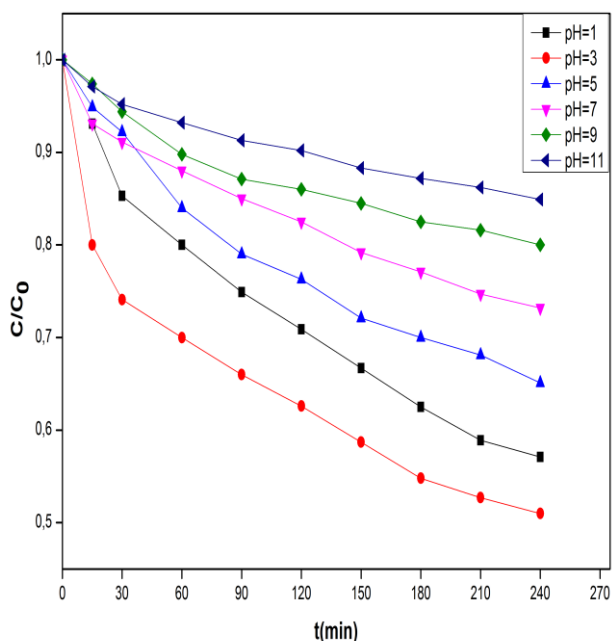


Figure V.4: Effet du pH sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton. pH = 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11; $[CIP]_0 = 150$ mg/L; $[K_2S_2O_8] = 4$ mmol/L; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $T = 26$ °C ambiante.

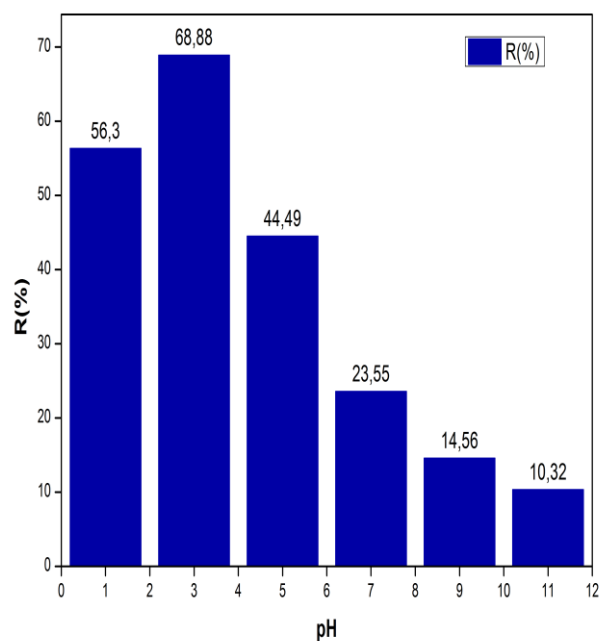


Figure V.5 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton à différent pH. $[CIP]_0 = 150$ mg/L; $[K_2S_2O_8] = 4$ mmol/L; $[FeSO_4] = 0,024$ g/L; $T = 26$ °C ambiante; $t = 240$ min.

La figure (V.4) montre une diminution significative de la cinétique de dégradation de CIP pour les différents pH en fonction du temps. Ce qui implique l'influence de la variation du pH sur l'efficacité du procédé Fenton.

La meilleure performance du procédé Fenton est obtenue à pH = 3, avec un rendement d'élimination de 68,88 %, après 240 minutes de traitement. Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux obtenus par Velichkova qui a étudié de nombreux travaux sur le procédé Fenton. Cet auteur a montré que le pH doit être compris entre 2 et 4, pour une dégradation optimale des polluants organiques [144 ,145].

Pour un pH inférieur à 2, les ions ferreux sont rapidement oxydés et par la suite l'efficacité de la réaction diminue via la formation des complexes ferreux [146]. Au-delà de pH = 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde ferrique, $Fe(OH)_3$ et réduit par conséquent la régénération de Fe^{2+} [147].

V.2.1.2 Effet de la concentration en oxydant [$K_2S_2O_8$]

L'influence de la concentration en persulfate de potassium sur la dégradation du CIP par la réaction Fenton a été suivie sur des solutions synthétiques à un pH ajusté à 3, dopées en antibiotique à 150 mg/l, puis enrichies en ions ferreux à 0,024 g/L. Des doses croissantes en persulfate de potassium à savoir : 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 mmol/L, ont été ajoutées aux solutions préparées à une température=26 °C. L'ensemble des résultats acquis font l'objet de la figure (V.6).

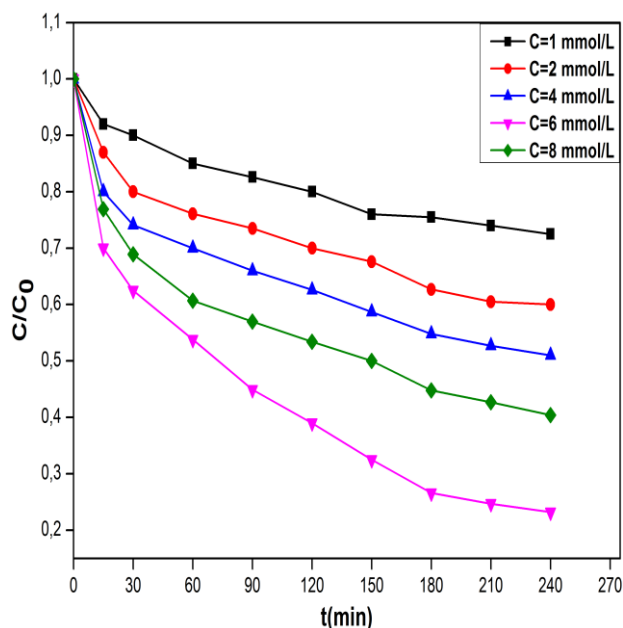


Figure V.6 : Effet de la concentration en oxydant sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton
 $[K_2S_2O_8]=1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8$ mmol/L;
 $[CIP]_0 = 150$ mg/L; pH= 3;
 $[FeSO_4]= 0,024$ g/L; T=26 °C ambiante.

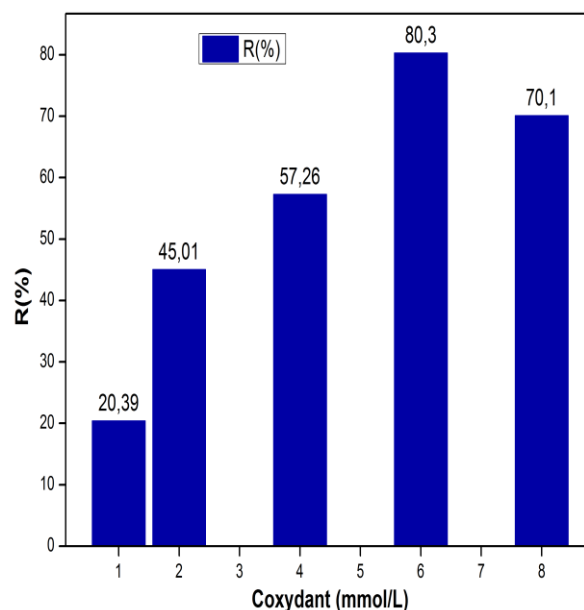


Figure V.7 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations en catalyseur
 $[CIP]_0 = 150$ mg/L; pH= 3;
 $[FeSO_4]= 0,024$ g/L; T=26 °C ambiante ;
t=240 min.

Les résultats rapportés sur la figure (V.6) montrent que la dose optimale d'oxydant est estimée à 6 mmol/L pour un rendement d'élimination de 80,3 %. Lorsque la concentration en $K_2S_2O_8$ est passée de 1 à 2 à 4 mmol/L, le taux d'oxydation augmente respectivement, ce qui signifie que la concentration trop faible de l'oxydant réduit la vitesse de la réaction. Par contre le taux d'oxydation diminue, lorsque la concentration en oxydant est élevée de 6 à 8 mmol/L, respectivement ceci est dû le faite que le radical persulfate réagit préférentiellement avec l'oxydant plutôt qu'avec le polluant.

V.2.1.3 Effet de la concentration en catalyseur [FeSO₄]

Une fois la concentration de persulfate de potassium est déterminée à une valeur de 6 mmol/L et le pH fixé à 3, il convient d'établir la concentration en catalyseur pour laquelle l'oxydation de la CIP sera cinétiquement favorisée. Pour cela, des solutions aqueuses à 150 mg/L en CIP ont été traitées durant 240 minutes avec des concentrations en catalyseur Fe²⁺ de 0,006 ; 0,015 ; 0,024 ; 0,033 ; 0,042 g/L et une température T=26 °C. L'évolution de la cinétique d'oxydation de la ciprofloxacine en fonction du temps est donnée par la (figure V.8).

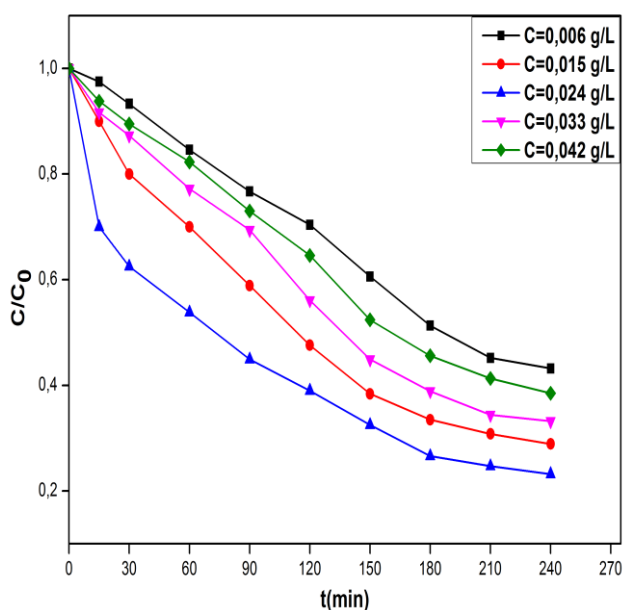


Figure V.8: Effet de la concentration en catalyseur Fe²⁺ sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton.
[Fe²⁺]=0,006; 0,015; 0,024; 0,033; 0,042 g/L; [CIP]₀ = 150 mg/L ; pH= 3 ; [K₂S₂O₈]=6 mmol/L; T=26 °C ambiante.

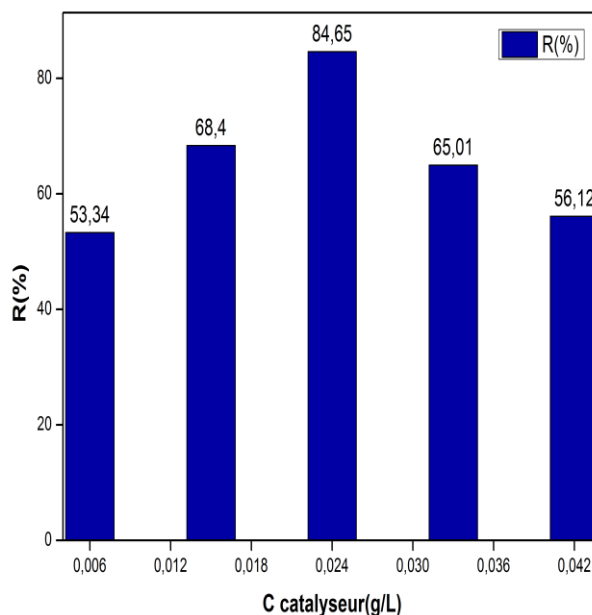


Figure V.9: Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations en catalyseur
[CIP]₀ = 150 mg/L ; pH=3 ; [K₂S₂O₈]=6 mmol/L ; T=26 °C ambiante; t=240 min.

Les courbes schématisées sur la figure (V.8) montrent que la dose optimale en fer ferreux est égale à 0,024 g/L qui correspond à un rendement d'élimination de 84,65 %, après 240 min de traitement. Le rendement d'élimination du ciprofloxacine augmente de 53,34 à 68,4 jusqu'à 84,65 %, avec l'augmentation de la concentration en Fe²⁺ de 0,006 à 0,015 jusqu'à 0,024 g/L, respectivement durant 240 minutes de traitement. Cette augmentation peut être expliquée par la présence du catalyseur fer ferreux, qui joue un rôle important dans la production des radicaux persulfates ; ces derniers agissent directement sur la CIP. Par contre,

l'augmentation de la concentration en catalyseur de 0,033 à 0,042 g/L, diminue l'efficacité de traitement. Ceci est dû probablement à la formation des réactions parasites générées entre les radicaux persulfates et les ions du fer ferreux en excès qui empêche l'oxydation de CIP.

V.2.1.4 Effet de la concentration initiale en Ciprofloxacine

La quantité de la matière à dégrader est l'un des facteurs qui détermine l'efficacité du procédé de traitement. Cependant, l'influence de la concentration initiale en ciprofloxacine sur l'efficacité de procédé Fenton a été étudié en présence d'une concentration optimale en fer ferreux de 0,024 g/L, et en oxydant de 6 mmol/L. Pour cela, les solutions aqueuses de concentrations en CIP de 50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 mg/L, ont été traitées durant 240 min à une température de 26 °C et pH 3. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure (V.10).

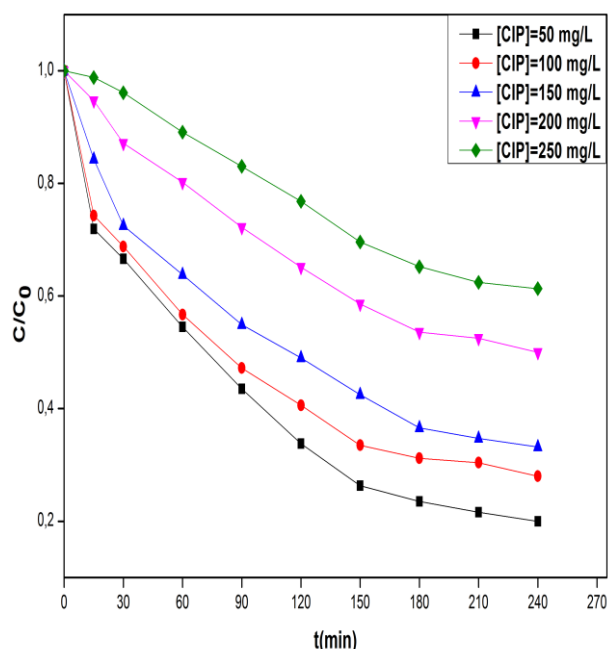


Figure V.10 : Effet de concentration initiale en CIP sur l'oxydation par procédé Fenton. $[CIP]_0 = 50 ; 100 ; 150 ; 200$ et 250 mg/L
pH= 3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ;
 $[FeSO_4] = 0,024$ g/L ; T=26 °C ambiante.

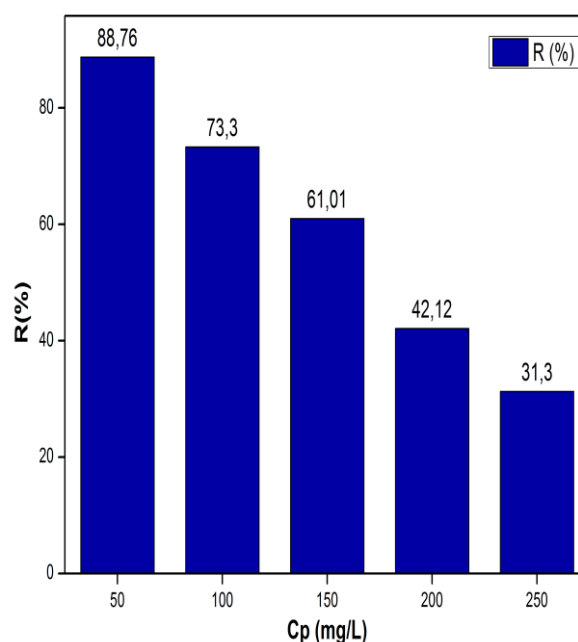


Figure V.11 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes concentrations initiale en CIP.
pH=3 ; $[K_2S_2O_8] = 6$ mmol/L ;
 $[FeSO_4] = 0,024$ g/L ; T=26°C ambiante ;
t= 240 min

La figure (V.10) montre que le meilleur rendement d'élimination est obtenu pour une faible concentration en CIP (88,76 % pour une dose de 50 mg/L). Une diminution du rendement d'élimination de 79,1 à 40,3 %, pour une concentration en CIP qui passe de 50 à 250 mg/L, respectivement après 240 min d'oxydation. Cette diminution peut s'expliquer le

fait que les produits de dégradations rentrent en compétition avec l'antibiotique (CIP) lors du traitement par les radicaux persulfates, ce qui diminue l'efficacité du procédé.

La concentration de 50 mg/L de ciprofloxacine est retenue comme une concentration optimale pour la suite de notre étude.

V.2.1.5 Effet de la température

Pour étudier l'influence de température sur la cinétique d'oxydation par le procédé Fenton, des solutions synthétiques d'antibiotique ont été traitées dans les conditions optimales définies précédemment, à savoir : [CIP]=50 mg/L; [K₂S₂O₈]= 6 mmol/L; [FeSO₄]= 0,024 g/L, pH= 3 et T= 26, 30, 40 et 50 °C.

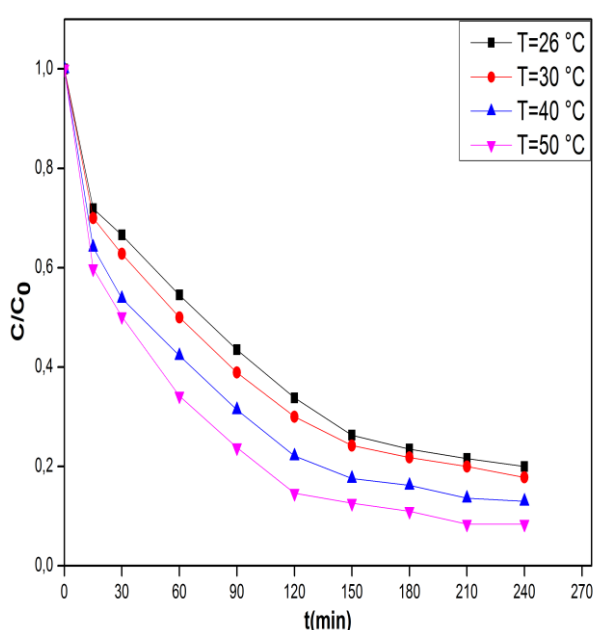


Figure V.12 : Effet de température sur l'oxydation de ciprofloxacine par procédé Fenton.
T= 26, 30, 40 et 50 °C ; pH= 3;
[K₂S₂O₈]= 6 mmol/L; [FeSO₄]= 0,024 g/L;
[CIP]=50 mg/L.

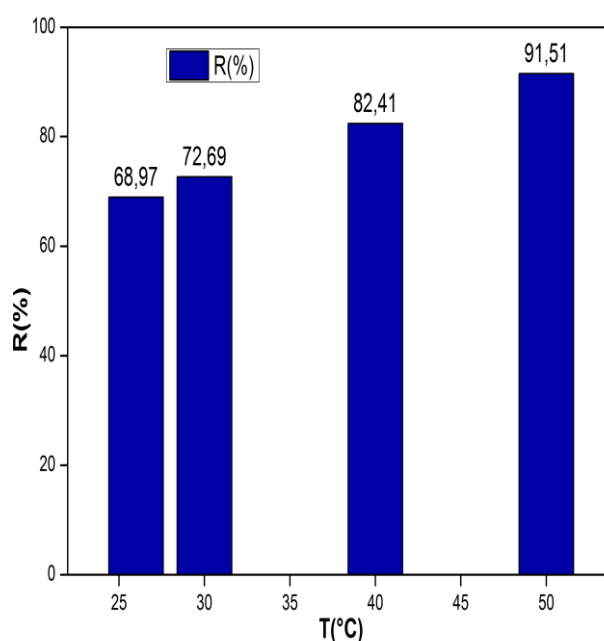


Figure V.13 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton à différentes températures
pH= 3; [K₂S₂O₈]= 6 mmol/L;
[FeSO₄]= 0,024 g/L; [CIP]=50 mg/L;
t=240 min.

D'après la figure (V.12), une relation de proportionnalité entre l'efficacité de l'oxydation de CIP et la température a été constatée. En effet, une augmentation du rendement d'élimination de 68,97 à 91,51 % lorsque la température passe de 26 à 50 °C. Cependant, l'augmentation de température favorise la formation des radicaux persulfates (SO₄^{•-}), ainsi

que la décomposition de $K_2S_2O_8$. Donc, la température optimale estimée est de 50 °C, avec un rendement d'élimination de 91,51 %, après 240 min de traitement.

V.2.2 Cinétique de dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par procédé Fenton

La cinétique de dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par le procédé Fenton est examinée dans les conditions optimales suivantes : concentration en CIP de 50 mg/L, concentration en oxydant $K_2S_2O_8$ de 6 mmol/L, températures à 50 °C, concentrations en catalyseur $FeSO_4$ à 0,024 g/L et pH=3. L'évolution de la concentration résiduelle en ciprofloxacine en fonction du temps est suivie par UV-Visible figure(V.14).

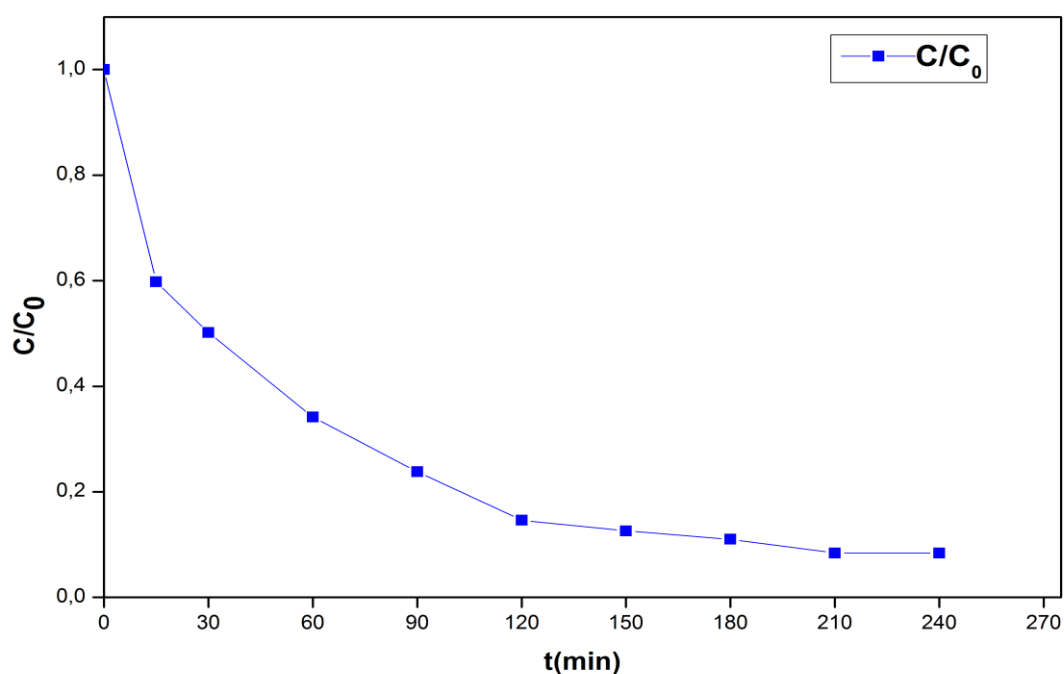
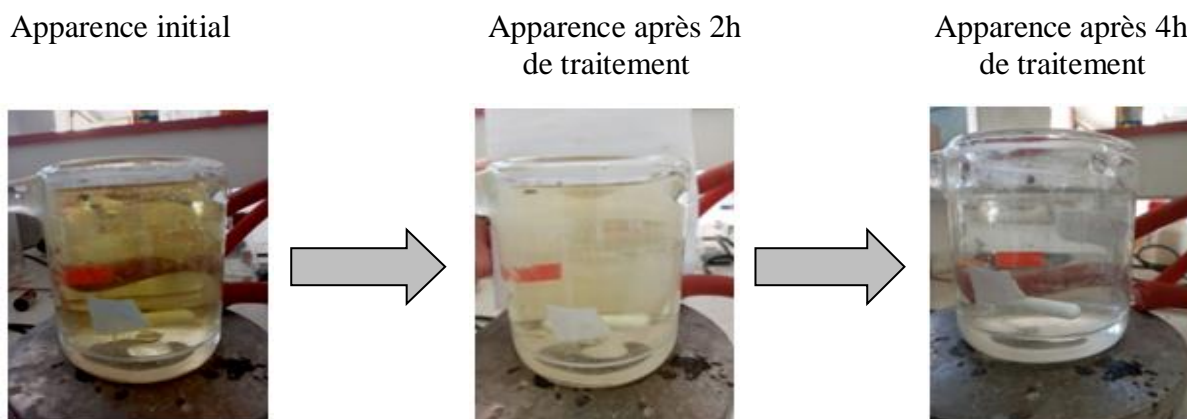


Figure V.14 : Cinétique de dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton dans les conditions optimales. pH=3; $[K_2S_2O_8]=6$ mmol/L; $[FeSO_4]=0,024$ g/L; $[CIP]=50$ mg/L; T=50 °C.

La figure (V.14) montre une diminution exponentielle de la concentration en CIP dans des conditions optimales. Un rendement d'élimination de 91,51 % est enregistré, après 240 min de traitement par procédé Fenton. De plus, la dégradation de l'antibiotique est observée par changement de couleur de la solution au cours du traitement, figure (V.15).



Figures V.15 : Évolution de la couleur au cours du traitement par procédé Fenton

V.2.3 Evolution spectrale d'antibiotique (CIP)

La dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par procédé Fenton au cours du temps, est également suivie par spectrophotométrie. Cependant, un balayage spectral sur UV-Visible entre 200 et 500 nm est effectué sur les différents prélèvements aux cours du temps figure (V.16).

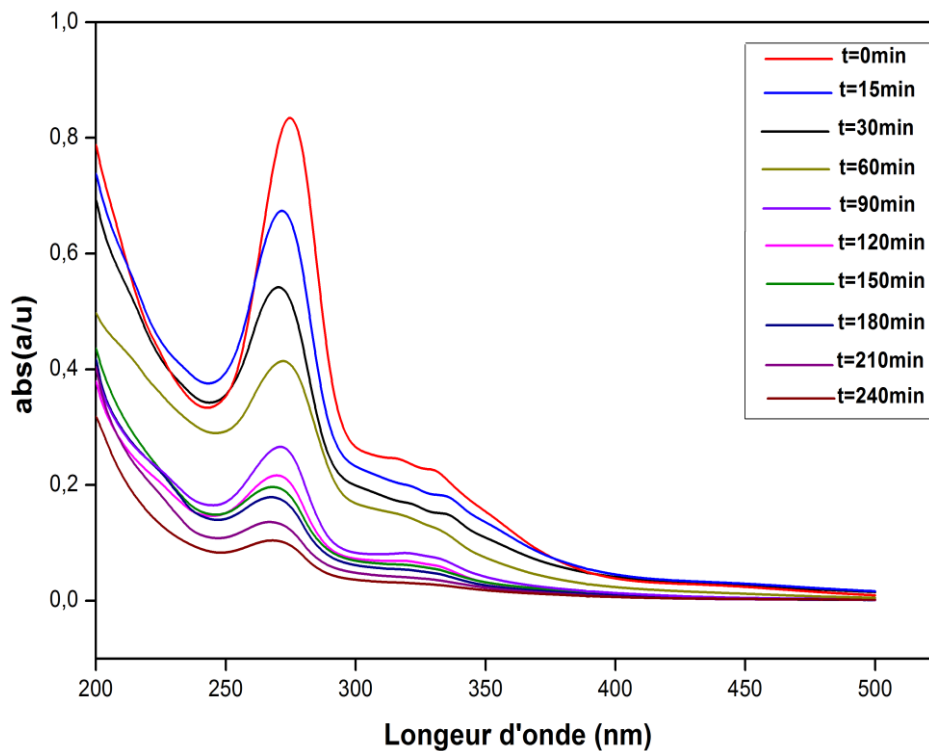


Figure V.16 : Evolution spectrale de la dégradation du ciprofloxacine aux cours du traitement dans les conditions optimales.

pH= 3; $[K_2S_2O_8]=6$ mmol/L; $[FeSO_4]=0,024$ g/L; $[CIP]=50$ mg/L; $T=50$ °C.

L'analyse spectrale a montré que l'absorption maximale diminue en fonction du temps de traitement. La disparition totale du pic d'absorption est examinée, après 240 min de traitement. Cette disparition peut être attribuée à la dégradation totale de ciprofloxacine figure (V.15). La pertinence du traitement par procédé Fenton est confirmée.

V.2.4 Caractérisation de ciprofloxacine (liquide) par spectroscopie infrarouge

Une analyse par spectroscopie infrarouge est effectuée sur la solution de ciprofloxacine avant et après traitement par le procédé Fenton, dans les conditions optimales. Afin d'identifier les différents groupements fonctionnels qui sont présent en solution.

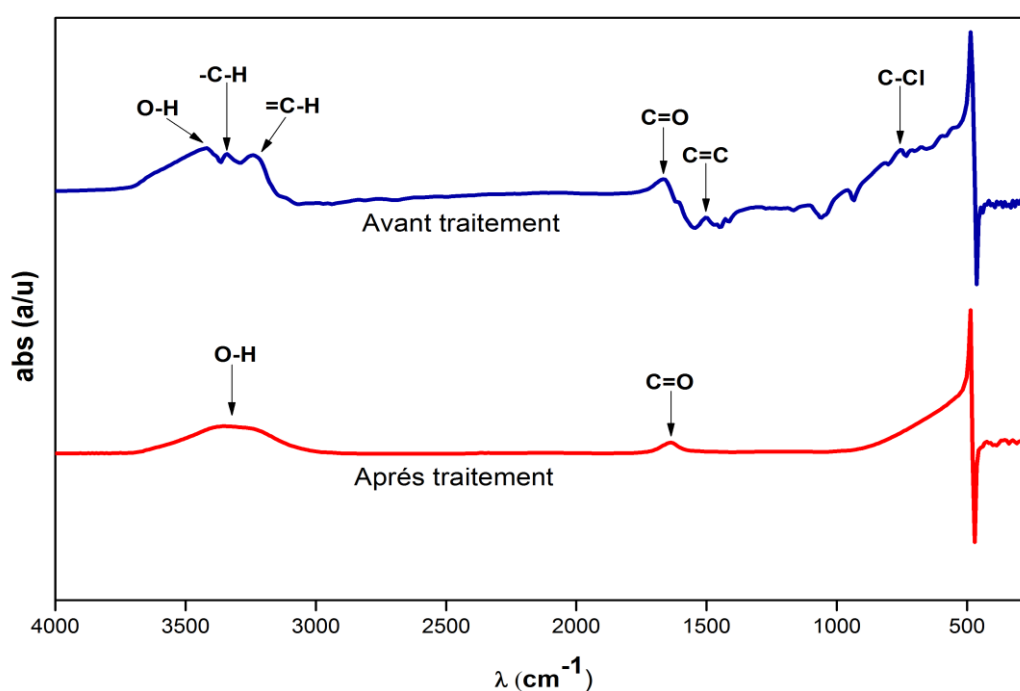


Figure V.17 : Spectre infrarouge de la solution de ciprofloxacine avant et après traitement.

La figure (V.17) montre que la solution ciprofloxacine présente plusieurs groupements fonctionnels, avant traitement à savoir :-C-H ;=C-H ; O-H ; C=C ; C=O ; C-Cl. Cependant, seulement deux groupements sont observés sur le spectre d'absorption, après 240 min de traitement. Ces groupements sont O-H et C=O qui s'absorbe à 3500 cm^{-1} et 1600 cm^{-1} respectivement. Ce résultat confirme que la solution de ciprofloxacine est totalement dégradée lors du traitement par procédé Fenton en produits finaux de la dégradation qui sont H_2O et CO_2 .

La pertinence du traitement de ciprofloxacine par procédé Fenton est montrée, pour une éventuelle application ultérieure à un effluent chargé en médicaments, un mélange de médicaments est considéré dans cette étude.

V.2.5 Cinétique de dégradation du mélange de médicaments par procédé Fenton

Un mélange de médicaments composé d'antibiotique, d'anti-inflammatoire et d'hormone A été traité par procédé Fenton dans les mêmes conditions optimales utilisées précédemment. La cinétique de dégradation du mélange en fonction de temps est illustrée dans la figure (V.18).

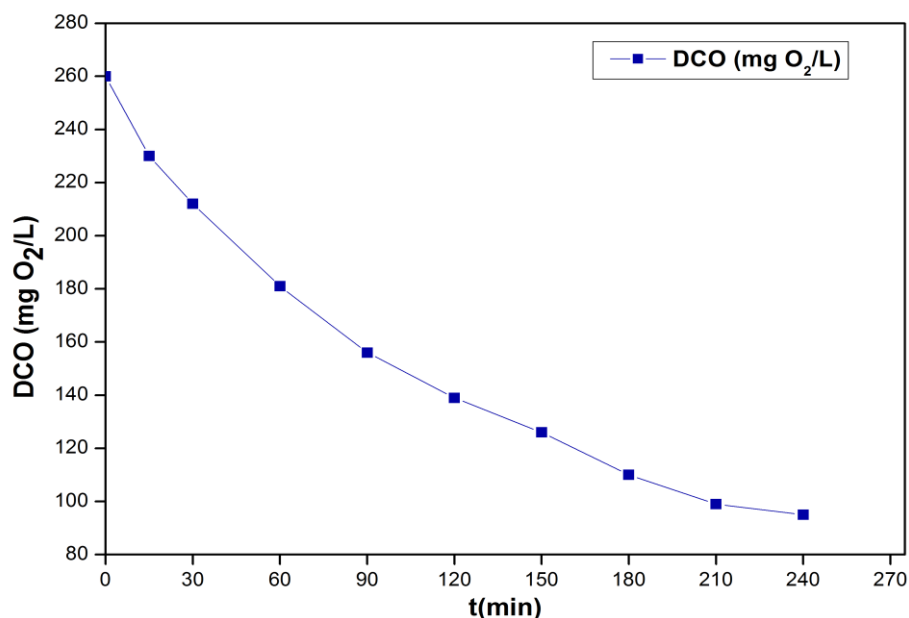


Figure V.18: Cinétique d'oxydation du mélange de médicaments en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton

pH=3 ; [K₂S₂O₈]=6 mmol/L ; [FeSO₄]=0,024 g/L ; [CIP]=50 mg/L ; T=50 °C.

Une diminution significative de la DCO au cours du temps de traitement est examinée. Sachant qu'un abattement en DCO de 63,07 % a été montré, après 240 min de traitement. À l'issue de ce résultat, le procédé Fenton est efficace pour la dégradation des effluents pharmaceutiques.

V.3 Effet des différents procédés sur la dégradation de ciprofloxacine sous micro-onde

Pour étudier l'efficacité du procédé Fenton sous radiations de micro-onde, les mêmes conditions opératoires que celles de la partie V.2 sont utilisées, afin d'évaluer l'apport réel de chaque procédé par rapport au procédé Fenton assisté aux micro-ondes dans l'élimination de CIP.

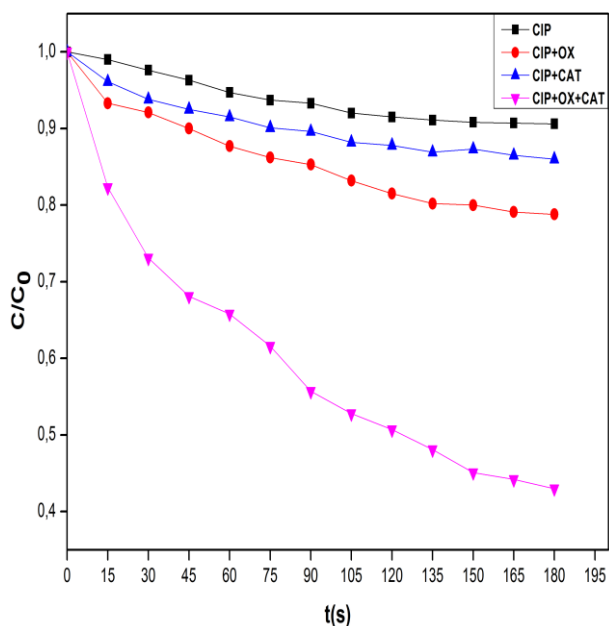


Figure V.19 : Evolution au cours du temps de la concentration en CIP pour les différents procédés utilisés.

pH= 3 ; $[K_2S_2O_8]= 4$ mmol/L;
 $[FeSO_4]= 0,024$ g/L; $[CIP]_0= 150$ mg/L.

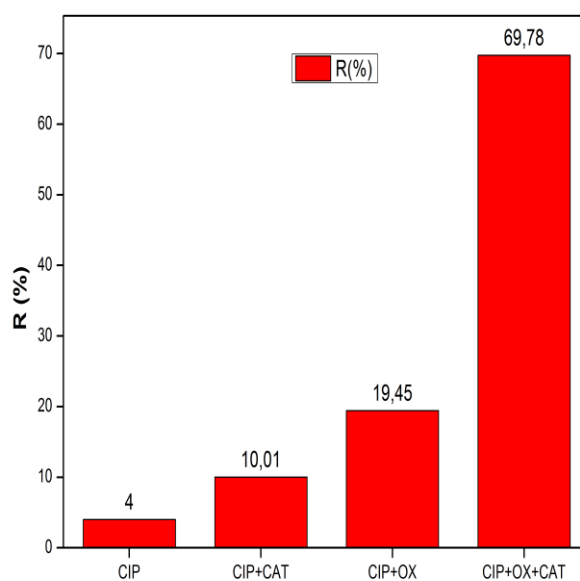


Figure V.20: Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde.

La figure (V.19) montre que la ciprofloxacine est dégradée avec un taux d'élimination de 69,78 % en présence d'oxydant, de catalyseur et sous radiation de micro-onde de puissance 450 W pendant 3 min de traitement. En effet, un rendement d'élimination de (4 ; 10,01 ; 19,45 %) est obtenu lorsque la solution est traitée en absence de l'oxydant et du catalyseur, en présence du catalyseur et en présence de l'oxydant respectivement, durant 3 min. Ainsi l'efficacité du procédé Fenton assisté par micro-onde est confirmée.

V.3.1 Etude de l'effet des paramètres sur la cinétique d'oxydation de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde

L'effet de chauffage par micro-onde (MO) sur la cinétique de dégradation de l'antibiotique (CIP) a été étudié. Cependant, les ondes magnétiques provoquent une vibration des molécules qui conduit le chauffage de la solution à traiter. Les paramètres étudiés sont : le pH, la concentration en $K_2S_2O_8$, la concentration du catalyseur ($FeSO_4$) et la puissance (P) de chauffe.

V.3.1.1 Effet du pH de la solution

Dans tous les procédés d'oxydations avancés, le pH de milieu réactionnel est un facteur important pour l'oxydation des composés organiques [148] et devient plus crucial dans la réaction de Fenton [149]. Pour suivre la cinétique de dégradation du ciprofloxacine, des expériences ont été réalisées avec des différentes valeurs de pH 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 ; 11 dans les conditions suivantes : la concentration en oxydant $K_2S_2O_8$ 4 mmol/L, la quantité de catalyseur ($FeSO_4$) 0,024 g/L et la puissance du MO 450 W.

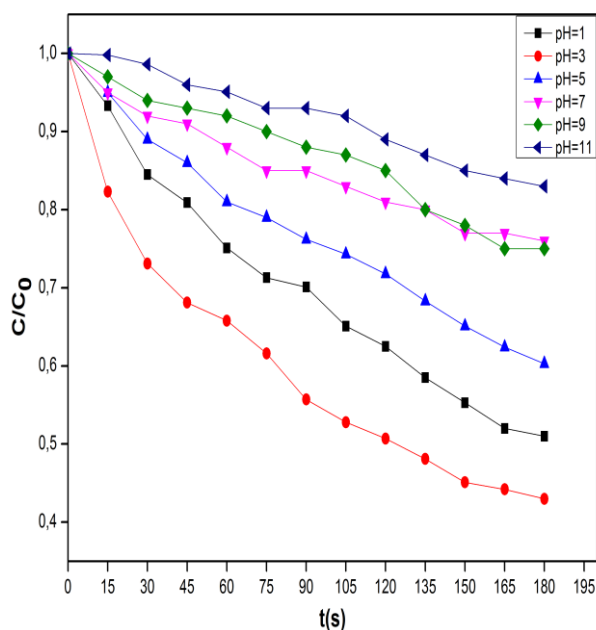


Figure V.21: Effet du pH sur la dégradation du ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde
 pH = 1 ; 3 ; 5 ; 7 ; 9 et 11 ;
 $[CIP]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $[K_2S_2O_8] = 4 \text{ mmol/L}$;
 $[FeSO_4] = 0,024 \text{ g/L}$; $P = 450 \text{ W}$.

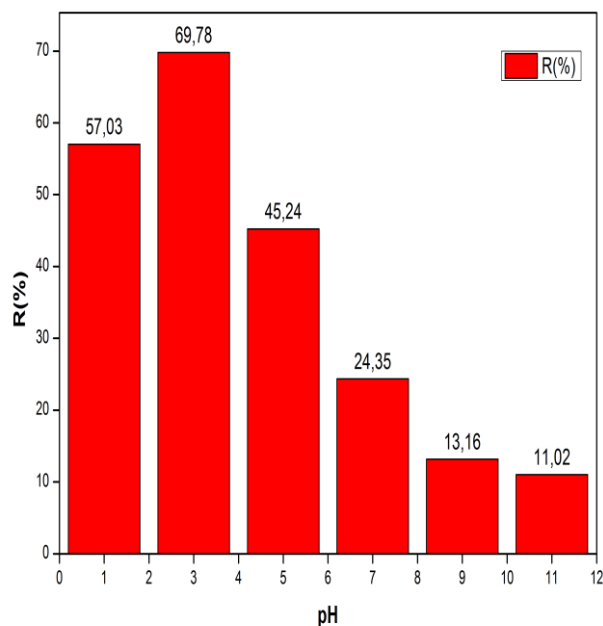


Figure V.22 : Rendement d'élimination du ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différents pH = 3 ;
 $[CIP]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $[K_2S_2O_8] = 4 \text{ mmol/L}$;
 $[FeSO_4] = 0,024 \text{ g/L}$; $P = 450 \text{ W}$; $t = 3 \text{ min}$.

Une dégradation significative de ciprofloxacine à pH 3, avec un rendement d'élimination de 69,78 % est constatée, après 3 min d'irradiation figure (V.21). Ces résultats sont en d'accord avec ceux trouvés par *Homem et al*, lors de l'étude de la dégradation du SMX à pH 3.5 par le système homogène Fenton assisté par MO. Ces auteurs ont montré que la disparition totale d'amoxicilline est examinée, après 5 min de traitement. Pour un pH de 5 ; 7 ; 9 ; 11 le taux d'oxydation est passé de (45,24 à 24,35 puis 13,16 jusqu'à 11,02 %) respectivement, ce qui signifie que l'augmentation du pH conduit à l'élévation du pouvoir inhibiteur des radicaux persulfates $SO_4^{\cdot-}$, provoquant ainsi une diminution de la vitesse d'oxydation des composés organiques. Le chauffage par MO augmente la vitesse de certaines réactions chimiques de 10 à 1000 [150], cependant cet effet n'est pas examiné pour les trois valeurs de pH 7 ; 9 ; 11.

V. 3.1.2 Effet de la concentration en oxydant ($K_2S_2O_8$)

Une solution de concentration en CIP 150 mg/L est traitée par le procédé Fenton assisté par MO à différentes concentrations en oxydant ($K_2S_2O_8$) 1 ; 2 ; 4 ; 6 et 8 mmol/L et une concentration de catalyseur ($FeSO_4$) 0,024 g/L. Le pH du milieu réactionnel est ajusté à 3 après son optimisation dans l'expérience précédente. L'irradiation des solutions à traiter par MO est effectuée avec une puissance de 450 W et pendant 3 min. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure (V.23).

Un meilleur rendement d'élimination de ciprofloxacine est enregistré, soit 81,19 % pour une concentration en $K_2S_2O_8$ de 4 mmol/L, après 3 min de traitement figure (V.24). Cette valeur est choisie, comme une concentration optimale pour la suite de notre étude.

Une diminution du rendement d'élimination en CIP de 74,53 et 59,11 % est notée, pour les concentrations en oxydant de 6 et 8 mmol/L, respectivement. Cette diminution est due probablement à l'effet négatif de l'augmentation de la concentration en oxydant qui conduit les radicaux persulfates à la réaction avec l'oxydant $K_2S_2O_8$ et non pas avec les composés organiques. Par contre, un très faible rendement d'élimination du ciprofloxacine 24,4 % est estimé à une concentration de 1 mmol/L.

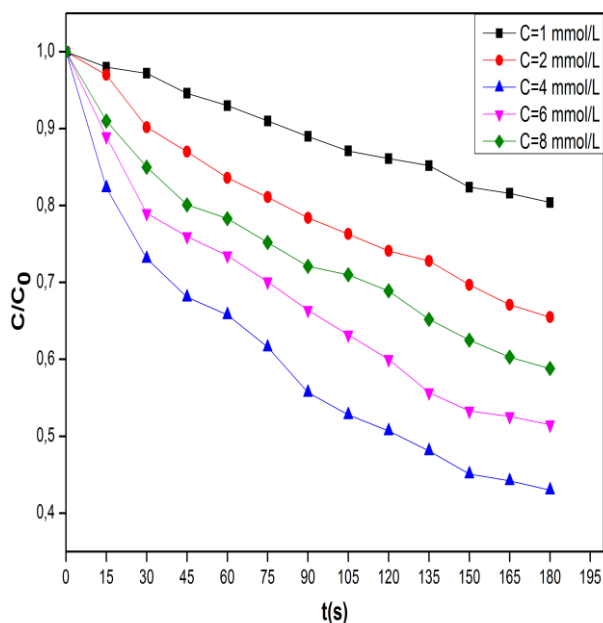


Figure V.23: Effet du $[K_2S_2O_8]$ sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde
 $[K_2S_2O_8] = 1 ; 2 ; 4 ; 6 ; 8 \text{ mmol/L}$;
 $[CIP]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $pH = 3$;
 $[FeSO_4] = 0,024 \text{ g/L}$; $P = 450 \text{ W}$.

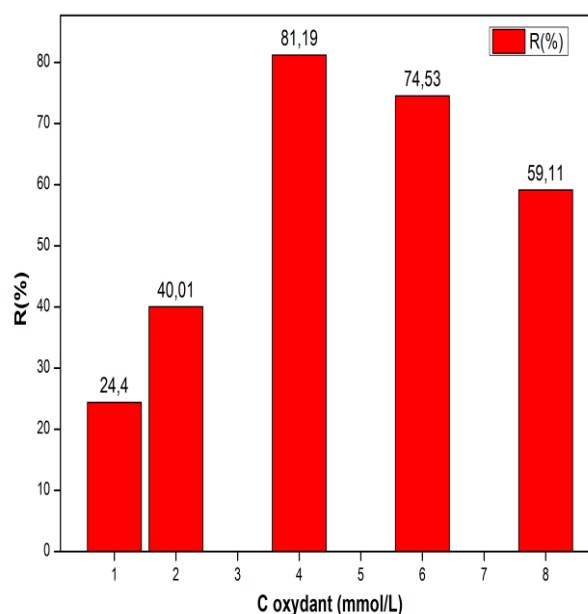


Figure V.24 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes concentrations en oxydant
 $[CIP]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $pH = 3$;
 $[FeSO_4] = 0,024 \text{ g/L}$; $P = 450 \text{ W}$; $t = 3 \text{ min}$

V.3.1.3 Effet de la concentration en catalyseur $[FeSO_4]$

L'étude de l'effet de la concentration en catalyseur $FeSO_4$ sur la cinétique de dégradation du ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde est examinée. Dans les conditions opératoires suivante : puissance d'irradiation 450 W, concentration en CIP 150 mg/L, quantité de catalyseur varie de 0,006 ; 0,015 ; 0,024 ; 0,033 ; 0,042 g/L et une concentration optimale en oxydant $K_2S_2O_8$ de 4 mmol/L.

Un taux d'élimination en CIP de 84,99 % est estimé, pour la dose optimale en $FeSO_4$ de 0,033 g/L, après 3 min de traitement, figure (V.25). Cependant, seulement une élimination de 42,84 % est obtenue avec une dose en catalyseur 0,006 g/L. *Homem et al*, ont montré que l'augmentation des ions ferreux avec l'application d'un champ électrique influencent considérablement le mécanisme d'irradiation par MO, en favorisant la collision entre les molécules, et les ions métalliques. Cela conduit à l'augmentation de production des radicaux libres, qui favorise une polarisation rapide de la molécule du polluant.

Cependant, en présence d'un excès de catalyseur, une inhibition de production des radicaux libres avec le système Fenton selon la réaction (V.1), et Fe^{3+} générés peuvent précipiter sous forme de complexe $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [151].

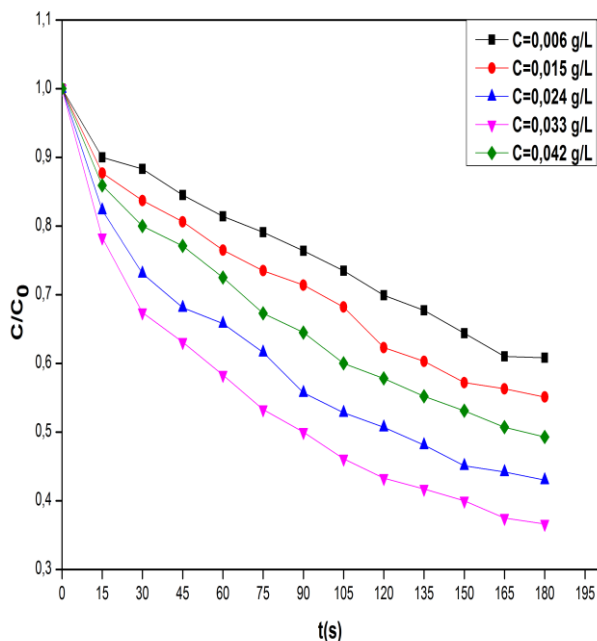


Figure V.25: Effet de la concentration en catalyseur $[\text{FeSO}_4]$ sur la dégradation de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté par micro-onde

$[\text{FeSO}_4] = 0,006 ; 0,015 ; 0,024 ; 0,033 ; 0,042 \text{ g/L}$; $[\text{CIP}]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \text{ mmol/L}$; $P = 450 \text{ W}$.

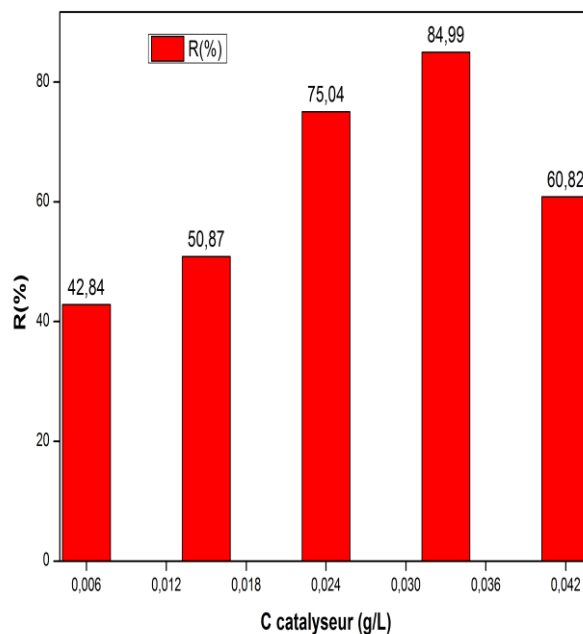


Figure V.26 : Rendement d'élimination de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes concentrations en catalyseur

$[\text{CIP}]_0 = 150 \text{ mg/L}$; $\text{pH} = 3$; $[\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8] = 4 \text{ mmol/L}$; $P = 450 \text{ W}$; $t = 3 \text{ min}$

V.3.1.4 Effet de la concentration initiale en ciprofloxacine

Une fois, la concentration en sulfate de fer est déterminée (0,033 g/L), le pH est fixé à 3, et la concentration en oxydant est optimisée (4 mmol/L), il convient d'étudier l'influence de la concentration initiale en ciprofloxacine sur l'efficacité du traitement par le procédé Fenton assisté par micro-onde. Pour cela, une solution aqueuse du CIP, des concentrations respectives 50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 mg/L, ont été traitées à une puissance de chauffe de 450 W durant 3 min. L'évolution de la cinétique d'oxydation de la ciprofloxacine en fonction du temps est donnée par la figure (V.27).

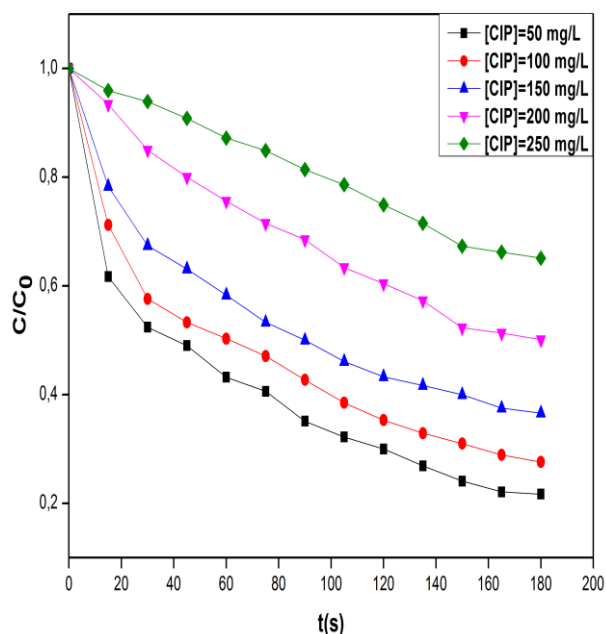


Figure V.27 : Effet de concentration initiale en CIP sur l'oxydation par procédé Fenton assisté par micro-onde
 [CIP]₀=50 ; 100 ; 150 ; 200 et 250 mg/L,
 pH=3 ; [K₂S₂O₈]=4 mmol/L ;
 [FeSO₄]=0,033g/L; P=450 W.

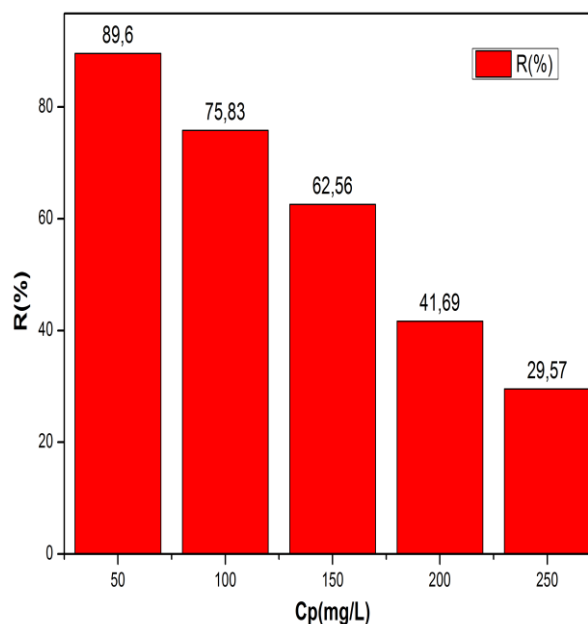


Figure V.28 : Rendement d'élimination par procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes concentration initiale en CIP.
 pH= 3 ; [K₂S₂O₈]= 4 mmol/L ;
 [FeSO₄]= 0,033 g/L; P= 450 W; t=3 min.

Les résultats rapportés sur la figure (V.27) montrent que la cinétique de la réaction Fenton assistée par micro-onde est inversement proportionnelle à la concentration de polluant. En effet, l'augmentation de la concentration du ciprofloxacine réduit l'efficacité de ce procédé, d'où la meilleure performance est obtenue à 50 mg/L avec un rendement d'élimination enregistré à 89,6 %. En revanche lorsque la concentration en CIP passe de 100 à 250 mg/L, le taux d'oxydation diminue de 75,83 jusqu'à 29,57 %, cela peut s'expliquer par le fait que les sous-produits rentrent en compétition avec la CIP, ce qui entraîne un manque des radicaux libre (SO₄^{•-}) dans la solution provoquant ainsi, une faible dégradation des composés organiques.

V.3.1.5 Effet de puissance de chauffage par MO

La puissance de micro-onde est considérée comme le facteur le plus important dans le procédé Fenton assisté par MO, puisque la température de la solution est liée directement à la puissance de chauffe. La cinétique de dégradation de CIP est effectuée dans les conditions considérées : concentration en CIP 50 mg/L, puissance de chauffage 150 ; 300 ; 450 ; 650 W,

pH 3, concentration en oxydant ($K_2S_2O_8$) 4 mmol/L, et la concentration en catalyseur ($FeSO_4$) 0,033 g /L.

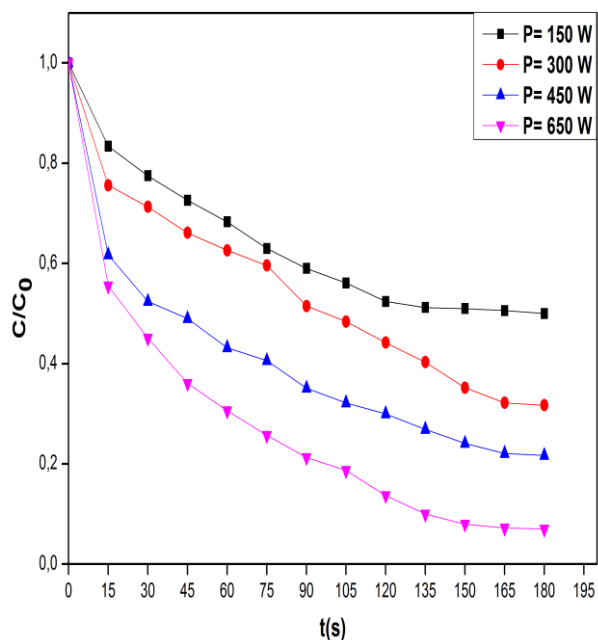


Figure V.29 : Effet de la puissance de chauffe sur l'oxydation de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde
 P= 150; 300 ; 450 ; 650 W ; pH=3;
 $[K_2S_2O_8]=4$ mmol/L;
 $[FeSO_4]=0,033$ g/L; [CIP]=50 mg/L.

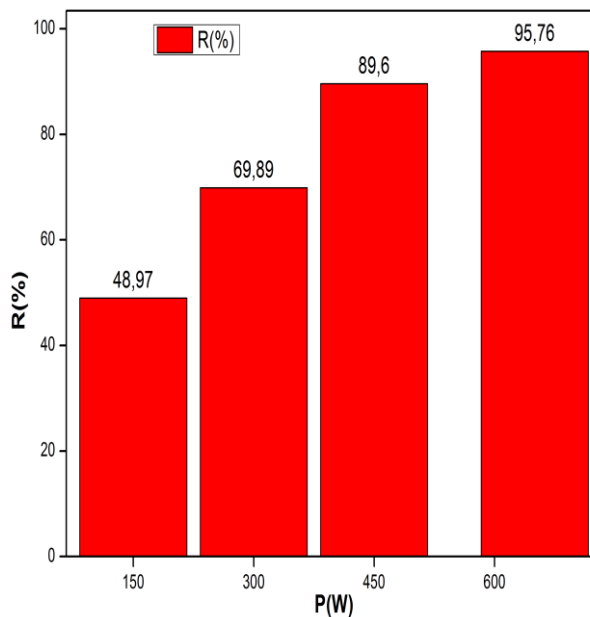


Figure V.30 : Rendement d'élimination en ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde à différentes puissances de chauffe.
 pH= 3; $[K_2S_2O_8]= 4$ mmol/L;
 $[FeSO_4]= 0,033$ g/L; [CIP]= 50 mg/L;
 t=3 min.

La figure (V.29) montre une élévation d'efficacité d'oxydation du ciprofloxacine par l'augmentation de puissance du MO. En effet, une augmentation du rendement d'élimination de 48,97 à 95,76 % est obtenue, pour une puissance allant de 150 à 650W, respectivement, pendant 3 min de traitement sous micro-onde. Ce résultat est dû probablement à la décomposition de l'oxydant $K_2S_2O_8$ pour la production maximale des radicaux libres selon l'équation ci-dessous [152].



En présence de catalyseur, les radicaux libres attaquent progressivement les molécules de polluant par la réaction de Fenton [153], suggèrent qu'un effet non thermique responsable d'amélioration du taux d'oxydation sous irradiation de micro-onde et que la génération des radicaux libres se fait par l'excitation de la molécule ($K_2S_2O_8$) à des niveaux d'énergie de vibration et de rotation élevés. Cependant, lorsque la puissance de MO est trop élevée

l'oxydant peut absorber une énergie suffisante pour subir une décomposition au lieu de former des radicaux [154 ,155].

En outre, l'irradiation par MO modifie les paramètres thermodynamiques du système de réaction si le micro-onde s'induit une augmentation des vibrations moléculaires, il est prévu que le facteur pré-exponentiel de l'équation d'Arrhenius aura affectée positivement, ce qui conduit à une augmentation de la vitesse de la réaction chimique [156]. Puis la dégradation de CIP.

V.3.2 Cinétique de dégradation de l'antibiotique ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté sous micro-onde

La cinétique de dégradation du ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde est examinée dans les conditions optimales suivantes : concentration en CIP de 50 mg/L, concentration en oxydant ($K_2S_2O_8$) de 4 mmol/L, concentrations en catalyseur ($FeSO_4$) à 0,033 g/L, pH 3, puissance d'irradiation de 650 W, temps de traitement 3 min. L'évolution de la concentration résiduelle en ciprofloxacine en fonction du temps est suivie par UV-Visible figure (V.31).

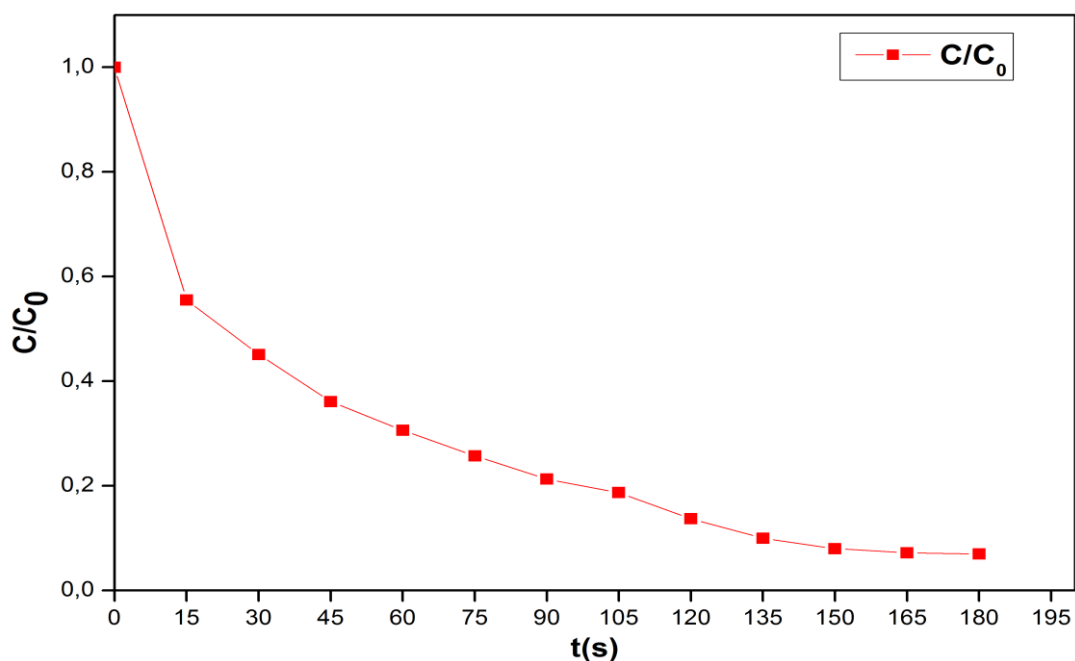


Figure V.31 : Cinétique de dégradation de ciprofloxacine par le procédé Fenton assisté par micro-onde dans les conditions optimales
pH= 3; [$K_2S_2O_8$]=4 mmol/L; [$FeSO_4$]=0,033 g/L; [CIP]=50 mg/L; P=650 W.

La figure (V.32) montre une diminution exponentielle de la concentration en CIP dans des conditions optimales. En effet, une dégradation quasi totale de l'antibiotique CIP est examinée, avec un rendement d'élimination de 95,76 %, après 3 min de traitement par procédé Fenton assisté sous l'irradiation de micro-onde. Ainsi, une décoloration de la solution d'antibiotique CIP est confirmée par la figure (V.32).

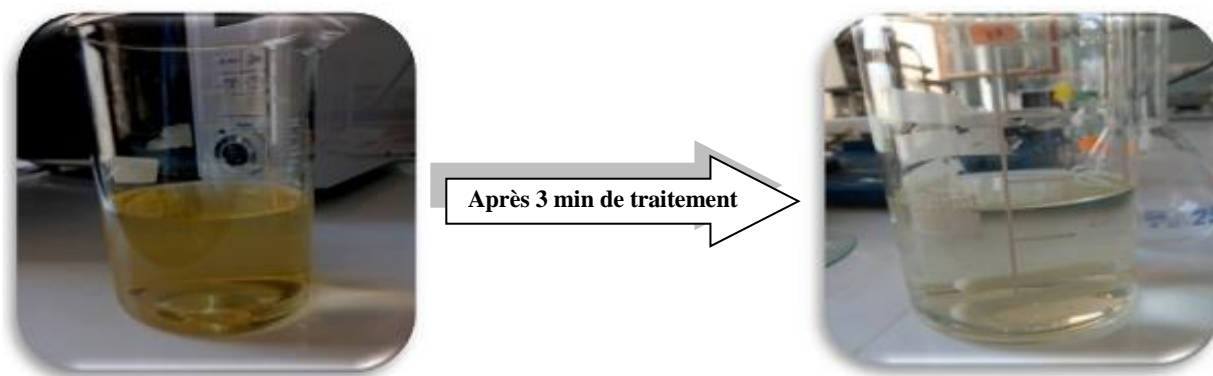


Figure V.32 : Décoloration de la solution médicamenteuse traitée.

V.3.3 Evolution spectrale d'antibiotique (CIP)

La dégradation de ciprofloxacine est suivie au cours de temps par le procédé Fenton assisté par micro-onde. Cependant, un balayage spectral sur UV-Visible entre 200 et 500 nm est effectué sur les différents prélèvements aux cours du temps figure (V.33).

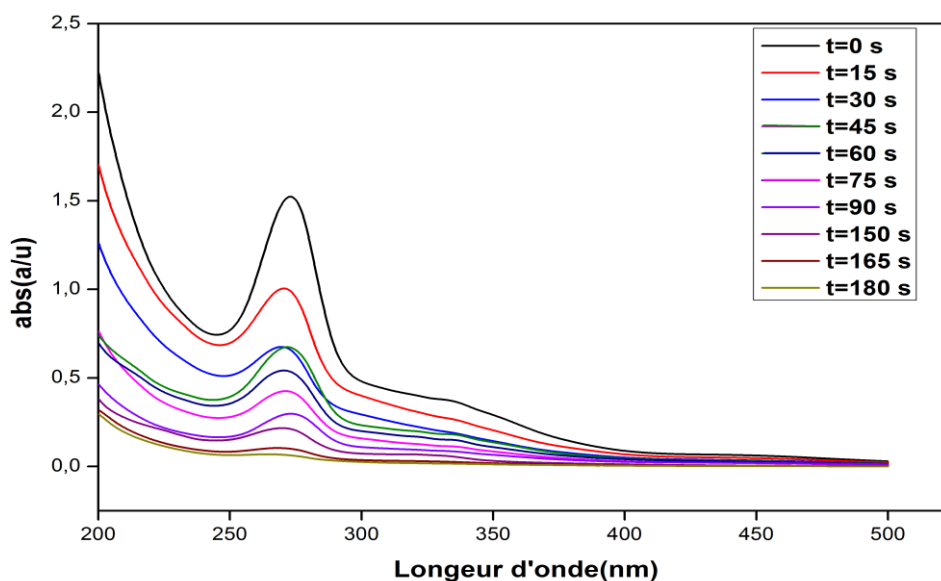


Figure V.33 : Evolution spectrale de la dégradation du ciprofloxacine aux cours du traitement par procédé Fenton assisté par micro-onde dans les conditions optimales pH=3; $[K_2S_2O_8]=4$ mmol/L; $[FeSO_4]=0,033$ g/L; $[CIP]=50$ mg/L; P=650 W.

L'analyse spectrale réalisée sur les différents prélèvements a montré que la longueur d'onde maximale d'absorption diminue en fonction du temps de traitement sous micro-onde. L'élimination totale du pic d'absorption est obtenue, après 3 min de traitement. L'efficacité du traitement par procédé Fenton assisté sous l'irradiation du micro-onde est montrée.

La pertinence du traitement de ciprofloxacine par procédé Fenton assisté sous micro-onde est confirmée, pour une éventuelle application ultérieure à un effluent réel médicamenteux, un mélange de médicaments est étudié.

V.3.4 Cinétique de dégradation du mélange de médicaments par procédé Fenton assisté sous micro-onde

Un mélange de médicaments composé d'antibiotique, d'anti-inflammatoire et d'hormone est traité par procédé Fenton assisté sous l'irradiation de micro-onde dans les mêmes conditions optimales employée précédemment. La cinétique de dégradation du mélange en fonction de temps est illustrée dans la figure (V.34).

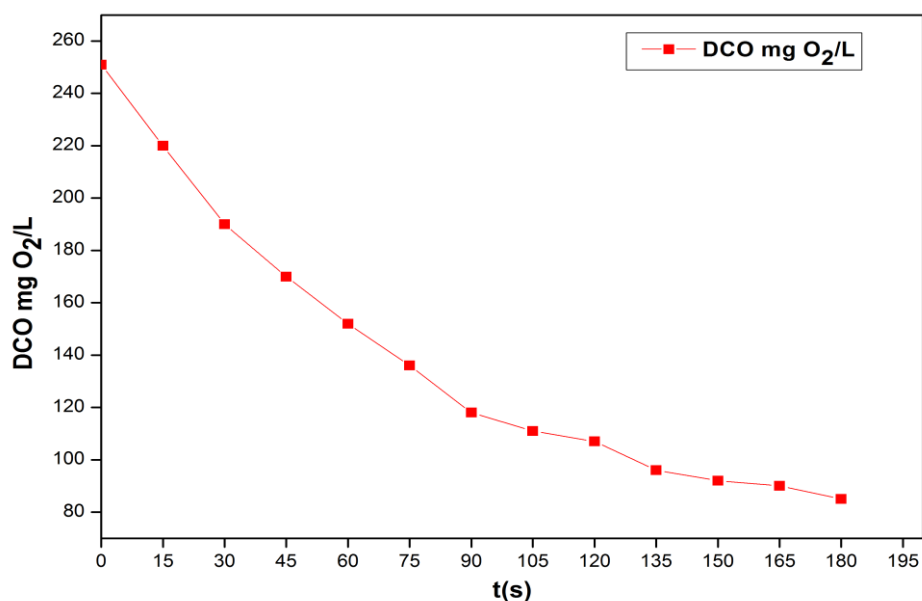


Figure V.34: Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement par le procédé Fenton assisté sous micro-onde dans les conditions optimales.

pH= 3; [K₂S₂O₈]=4 mmol/L; [FeSO₄]=0,033g/L; [CIP]= 50 mg/L; P=650 W.

Une diminution significative de la DCO au cours du temps de traitement est examinée. Sachant qu'un abattement en DCO de 66,13 % est obtenu, sous une puissance de chauffe de

650 W, après 3 min de traitement. À l'issue de ce résultat, on peut dire que le procédé Fenton assisté par micro-onde est efficace pour la dégradation du mélange étudié.

V.3.5 Estimation du rapport de biodégradabilité (DBO₅/DCO)

L'estimation du rapport DBO₅/DCO au cours de dégradation de la solution ciprofloxacine par le procédé Fenton et par le PF assisté par micro-onde est très importante afin d'évaluer l'intérêt du traitement par ces deux procédés. Il est nécessaire de rappeler que ce rapport est utilisé par divers auteurs pour mesurer la biodégradabilité des effluents aqueux. Pour un rapport DBO₅/DCO supérieur à 0,4, la solution est considérée comme facilement biodégradable, par contre pour un rapport inférieur à 0,2 la solution est considérée non biodégradable. Les résultats des rapports DBO₅/DCO du ciprofloxacine avant et après traitement sont portés sur les tableaux (V.2) et (V. 3).

V.3.5.1 Estimation du rapport de la biodégradabilité par le procédé Fenton

Les essais de biodégradabilité ont été réalisés sur la solution de ciprofloxacine par procédé Fenton dans les conditions optimales : pH=3, concentration en oxydant (K₂S₂O₈) 6 mmol/L ; concentration en oxydant (FeSO₄) 0,024 g/L ; concentration en CIP 50 mg/L ; température 50 °C. La valeur de la DBO₅, augmente de 9,1 mgO₂/L initialement à 35 mgO₂/L après traitement, menant ainsi à l'augmentation du rapport DBO₅/DCO de 0,10 initialement à 0,79 après traitement. À l'issue de ce résultat, la solution de l'antibiotique CIP est biodégradable après 240 min de traitement. L'efficacité de traitement par procédé Fenton est confirmée.

Tableau V.2:DCO, DBO₅et le rapport DBO₅/DCO de ciprofloxacine, avant et après traitement par le procédé Fenton.

Avant traitement	DCO ₀ (mgO ₂ /L)	145
	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	9,1
	DBO₅/DCO₀	0,10
Après traitement	DCO _f (mgO ₂ /L)	30
	DBO ₅ (mgO ₂ /L)	35
	DBO₅/DCO_f	0,79

V.3.5.2 Estimation du rapport de la biodégradabilité par le procédé Fenton assisté par micro-onde

Des essais de biodégradabilité ont été réalisés aussi par le procédé Fenton assisté par micro-onde pour la solution de ciprofloxacine dans les conditions optimales à savoir : pH=3, $[K_2S_2O_8]=4$ mmol/L, $[FeSO_4]=0,033$ g/L, $[CIP]=50$ mg/L, P=650 W. Les résultats regroupés dans le tableau (V. 3) montrent que la valeur de la DBO₅, augmente de 9,56 mgO₂/L à 38 mgO₂/L, par conséquent l'augmentation du rapport DBO₅/DCO de 0,10 avant traitement à 0,98 après 3 minutes de traitement. Ce qui signifie respectivement que le rapport DBO₅/DCO obtenue avant traitement est inférieur à 0,2 donc la solution est non biodégradable, mais après traitement la solution est devenue biodégradable, et ça revient au rapport DBO₅/DCO qui a donné une valeur supérieure à 0,4. Ces résultats nous confirment l'efficacité du traitement par le procédé Fenton assisté par micro-onde.

Tableau V.3: DCO, DBO₅ et le rapport DBO₅/DCO de ciprofloxacine, avant et après traitement par le procédé Fenton assisté par micro-onde.

Avant traitement	DCO ₀	140
	DBO ₅	9,56
	DBO₅/DCO₀	0,10
Après traitement	DCO _f	27
	DBO ₅	38
	DBO₅/DCO_f	0,98

V.4 Etude comparative des deux procédés considérés

Afin d'évaluer le processus le plus adapté à la dégradation du ciprofloxacine, une étude comparative des résultats obtenus lors de la dégradation de CIP par procédé Fenton, et par procédé Fenton assisté par micro-onde, est faite dans les conditions opératoires optimales.

L'analyse spectrale a montré une disparition totale du pic d'absorption après 240 min de traitement à température 50 °C, et 3 min de traitement à une puissance de chauffe de 650 W, par procédé Fenton, et par procédé Fenton assisté sous micro-onde, respectivement.

Un rendement d'élimination de 91,51 % et 95,76 % est observé, après 240 min de traitement à température 50 °C par procédé Fenton, et 3 min le traitement à une puissance de chauffe de 650 W, par procédé Fenton assisté par micro-onde, respectivement.

Pour une éventuelle application ultérieure à un effluent réel médicamenteux, un mélange de médicaments est étudié. D'où un abattement en DCO de 63,07 %, et 66,13 % est montré, après 240 min de traitement à température 50 °C par procédé Fenton, et 3 min le traitement à une puissance de chauffe de 650 W, par procédé Fenton assisté par micro-onde, respectivement.

La comparaison réalisée entre les deux procédés étudiés a permis de confirmer que le procédé Fenton assisté aux radiations de micro-onde, est le meilleur et plus efficace du point de vue temps de traitement. Sachant que presque le même rendement d'élimination est obtenu en 240 min de traitement par procédé Fenton, et 3 min de traitement par procédé Fenton assisté aux radiations de micro-onde.



Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail, réalisé au cours de cette étude, contribue à prendre en charge la problématique de contamination environnementale par les polluants pharmaceutiques, qui demeure d'actualité aussi bien au niveau national qu'international. Dans ce contexte, deux procédés ont été utilisés dans cette étude, procédé Fenton et procédé Fenton assisté par micro-onde, pour la dégradation d'antibiotique (ciprofloxacine) et un mélange de médicament en vue de l'application ultérieure pour un effluent pharmaceutique. L'objectif de cette étude est d'évaluer le processus le plus adapté pour la dégradation de ciprofloxacine et le mélange de médicaments.

Ces deux procédés font intervenir un certain nombre de paramètres expérimentaux dont l'optimisation régit l'efficacité de l'oxydation. Parmi ces paramètres, on distingue: le pH de la solution, la concentration en oxydant, la dose en catalyseur, la concentration en polluant, la température et la puissance du micro-onde.

Dans les conditions optimales : la concentration en CIP de 50 mg/L, concentration en oxydant $K_2S_2O_8$ de 6 mmol/L, une température de 50 °C, une concentration en $FeSO_4$ de 0,024 g/L et un pH 3. Le traitement par procédé Fenton a montré après 240 min de traitement :

- Par analyse spectrale, une disparition totale du pic d'absorption de l'antibiotique CIP,
- Un rendement d'élimination de 91,51 %.
- Un abattement en DCO de 63,07 % du mélange de médicament.

Dans les conditions optimales: concentration en CIP de 50 mg/L, concentration en oxydant ($K_2S_2O_8$) de 4 mmol/L, une concentration en catalyseur à 0,033 g/L, un pH 3, une puissance du MO de 650 W, un temps de traitement 3 min, le traitement par procédé Fenton assisté par micro-onde a montré :

- Par analyse spectrale, une disparition totale du pic d'absorption de l'antibiotique CIP.
- Un rendement d'élimination de 95,76 %.
- Un abattement en DCO de 66,13 % du mélange de médicament.

L'essai de biodégradabilité réalisé sur l'antibiotique CIP a révélé que les produits de dégradation sont biodégradables. Sachant qu'un rapport de DBO_5/DCO est passé de 0,1 pour la solution de ciprofloxacine non traitée à 0,79 et 0,98 pour la solution traitée par le procédé Fenton et le procédé assisté par MO après 240 min et 3 min de traitement respectivement.

Une étude comparative a été effectuée entre les deux procédés étudiés, et qui nous a confirmé que le procédé Fenton assisté aux radiations micro-onde est le meilleur et plus efficace du point de vue temps de traitement et taux d'abattement.

Références bibliographiques

- [1] ONU, « L'Eau dans un monde qui change », 3^e Rapport mondial des Nations Unies sur la mise en valeur des ressources en eau SC-2010/WWAP/04/FR, 2010.
- [2] MAHLAMBI M.M., C. J. NGILA C.J., MAMBA B.B. 2015. Recent Developments in Environmental Photocatalytic Degradation of Organic Pollutants: The Case of Titanium Dioxide Nanoparticles-A Review. *Journal of Nanomaterials*, 1-29.
- [3] HOMEM V., SANTOS L.2011. Degradation and removal methods of antibiotics from aqueous matrices– A review. *Environ. Manage.* 92 , 2304-2347.
- [4] SARMAH V.K. 2008.Oxidative transformations of environmental pharmaceuticals by Cl₂, ClO₂, O₃, and Fe (VI): Kinetics assessment, *Chemosphere.* 73, 1379–1386.
- [5] MOMPELAT S.B., LE BOT O. 2009. Occurrence and fate of pharmaceutical products and by-products, from resource to drinking water, *Environ. Int.* 35, 803–814.
- [6] KUMAR A., XAGORARAKI 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.
- [7] ZUCCATO E., CASTIGLIONI S., FANELLI R. 2005. Identification of the pharmaceuticals for human use contaminating the Italian aquatic environment. *Journal of Hazardous Materials*, 122, 205-209.
- [8] MUNA SHUEAI ABDULLAH yahya. 2016 Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le Procédé électrochimique d'oxydation avancé "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones. *Chimie : Université Mohammed V Faculté des Science.*
- [9] 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.
- [10] BLONDEL Bérénice. 2013. Résidus médicamenteux dans les eaux : états des lieux, risques sanitaires et solutions d'avenir. *Pharmacie : université de Nantes.*
- [11] LEEM L. entreprises du médicament en France. 02/07/2018 .<https://www.leem.org/publication/bilan-economique-des-entreprises-du-medicament-edition-2018-frenchpharmaceutical/>.
- [12] Rapport annuel 2020, déposé au près de COSOB (Commission d'Organisation et de Surveillance des Opérations de Bourse) et SGVB (Société de Gestion des Valeurs Boursières), Biopharm 2021. www.biopharmdz.com.
- [13] Coutinet N. Abecassis Ph. Marché mondial du médicament : une forte dichotomie Nord/Sud.01/04/2019.<https://www.aren24.news/2019/04/01/marche-mondial-dumedicament-une-forte-dichotomie-nord-sud/3/>.
- [14] IQVIA Prognosis 2020-2024

Références bibliographiques

- [15] VAN BOECKEL T.P BROWER C, GILBERT M, GRENFELL B.T, LEVIN S.A, ROBINSON T.P et al. 2015. Global trends in antimicrobial use in food animals. 112, 5649-5654.
- [16] AMOKRANEI. 30/06/2019. Le marché du médicament algérien pèse 3 milliards de dollars. LIBERTE. <https://www.liberte-algerie.com/>
- [17] OUARDIA djelouat, CHERIF lahlou « Le marché du médicament en Algérie » université d'oran, mohamed ben ahmed 2 Algérie.
- [18] Conseil de la concurrence « étude sectorielle sur la concurrentiabilité du marché des médicaments à usage humain en Algérie » www.conseil-concurrence.dz
- [19] PHARMACOMEDICALE. Anesthésiques généraux et médicaments utilisés en anesthésie : les points essentiels. 27/05/2019. < <https://pharmacomedicale.org>>.
- [20] 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. Sciences et Techniques de l'Environnement: Université Paris-est.
- [21] HAGUENOER. J.M. 2010. Les résidus de médicaments présentent-ils un risque pour la santé publique. Santé Publique, 22, 325- 342.
- [22] 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. Vétérinaire : Université Paul-Sabatier de Toulouse.
- [23] 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>>.
- [24] BOUDERHEM Amel. 2011. Utilisation des souches bactériennes telluriques autochtones dans la bio détection et la bioremédiation des sols pollués par les hydrocarbures. Microbiologie Appliquée : Université Kasdi Merbah Ouargla.
- [25] ROFES Camille. 2014. Intérêts du microbiote intestinal et probiotiques. Pharmacie : Université Toulouse III Paul Sabatier.
- [26] SEDDIK KHODJA Bakhta. 2015. Elimination d'antibiotiques des eaux épurées de la STEP de Tiaret. Science de l'Environnement et Valorisation des Déchets : Université des sciences et de la technologie d'ORAN Mohamed Boudiaf.
- [27] BENMAHDI Fatiha. 2008. Étude de la rétention d'un herbicide dans un sol agricole. Chimie de l'eau, dessalement et environnement : Université du Colonel Hadj Lakhdar- Batna.

Références bibliographiques

- [28] 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). Mécanique et Conception des Systèmes : Université Djillali Liabès de Sidi Bel Abbès.
- [29] BAILLY Émilie. 2013. Étude de l'applicabilité des POCIS (Polar Organic Chemical Integrative Sampler) au dosage des résidus de médicaments dans les effluents hospitaliers. Santé publique: Université Paris-Sud.
- [30] 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. Géomatériaux :Université Paris-est.
- [31] BOXALL, A. B., BLACKWELL, P., CAVALLO, R., KAY, P., TOLLS, J.2002. The sorption of a sulphonamide antibiotic in soil systems. *Toxicology Letters*, 131, 19-28.
- [32] BLACKWELL, P. A., BOXALL, A. B. A., KAY, P., NOBLE, H. 2005. Evaluation of a lower tier exposure assessment model for veterinary medicines. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53, 2192-2201.
- [33] HIRSCH R., TERNES T., HABERER K., KRATZ KL. 1999. Occurrence of antibiotics in the aquatic environment. *Sci Total Environ*. 225, 109-118.
- [34] GOLET E., STREHLER A., ALDER A., GIGER W. 2002. Determination of fluoroquinolone antibacterial agents in sewage sludge and sludge-treated soil using accelerated solvent extraction followed by solid-phase extraction. *Analytical Chemistry*, 74(21) 5455-5462.
- [35] COOPER E., SIEWICKI T., PHILLIPS K. 2008. Preliminary risk assessment database and risk ranking of pharmaceuticals in the environment. *Sci Total Environ*. 398(1-3): 26-33.
- [36] FENET, H., GOMEZ, E., LECLERC, M., CASELLAS, C. 2006. Devenir des médicaments dans l'environnement. *Environnement, Risques & Santé*, 5, 243-247.
- [37] ANDREOZZI, R., RAFFAELE, M. NICKLAS, P. 2003. Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*, 50, 1319- 1330.
- [38] CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J. M., LLOMPART, M., GARCIA-JARES, C., RODRIGUEZ, I., GOMEZ, M., TERNES, T. 2004. Behavior of pharmaceuticals cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research*, 38, 2918-2926.
- [39] RABIET, M., TOGOLA, A., BRISSAUD, F., SEIDEL, J. L, BUDZINSKI, H., ELBAZ-POULICHET, F. 2006. Consequences of treated water recycling as regards pharmaceuticals and drugs in surface and ground waters of a medium-sized Mediterranean catchments. *Environmental Sciences & Technology*, 40, 5282-5288.
- [40] TOGOLA, A., BUDZINSKI, H. 2008. Multi-residue analysis of pharmaceutical compounds in aqueous samples. *Journal of Chromatography A*, 1177, 150-158.

Références bibliographiques

- [41] Joëlle Eurin, Donatienne Ollivon, Karen Tiphagne et Marc Chevreuil. 2006. Les antibiotiques dans les eaux de surface du bassin de la Seine : évaluation de la contamination dans différents milieux. Rapport d'activité Piren.
- [42] KUMMERER K. 2003. Significance of antibiotics in the environment. *Journal of Antimicrobial Chemotherapy*, 52, 5-7.
- [43] KOLPIN, D.W, FURLONG, E.T., MEYER, M.T., THURMAN, E.M, ZAUGG, S.D., BARBER, L.B., BUXTON, H.T., 2002. Pharmaceuticals, hormones, and others organic wastewater contaminants in U.S. streams, 1999-2000: a national reconnaissance. *Environmental Science and Technology*, 36 (6) 1202-1211.
- [44] GOLET E M., ALDER A.C., HARTMANN A., TERNES T. A. et GIGER W. 2001. Trace determination of fluoroquinolone antibacterial agents in urban wastewater by solidphase extraction and liquid chromatography with fluorescence detection. *Anal. Chem.* 73(15), 3632-3638.
- [45] LINDBERG R., WENNBERG P., JOHANSSON M., TYSKLIND M. 2003. Screening of antibiotics substances in sewage water and sludge in Sweden. ENVIRPHARMA European Conference, Lyon-France, 14-16.
- [46] FERRARI B., PAXEUS N., LO GIUDICE R., POLLIO A., GARRIC J. 2003. Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid and diclofenac. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 55(3), 281-292.
- [47] PETERSEN A., ANDERSEN J. S., KAEWMAK T., SOMSIRI T., DALSGAARD A. 2002. Impact of Integrated Fish Farming on Antimicrobial Resistance in a Pond Environment. *Appl. Environ. Microbiol*, 68, 12, 6036-6042.
- [48] 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. *Vétérinaire : Université Paul-Sabatier de Toulouse*.
- [49] 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>>.
- [50] PAQUETTE Alexandra. 2010. Analyse des lignes de conduite controversées concernant la gestion des déchets organiques proposée par le sans trace. *Environnement : Université de Sherbrooke*.
- [51] HERNEY-RAMIREZ J., MIGUEL A.V., LUIS M.M. 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment: A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98 , 10-26.
- [52] HAMON Pierre. 2014. Traitement des effluents d'un service d'écologie par bioréacteur à membranes. *Génie des procédés : Université Aix Marseille*.

Références bibliographiques

- [53] IBN HADJ HASSINE Aziza. 2014. Évaluation de l'activité oestrogénique de contaminants et développement d'un bio-récepteur d'affinité pour la détection d'une xeno-hormone. Sciences et Génie de l'Environnement : École Nationale Supérieure des Mines de S-Étienne.
- [54] INSERM. Les dessous de "l'effet cocktail" du perturbateur endocrinien révélés.15/06/2019. < <http://www2.cnrs.fr>>.
- [55] RAPPORT de l'Académie nationale de Pharmacie, 2008.
- [56] KASIRI, M.B., ALEBOYEH H., ALEBOYEH A. 2008. Degradation of Acid Blue 74 using Fe-ZSM5 zeolite as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. Applied Catalysis B: Environmental. 84, 9-15.
- [57] MANAA Zoubir. 2020. Elimination et dégradation des produits récalcitrants par des matériaux synthétiques : Application des micro-ondes et de la photocatalyse homogène et hétérogène. Génie Chimique : SETIF 1.
- [58] PAVITHRA, K.G., P., S.K., V., J., P., S.R. 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry.75, 1–19.
- [59] SANDHYA S. 2010. Biodegradation of Azo Dyes Under Anaerobic Condition: Role of Azoreductase. In: Atacag Erkurt, H. (ed.) Biodegradation of Azo Dyes .Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg .39–57.
- [60] BENABDALLAH EL-HADJ T., DOSTA J., MATA-ALVAREZ J. 2006. Biodegradation of PAH and DEHP micro-pollutants in mesophilic and thermophilic anaerobic sewage sludge digestion. Water Science and Technology. 53, 99–107.
- [61] HAI F.I., LI X., PRICE W.E., NGHIEM L.D. 2011. Removal of carbamazepine and sulfamethoxazole by MBR under anoxic and aerobic conditions. Bioresource Technology. 102, 10386–10390.
- [62] JOSS, A., ANDERSEN, H., TERNES, T., RICHLE, P.R., SIEGRIST, H. 2004. Removal of Estrogens in Municipal Wastewater Treatment under Aerobic and Anaerobic Conditions: Consequences for Plant Optimization. Environmental Science & Technology. 38, 3047–3055.
- [63] STORCK, F.R., SCHMIDT, C.K., LANGE, F.T., HENSON, J.W., HAHN, K. 2012. Factors controlling micropollutant removal during riverbank filtration. Journal - American Water Works Association. 104, 643–652.
- [64] DUDZIAK M., BODZEK M. 2009. Selected factors affecting the elimination of hormones from water using nanofiltration. Desalination. 240, 236–243.
- [65] PAVITHRA K.G. 2019. Removal of colorants from wastewater: A review on sources and treatment strategies. Journal of Industrial and Engineering Chemistry. 75, 1–19.

Références bibliographiques

- [66] MOHEBALI, S., BASTANI, D., SHAYESTEH, H. 2018. Methylene blue removal using modified celery (*Apium graveolens*) as a low-cost biosorbent in batch mode: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies. *Journal of Molecular Structure*. 1173, 541–551.
- [67] LOPEZ N.A., LUENGO C.V., AVENA M.J. 2019. Uptake/release of vancomycin on/from Mg–Al layered double hydroxides. *Adsorption*. 25, 1349–1360.
- [68] GOBEL A., MCARDELL C.S., JOSSB., SIEGRISTH., GIGER W. 2007. Fate of sulfonamide, macrolides and trimethoprim in different wastewater treatment technologies. *Science of the Total Environment*, 372, 361–371.
- [69] SARAVIA F., FRIMMEL F.H. 2008. Role of NOM in the performance of adsorption membrane hybrid systems applied for the removal of pharmaceuticals. *Desalination*, 224, 168–171.
- [70] BUI T.X., CHOI H. 2009. Adsorptive removal of selected pharmaceuticals by mesoporous silica SBA-15. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 602–608.
- [71] BRASCHI I., BLASIOLI S., GIGLI L., GESSAC E., ALBERTI A., MARTUCCI A., 2010. Removal of sulfonamide antibiotics from water: Evidence of adsorption into an organophilic zeolite Y by its structural modifications. *Journal of Hazardous Materials*, 178, 218–225.
- [72] SNYDER S.A., ADHAM S., REDDING A.M., CANNON F.S., CAROLIS J., OPPENHEIMER J., WERT A.M., YOON Y. 2007. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. *Desalination*, 202, 56–181.
- [73] WATKINSON A.J., MURBY E.J., COSTANZO S.D. 2007. Removal of antibiotics in conventional and advanced wastewater treatment: implications for environmental discharge and wastewater recycling. *Water Research*, 41(18), 4164–4176.
- [74] XING Z.P., SUN D.Z. 2009. Treatment of antibiotic fermentation wastewater by combined polyferric sulphate coagulation, Fenton and sedimentation process. *Journal of Hazardous Materials*, 168, 1264–1268.
- [75] Bisson M., Dujardin R., Rose M., Lambre C., Gabarda M. 1995, Élimination par incinération des déchets liés à l'utilisation de médicaments anticancéreux. Agence de l'environnement et de la maîtrise de l'énergie, Institut national de l'environnement industriel et des risques. Rapport ADEME 94-04-0223.
- [76] A la une / Actualité. Le Snapo lance les premières opérations de destruction. 07/07/2019 <<https://www.liberte-algerie.com>>.
- [77] 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 photo catalyse. *Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire : l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*.

Références bibliographiques

- [78] LESAGE Olivier. 2014. Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour le traitement d'effluents aqueux contaminés par des polluants réfractaires. Génie des Procédés et Technologies avancées : Université Laval.
- [79] AZIZI Soulef. 2009. Phétoxydation de l'isoproturon 3-(4-isopropyl phenyle)-1,1-diméthyluree) par des espèces réactives intervenant en photocatalyse en solution aqueuse. Chimie Analytique Physique : Université Mentouri – Constantine.
- [80] TRABELSI Souhila. 2011. Études de traitement des lixiviats des déchets urbains par les Procédés d'Oxydation Avancée photochimiques et électrochimiques. Application aux lixiviats. Sciences et Technologies de l'Environnement : Université de Carthage.
- [81] ZHOU S., Li C., ZHAO G., LIU L., YU J., JIANG X., JIAO F. 2019. Heterogeneous co-activation of peroxymonosulfate by CuCoFe calcined layered double hydroxides and ultraviolet irradiation for the efficient removal of p-nitrophenol. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 30, 19009–19019.
- [82] MA Q., NENGZI L., LI B., WANG Z., LIU L., CHENG X. 2019. Heterogeneously catalyzed persulfate with activated carbon coated with CoFe layered double hydroxide (AC@CoFe-LDH) for the degradation of lomefloxacin. *Separation and Purification Technology*. 235, 116204.
- [83] BALOUL Yasmine. 2018. Contribution à l'étude du traitement de résidus médicamenteux dans les milieux aqueux par plasmas non thermiques : Application au paracétamol et à l'ésoméprazole . Génie de procédés : Université d'Orléans.
- [84] BLOCK P.A., BROWN R. A., ROBINSON D. 2004. Novel activation technologies for sodium persulfate in situ chemical oxidation. *Proceedings of the fourth international conference on remediation of chlorinated and recalcitrant compounds*. California. 8p.
- [85] YANG S., YANG X., SHAO X., NIU R., WANG L. 2011. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 659-666.
- [86] WALDEMER, R. H., TRATNYEK, P. G., JOHNSON, R. L., NURMI, J. T. 2007. Oxidation of chlorinated ethenes by heat-activated persulfate: kinetics and products. *Environmental Science & Technology*, 41(3), 1010-1015.
- [87] NADIM F., HUANG K.C., DAHMANI A. 2006. Remediation of soil and ground water contaminated with PAH using heat and Fe (II)-EDTA catalyzed persulfate oxidation. *Water, Air, & Soil Pollution: Focus*, 6(1), 227-232.
- [88] GHAUCH A., TUQAN A. M. 2012. Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H₂O systems: Kinetics and products. *Chemical Engineering Journal*, 183(0), 162-171.
- [89] YANG S., WANG P., YANG X., SHAN L., ZHANG W., SHAO X., NIU R. 2010. Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: Persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide. *Journal of Hazardous Materials*, 179(1–3), 552-558.

Références bibliographiques

- [90] LAU T. K., CHU W., GRAHAM N. J. D. 2006. The aqueous degradation of Butylated Hydroxyanisole by UV/S₂O₈²⁻ : Study of reaction mechanisms via dimerization and mineralization. *Environmental Science & Technology*, 41(2), 613-619.
- [91] CRIQUET J. 2009. Contribution des radicaux sulfates dans l'élimination d'acides carboxyliques par photolyse et radiolyse de solutions aqueuses en présence d'ions persulfate. Université de Poitiers-France.
- [92] Malato, S., J. Blanco, et al. (1998). "Enhancement of the rate of solar photocatalytic mineralization of organic pollutants by inorganic oxidizing species." *Applied Catalysis B: Environmental* 17(4): 347-356.
- [93] Yamazaki, S., S. Matsunaga, et al. (2001). "Photocatalytic degradation of trichloroethylene in water using TiO₂ pellets." *Water Research* 35(4): 1022-1028.
- [94] HAZIME R., NGUYEN Q, H, et al. (2014). "Comparative study of imazalil degradation in three systems: UV/TiO₂, UV/K₂S₂O₈ and UV/TiO₂/K₂S₂O₈." *Applied Catalysis B: Environmental* 144, 286-291.
- [95] TSITONAKI A., PETRI B., CRIMI M., MOSBAEK H., SIEGRIST R., BJERG P. 2010. In Situ Chemical Oxidation of contaminated soil and groundwater using persulfate: A Review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology* 40 (1), 55-91.
- [96] EPOLD I., TRAPIDO M, et al. (2015). "Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems." *Chemical Engineering Journal* 279, 452-462.
- [97] JI Y., FERRONATO C, et al. (2014). "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics." *Science of The Total Environment* 472, 800-808.
- [98] NADJI Nawal. 2018. Synthèse et caractérisation spectroscopique des hétéropolyanions de type Dawson Application en catalyse chimique. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.
- [99] ANIPSITAKIS G. P., DIONYSIOU D. 2003. Degradation of organic contaminants in water with sulfate radicals generated by the conjunction of peroxymonosulfate with cobalt. *Environmental Science & Technology*, 37(20), 4790-4797.
- [100] LIANG C., SU H.W. 2009. Identification of sulfate and hydroxyl radicals in thermally activated persulfate. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 48(11), 5558-5562.
- [101] LILIANE Ismail. 2016. Etude de la dégradation de la sulfaclozine par les radicaux OH[•] et SO₄^{•-} et évaluation de l'influence des principaux constituants des eaux sur ces dégradations. Chimie de l'environnement : l'Université Claude Bernard Lyon 1.
- [97] DIHEM Atika. 2019. Etude de l'efficacité de l'oxydation fenton pour l'élimination de diclofénac en solution aqueuse. Hydraulique : Université Mohamed khider –Biskra

Références bibliographiques

- [98] 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.
- [99] CRINI G., BADOT P.M .2007. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées: procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*. Presses universitaires de Franche-Comté, Paris.
- [100] JACOB J. 2012. Microwave Assisted Reactions in Organic Chemistry: A Review of Recent Advances. *International Journal of Chemistry*. 4, 29-43.
- [101] MIKLOS D.B., REMY C., JEKEL M., LINDEN K.G., DREWES J.E., HUBNER U. 2018. Evaluation of advanced oxidation processes for water and wastewater treatment – A critical review. *Water Research*. 139, 118–131.
- [102] GABA M., DHINGRA N.2011. Microwave Chemistry: General Features and Applications. *Indian Journal of Pharmaceutical Education and Research*. 45 (2), 175-283.
- [103] BIGNATELLO J.J., OLIVEROS E., MACKAY A. 2006. Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry, *JournalCritical* 36 (1), 1-84.
- [104] MUDHOO A., SHARMA S.K .2011. Microwave Irradiation Technology In Waste Sludge And Wastewater Treatment Research. *JournalCritical Reviews in Environmental Science and Technology*.41(11), 999-1066.
- [105] LIU X., XIE Q., LONGLI B., SHUO C., YAZHI Z .2004. Simultaneous pentachlorophenol decomposition and granular activated carbon regeneration assisted by microwave irradiation. *Journal Carbon*. 42(4), 415-422.
- [106] HENAM S.D., AHMAD F., SHAH M.A., PARVEEN S., WANI A.H. 2019. Microwave synthesis of nanoparticles and their antifungal activities. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 213, 337–341.
- [107] IBRAHIM A.P., OMILAKIN R.O., BETIKU E. 2019. Optimization of microwave-assisted solvent extraction of non-edible sandalwood (*Hura crepitans*) seed oil: A potential biodiesel feedstock. *Renewable Energy*. 141, 349–358.
- [108] LUO H., WANG H., KONG L., LI S., SUN Y.2019. Insights into oil recovery, soil rehabilitation and low temperature behaviors of microwave-assisted petroleum-contaminated soil remediation. *Journal of Hazardous Materials*. 377, 341–348.
- [110] TYAGI V.K., LO S.L.2013. Microwave irradiation: A sustainable way for sludge treatment and resource recovery. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 18, 288–305.
- [111] KUMAR S., ENGMAN L.2006. Microwave-Assisted Copper-Catalyzed Preparation of Diaryl Chalcogenides. *The Journal of Organic Chemistry*. 71, 5400–5403.

Références bibliographiques

- [112] POLSHETTIWAR V., Varma R.S.2008. Microwave-Assisted Organic Synthesis and Transformations using Benign Reaction Media. *Accounts of Chemical Research*. 41, 629–639.
- [113] YANG Y., WANG P., SHI S., LIU Y. 2009. Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater. *Journal of Hazardous Materials*. 168, 238–245.
- [114] CAI M.Q., ZHU Y.Z., WEI Z.S., HU J.Q., PAN S.D., XIAO R.Y., DONG C.Y., JIN M.C. 2017. Rapid decolorization of dye Orange G by microwave enhanced Fenton-like reaction with delafossite-type CuFeO_2 . *Science of The Total Environment*. 580, 966–973.
- [115] SILVA F.E.B., CRISTINA K.L., BECKER N., BARBOSA F., PICOLOTTO R.S., BARIN J.S., FLORES ERICO M. 2013. Innovative use of microwave radiation in forced degradation of azol pharmaceutical. 94 (3), 265-272.
- [116] IBOUKHOULEF H .2014. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Cu}$). *Chimie des matériaux : Université Moloud Mammeri de TiziOuzou*.
- [117] Abdullah Yahya M. S .2016. «Traitement de la pollution organique en milieu aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée "Électro-Fenton". Application à la minéralisation des antibiotiques fluoroquinolones»; Thèse de Doctorat : Électrochimie et Chimie Analytique, Université Mohammed V Rabat.
- [118] MANSOUR D; FOURCADE F; BELLAKHAL N; DACHRAOUI M; HAUCHARD D; AMRANE A. 2012. Biodegradability improvement of sulfamethazine solutions by means of an electro-Fenton process, *Water Air Soil Pollut* ,223 , 2023-2034.
- [119] LIANG C., BRUELL C.J .2008. Thermally Activated Persulfate Oxidation of Trichloroethylene: Experimental Investigation of Reaction Orders. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 47(9), 2912-2918.
- [120] LIANG C.J., BRUELL C.J., MARLEY M.C., SPERRY K.L .2003. Thermally activated persulfate oxidation of trichloroethylene (TCE) and 1,1,1-trichloroethane (TCA) in aqueous systems and soil slurries. *Soil and Sediment Contamin.* 12, 207-228.
- [121] HUANG K.C., ZHAO Z., et al. 2005. "Degradation of volatile organic compounds with thermally activated persulfate oxidation." *Chemosphere* 61(4), 551-560.
- [122] WATTS R J., TEEL A.L. 2005. "Chemistry of Modified Fenton's reagent (catalyzed H_2O_2 propagations–CHP) for in situ soil and groundwater remediation." *Journal of environmental engineering* .131(4), 612-622.
- [123] LIANG C., BRUELL C.J., et al. 2004. "Persulfate oxidation for in situ remediation of TCE. Activated by ferrous ion with and without a persulfate–thiosulfate redox couple." *Chemosphere* 55(9): 1213-1223.

Références bibliographiques

- [124] LIANG S.H., KAO C.M., et al. 2011. "In situ oxidation of petroleum-hydrocarbon contaminated groundwater using passive ISCO system." *Water Research* 45(8): 2496-2506.
- [125] EPOLD I., TRAPIDO M., et al. 2015. "Degradation of levofloxacin in aqueous solutions by Fenton, ferrous ion-activated persulfate and combined Fenton/persulfate systems." *Chemical Engineering Journal*, 279, 452-462.
- [126] JI Y., FERRONATO C., et al. 2014. "Degradation of ciprofloxacin and sulfamethoxazole by ferrous-activated persulfate: Implications for remediation of groundwater contaminated by antibiotics." *Science of The Total Environment* ,472, 800-808.
- [127] ROMERO A., SANTOS A., et al. 2010. Diuron abatement using activated persulphate: Effect of pH, Fe (II) and oxidant dosage. *Chemical Engineering Journal* .162(1): 257-265.
- [128] ZHOU L., JI Y., et al. 2013. Aquatic photodegradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid in the presence of dissolved organic matter. *Water Research*, 47(1), 153-162.
- [129] VELICHKOVA F.A. 2014. Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques ; Génie des Procédés et d'environnement, université de Toulouse.
- [130] 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.
- [131] CRINI G., BADOT N., TORRI G. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées, presse universitaire de Franche-Comté, France 2007.
- [132] BOUAFIA Souad .2010 : Dégradation des colorants textiles par les procédés d'oxydations avancés basé sur le procédé Fenton. Université Saad Dahlab, Belida.
- [133] CHACON J.M., LEAL M.T., SANCHEZ., BANDALA E.R. 2006. Solar photocatalytic degradation of azo-dyes by photo-Fenton process, *Dyes and Pigments*, 69, 144-150.
- [134] ABOUSSAUD Wael. 2014. Etude du rôle d'adsorbants aluminosilicates dans un procédé d'oxydation d'eaux usées pétrochimique.
- [135] 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.
- [136] SAIDI Fatima Zahra. 2013. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée. Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée : Université Abou Bakr Belkaid – Tlemcen.
- [137] 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.

Références bibliographiques

- [138] ZAVISKA F., DROGUI 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. *Érudit*, 22, 461-573.
- [139] ÖZCAN A., OTURAN M. A., OTURAN N., ŞAHIN Y. 2009. Removal of Acid Orange 7 from water by electrochemically generated Fenton's reagent.
- [140] 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.
- [141] 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.
- [142] NASSERI S., MAHVI A.H., SEYEDSALEHI M., YAGHMAEIAN K., NABIZADEH R., ALIMOHAMMADI M., et al., 2017. Degradation kinetics of tetracycline in aqueous solutions using peroxydisulfate activated by ultrasound irradiation: effect of radical scavenger and water matrix. 241, 704–714.
- [143] GAO F., LI Y., XIANG B. 2018. Degradation of bisphenol A through transition metals activating persulfate process. *Ecotoxicol. Environ.* 158, 239–247.
- [144] Velichkova F. A. 2014. Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques *Génie des Procédés et d'environnement*, université de Toulouse.
- [145] BUYUKGUNGOR H., USTUN ODABASI S. 2017. Removal of diclofenac in drinking water with fenton process; University, Environmental Engineering Department, Atakum, Samsun 55200, Turkey, 58, 41-46.
- [146] EDELAHI M. C. 2005. Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées ; Thèse de Doctorat en Chimie, Université de Marne-La-Vallée.
- [147] BOUSNOUBA I. 2017. Contribution à l'élimination de colorants (Vert de méthyle et Bromocrésol pourpre) par procédés photochimiques en phase homogène (séparés et mélangés), en phase hétérogène en milieu aqueux et par adsorption (Vert de méthyle) sur ZnO, Thèse de Doctorat, Université de Constantine 1.
- [148] ZHAO B., GIUSEPPE M., IOLANDA P., JUN L., LEONARDO P., GIUSEPPE V. 2010. Degradation of 4-nitrophenol (4-NP) using Fe-TiO₂ as a heterogeneous photo-Fenton catalyst. *Journal of Hazardous Materials*. 176, 569-574.
- [149] HERNEY-RAMIREZ J., MIGUEL A. V., LUIS M. M. 2010. Heterogeneous photo-Fenton oxidation with pillared clay-based catalysts for wastewater treatment : A review. *Applied Catalysis B: Environmental*. 98, 10-26.

Références bibliographiques

- [150] DA SILVA FABIANA EENERSTINA B., KAEFER CRISTINA L., BECKER N., BARBOSA FABIO D.S., PICOLOTTO ROCHELE SOGARI., BARIN JULIANO S., FLORES ÉRICO M.M. 2013. Innovative use of microwave radiation in forced degradation of azol pharmaceutical. *Rev. Bras. Farm.* 94 (3), 265-272.
- [151] WANG N., ZHENG T., JIANG J., LUNG W.S., MIAO X., WANG P. 2014. Pilot-scale treatment of p-Nitrophenol wastewater by microwave-enhanced Fenton oxidation process: Effects of system parameters and kinetics study. *Chemical Engineering Journal.* 239, 351-359.
- [152] YANG S., YANG X., SHAO X., NIU R., WANG L. 2011. Activated carbon catalyzed persulfate oxidation of Azo dye acid orange 7 at ambient temperature. *Journal of Hazardous Materials*, 186(1), 659-666.
- [153] SANZ J., LOMBRANA J. I., DE LUI A.M., ORTUETA M., VARONA F. 2003. Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater. *Environmental Chemical Letter.* 1, 45-50.
- [154] IBOUKHOULEF H. 2014. Traitement des margines des huileries d'olive par les procédés d'oxydations avancées basés sur le système Fenton-like (H_2O_2/Cu). *Thèse de doctorat.* Université Moloud Maamri Tizi Ouzou.
- [155] HOMEM V., ALVES A., SANTOS L. 2013. Microwave-assisted Fenton's oxidation of amoxicillin. *Chemical Engineering Journal.* 220 ,35-44.
- [156] LIDSTROM P., TIERNEY J., WATHEY B., WESTMAN J. 2001. Microwave assisted organic synthesis – a review. *Tetrahedron.* 57 : 9225-9283.

Résumé

L'objectif de cette étude est d'évaluer le processus le plus adapté à la dégradation des polluants pharmaceutiques par les procédés d'oxydations avancées : Le procédé Fenton et Fenton assisté par micro-onde. Afin de déceler les conditions opératoires optimales, plusieurs paramètres tels que : pH de la solution, la concentration d'oxydant, la dose de catalyseur, le temps de traitement, la température et la puissance du micro-onde ont été examinées. Dans les conditions optimales les résultats obtenus ont montré, que les taux d'élimination de 91,51 % et 95,76 % ont été enregistré, après 240 min de traitement par procédé Fenton, et après 3 min par Fenton assisté par micro-onde, respectivement. La comparaison effectuée entre ces deux procédés a confirmé que le procédé Fenton assisté par micro-onde est le plus adapté pour notre traitement. Un test de biodégradabilité a montré que le rapport DBO₅/DCO est passé de 0,1 pour la solution de ciprofloxacine non traité à 0,79 après 240 min de traitement par procédé Fenton, et à 0,98 après 3 min de traitement par procédé Fenton assisté par micro-onde.

Mots clés : Médicaments, radical persulfate, dégradation, procédé d'oxydation avancée

Abstract

The objective of this study is to evaluate the most suitable process for the degradation of pharmaceutical pollutants by advanced oxidation processes: Fenton and microwave assisted Fenton process. In order to detect the optimal operating conditions, several parameters such as: pH of the solution, oxidant concentration, catalyst dose, treatment time, temperature and microwave power were examined. Under the optimal conditions the results obtained showed, that the removal rates of 91.51 % and 95.76 % were recorded, after 240 min of treatment by Fenton process, and after 3 min by microwave assisted Fenton, respectively. The comparison between these two processes confirmed that the microwave-assisted Fenton process is the most suitable for our treatment. A biodegradability test showed that the BOD₅/COD ratio increased from 0.1 for the untreated ciprofloxacin solution to 0.79 after 240 min of Fenton treatment, and to 0.98 after 3 min of microwave-assisted Fenton treatment.

Keywords: Drugs, persulfate radical, degradation, advanced oxidation process.