

Thèse présentée pour obtenir le grade de
DOCTEUR EN SCIENCES
SPECIALITE : GÉNIE DES PROCÉDÉS
PAR

M^{elle} Samira SLAMANI

Elimination de rejet pharmaceutique par procédés
d'oxydation avancée POA

Date de soutenance : 02/07/2018 à 10:00 h

Devant la commission de jury composée de :

Président :	GHEZZAR Mouffok Redouane	Professeur	Université de Mostaganem
Examineurs :	GHELAMALLAH Madani	Professeur	Université de Mascara
	GHALI Nouredine	MCA	Université de Saïda
Membre invité :	ADDOU Ahmed	Professeur	Université de Mostaganem
Rapporteur :	ABDELMALEK Fatiha	Professeur	Université de Mostaganem

DÉDICACE

Je dédie cette Thèse :

A mes très chers parents, pour le soutien moral qu'ils m'ont apporté et tous les sacrifices qu'ils ont consentis à mon égard durant mes années d'études.

Qu'Allah les protège.

A mes sœurs et mes frères et leurs épouses

A ma seule et chère copine MEKHELOUF Ghaniya

Remerciements

Tout d'abord je me fais un agréable devoir de remercier Allah qui m'a donné, la puissance, la volonté et la conscience pour élaborer ce travail.

*Merci à mes parents, **hadja Fatma** et **hadj Laid**, pour leur compréhension et leur soutien pendant toutes ces années d'étude du magister au doctorat qu'Allah les protège.*

*Ce travail a été effectué au laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement et de la Valorisation (**S.T.E.V.A**) sous la direction du professeur **ABDELMALEK Fatih** de l'Université de Mostaganem que je tiens à remercier, pour l'honneur qu'elle m'a fait de m'accueillir dans son laboratoire et d'être aussi la distinguée directrice de thèse. Merci également d'avoir mis à ma disposition les moyens nécessaires à la réalisation de ce travail durant ces années.*

*Je tiens également à remercier le professeur **ADDOU Ahmed** de l'Université de Mostaganem pour son aide au cours de ce travail, ses conseils avisés dans bien des domaines qui m'ont permis de progresser et d'élargir mon champ de vision de travail de chercheur. C'est un grand honneur que d'être son étudiante et de découvrir la recherche sous sa direction.*

*Je remercie le professeur **GHEZZAR Mouffok Redouane** de l'université de Mostaganem, d'être mon président de jury et d'avoir toujours répondu présent tant sur le plan de la formation que de la recherche, je lui exprime ma profonde reconnaissance et mes vifs remerciements.*

*Je tiens à remercier Monsieur **GHELAMALLAH Madani** professeur à l'université de Mascara et Monsieur **GHALI Noureddine** maître de conférences à l'université de Saïda qui ont bien voulu faire partie des membres de jury, qu'ils trouvent ici l'expression de ma gratitude.*

*Merci à toutes les bougies du laboratoire **S.T.E.V.A.** pour leur coopération et leurs conseils et leur engagement à trouver des moyens de réussir et d'exceller.*

*Une personne mérite un exceptionnel merci: ma collègue **Ghaniya MEKHOLOUF**, celle qui a été à mes côtés dans les moments de bien et de mal.*

Résumé

Ce travail vise à mettre au point un traitement combinant deux procédés d'oxydation avancée, le procédé Fenton et le plasma non thermique généré par décharge Glidarc, pour dégrader complètement deux polluants émergents d'origine pharmaceutique : le paracétamol (PCM) et le diclofénac (DIC). La dégradation et la minéralisation des molécules ont été étudiées en utilisant les techniques analytiques, chromatographique et la mesure des indicateurs de pollution (DCO, COT et HPLC).

Les traitements ont été appliqués séparément puis couplés pour évaluer la synergie entre les deux processus: (i) le procédé Fenton a entraîné une élimination complète du PCM et du DIC mais de faibles taux de minéralisation de 34% et 48,6% ont été obtenus respectivement pour PCM et DIC; (ii) le procédé GAD appliqué avec différentes temps de décharge t^* allant de 0,5 à 60 minutes a donné un taux de minéralisation ne dépassant pas les 21% pour les deux polluants et quelque soit le temps de décharge; (iii) En mode de post-décharge les pourcentage de minéralisation ont augmenté en fonction de la post-décharge jusqu'à atteindre une valeur stable ($\approx 52\%$). La technique HPLC a indiqué la persistance de certains sous-produits pour les trois cas de traitement par procédé Fenton, décharge GAD directe et en mode post-décharge.

Les processus couplés entre le plasma GAD et le procédé Fenton ont donné un degré élevé de minéralisation ($>92\%$) et une élimination complète des intermédiaires aromatiques grâce à la post-décharge.

Abstract

This work aims to develop a combination of two advanced oxidation processes, the Fenton process and a non-thermal plasma generated by Glidarc discharge, to degrade completely two emerging pollutants of pharmaceutical origin: paracetamol (PCM) and diclofenac (DIC). The degradation and the mineralization of the molecules were studied using analytical techniques, chromatographic and measurement of pollution indicators: COD, TOC and HPLC.

The treatments were applied separately and then coupled to evaluate the synergy between the two processes: (i) the Fenton process resulted in complete removal of PCM and DIC but low mineralization rates of 34% and 48,6% were obtained respectively for PCM and DIC; (ii) the GAD method applied with different discharge times t^* ranging from 0.5 to 60 min gave a

degree of mineralization not exceeding 21% for both pollutants and whatever the discharge time; and (iii) In the post-discharge mode the percentage of mineralization increased as a function of post-discharge until reaching a stable value ($\approx 52\%$). The HPLC technique indicated the persistence of some by-products for the three cases of Fenton process treatment, direct GAD discharge and post-discharge mode.

The Coupled process plasma GAD -Fenton process has given a high degree of mineralization ($> 92\%$) and complete elimination of aromatic intermediates through post-discharge.

الملخص

يهدف هذا العمل إلى تطوير توليفة من عمليتي أكسدة متقدمتين ، وهما عملية فينتون والبلازما غير الحرارية الناتجة عن تفريغ Glidarc ، لتهدهورً بالكامل ملوثين ناشئين من أصل دوائي: الباراسيتامول (PCM) والديكلوفيناك (DIC). تمت دراسة تحليل وتمعدن الجزيئات باستخدام التقنيات التحليلية، كروماتوجرافي وقياس مؤشرات التلوث (COD ، TOC و HPLC).

تم تطبيق المعالجات بشكل منفصل ثم تقرر لتقييم التأثير بين العمليتين: (1) أدت عملية Fenton إلى الإزالة الكاملة لـ PCM و DIC ولكن تم الحصول على معدلات تمعدن منخفضة بلغت 34% و 48.6% على التوالي لـ PCM و DIC ؛ (2) أن طريقة GAD المطبقة في أوقات التفريغ المختلفة * تتراوح من 0.5 إلى 60 دقيقة أعطت درجة من التمعدن لا تتجاوز 21% لكل من الملوثات ومهما كان وقت التفريغ؛ (3) في مرحلة ما بعد التفريغ زادت نسبة التمعدن مع الزمن في مرحلة ما بعد التفريغ حتى الوصول إلى قيمة ثابتة ($\approx 52\%$). أشارت تقنية HPLC إلى استمرار بعض المنتجات الثانوية للحالات الثلاث لمعالجة فينتون ، والتخلص المباشر من GAD ، ومرحلة ما بعد التفريغ. أدت العمليات المقترنة بين البلازما GAD وعملية فينتون Fenton إلى درجة عالية من التمعدن ($> 92\%$) والقضاء التام على الوسطيات العطرية من خلال ما بعد التفريغ.

Dédicace.....	2
Remerciements.....	3
Résumé	4
Table des matières	6
Liste d'abréviation.....	8
Liste des Figures.....	9
Liste des Tableaux.....	11
Introduction générale.....	13

Chapitre I. Synthèse bibliographique: rejet pharmaceutique - Procédés d'oxydation Avancée

I.1. Classification des médicaments.....	16
I.2. Sources de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques....	17
I.3. Les classes de substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement.....	19
I.4. Produits pharmaceutiques étudiés.....	21
I.5. Techniques de traitement (POA).....	26
I.5.1. Généralités.....	26
I.5.2. Oxydation Fenton.....	27
I.5.2.1 Mécanisme réactionnel de l'oxydation Fenton.....	28
I.5.2.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	31
I.5.3. Plasma.....	31
I.5.3.1. Les types de plasma.....	32
I.5.3.2. Composions chimiques d'un plasma.....	35
Références bibliographiques.....	37

Chapitre II. Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

II.1. Polluant à étudier.....	50
II.2. Dispositif expérimental.....	51
II.2.1. Montage utilisé pour le procédé Fenton.....	51
II.2.2. Dispositif plasmagène.....	52
II.3. Techniques analytiques.....	54
II.4. Méthodologies.....	58
II.4.1. Oxydation Fenton.....	58
II.4.2. Décharge directe.....	58
II.4.3. Post-décharge.....	59
II.4.4. Couplages plasma-Glidarc-Fenton.....	59
II.4.5. Identification des produits intermédiaires.....	59
Références bibliographiques.....	61

Chapitre III. Elimination de rejet pharmaceutique par procédé d'oxydation avancée seul

III.1. Elimination des rejets pharmaceutiques par procédé Fenton.....	63
III.1.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton.....	63
III.1.2. Traitement du paracétamol (PCM).....	65
III.1.2.1. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour la dégradation de solution aqueuse de PCM.....	65
III.1.2.2. La dégradation et la minéralisation du PCM par le procédé Fenton.....	69
III.1.2.3. Influence des composés scavengers des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le traitement du PCM par le procédé Fenton.....	70
III.1.3. Traitement du diclofénac (DIC).....	74
III.1.3.1. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour la dégradation de solution aqueux de DIC.....	74
III.1.3.2. La dégradation et la minéralisation du DIC par le procédé Fenton.....	78
III.1.3.3. Influence des composés scavengers des radicaux $\cdot\text{OH}$ dans le traitement du DIC par le procédé.....	79
III.2. Elimination des rejets pharmaceutiques par plasma Glidarc (GAD).....	82
III.2.1. Plasma Glidarc.....	82
III.2.2. Phénomène de post-décharge.....	83
III.2.3. Traitement du PCM par GAD.....	84
III.2.4. Traitement du DIC par GAD.....	88
Références bibliographiques.....	92

Chapitre IV. Elimination de rejet pharmaceutique par couplage de POA: Fenton-GAD

IV.1. Traitement des produits pharmaceutiques par couplage GAD/Fenton.....	98
IV.1.1. La dégradation et la minéralisation du PCM.....	99
IV.1.2. La dégradation et la minéralisation du DIC.....	102
IV.2. Traitement des produits pharmaceutiques par couplage Fenton/GAD.....	103
IV.2.1. La dégradation et la minéralisation du PCM.....	104
IV.2.2. La dégradation et la minéralisation du DIC.....	107
IV.3. Sous produits de dégradation des polluants.....	108
Références bibliographiques.....	122

Conclusion générale.....	125
---------------------------------	------------

Les Annexes

➤ Annexe A.....	129
➤ Annexe B.....	135
➤ Annexe C.....	141

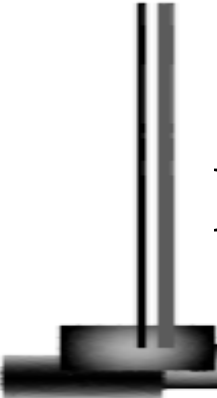
Nomenclature

PCM	paracétamol
DIC	diclofénac
Urée	Urée
Tert-butanol	t-But
Hydroquinone	HQ
p-Benzoquinone	p-BQ
Résorcinol	RESO
Catéchol	CAT
2,4-dinitrophénol	2, 4-DNP
DCO	Demande chimique en oxygène
COT	Carbone organique total
HPLC	Chromatographie liquide haute performance
POA	Procédé d'oxydation avancée
GAD	Plasma Glidarc
t*	temps de décharge
t _{TPDR}	temps temporelle de poste décharge

Figure I.1. Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.....	18
Figure I.2. Evolution de la température des espèces lourdes (Tg) et des électrons (Te) en fonction de la pression.....	32
Figure II.1. Schéma du dispositif utilisé pour le procédé Fenton.....	52
Figure II.2. Schéma du dispositif plasmagène.....	53
Figure III.1. Evolution des taux d'oxydation de PCM par procédé Fenton pour différentes concentration de Fe^{2+}	66
Figure III.2. Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation de PCM par procédé Fenton	67
Figure III.3. Influence de rapport molaire sur l'oxydation de PCM par procédé Fenton.....	68
Figure III.4. Comparaison entre procédé Fenton et coagulation par Fe^{2+} pour l'oxydation du PCM.....	69
Figure III.5. Évolution de concentration du PCM et COT par procédé Fenton.....	70
Figure III.6. Effet de l'urée sur: (a) : l'oxydation, (b):la minéralisation du PCM par procédé Fenton.....	72
Figure III.7. Effet du t-But sur: (a) : l'oxydation , (b):la minéralisation du PCM par procédé Fenton	73
Figure III.8. Evolution des taux d'oxydation de DIC par procédé Fenton pour différentes concentrations de Fe^{2+}	75
Figure III.9. Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation de DIC par procédé Fenton.....	76
Figure III.10. Influence de rapport molaire sur la dégradation de DIC par procédé Fenton.....	76
Figure III.11. Évolution de concentration du DIC et COT par procédé Fenton.....	77
Figure III.12. Complexe $(Fe(DIC)_3 \cdot 3H_2O)$	78
Figure III.13. Évolution de concentration du DIC et COT par procédé Fenton.....	78
Figure III.14. Effet de l'urée sur: (a) : l'oxydation, (b):la minéralisation du DIC par procédé Fenton	79
Figure III.15. Effet du t-But sur l'oxydation et la minéralisation du DIC par procédé Fenton.....	81
Figure III.16. Chromatogrammes HPLC des solutions aqueuses de PCM traités par GAD.....	85
Figure III.17. Photographie des solutions de PCM traités par le procédé plasmagène.....	86
Figure III.18. Évolution de la concentration du PCM durant la post-décharge.....	87
Figure III.19. Évolution de la minéralisation en post-décharge de PCM traité par GAD.....	88
Figure III.20. Chromatogrammes HPLC des solutions aqueuses de DIC traités par GAD.....	89
Figure III.21. Évolution de la concentration du DIC durant la post-décharge.....	90
Figure III.22. Évolution de la minéralisation en post décharge de DIC traité par GAD.....	90

Figure IV.1. Dispositif de traitement GAD-Fenton.....	98
Figure IV. 2. Évolution de la minéralisation du paracétamol en post décharge traité par le système couplé GAD/Fenton.....	99
Figure IV.3. Etude comparative de la cinétique de la minéralisation du PCM au cours de la post-décharge traité par le procédé GAD seul et GAD/Fenton.....	100
Figure IV.4. Photographie des solutions de PCM traités par le couplage GAD/Fenton.....	101
Figure IV.5. Évolution de la minéralisation en post décharge du diclofénac traité par le système couplé GAD/Fenton.....	102
Figure IV. 6. Etude comparative de la cinétique de la minéralisation sous l'effet de la post décharge traité du DIC par le procédé GAD/Fenton	103
Figure IV. 7. Dispositif de traitement Fenton-GAD.....	104
Figure IV.8. Évolution de la minéralisation en post décharge de paracétamol traité par le système couplé Fenton/GAD.....	104
Figure IV.9. Effet de la post décharge sur la cinétique de la minéralisation du PCM traité par le procédé Fenton/GAD comparé au GAD seul.....	105
Figure IV.10. Photographie des solutions de PCM traités par le couplage Fenton/GAD.....	106
Figure IV.11. Évolution de la minéralisation en post décharge de diclofénac traité par le système couplé Fenton/GAD.....	107
Figure IV.12. Effet de la post décharge sur la cinétique de la minéralisation du DIC traité par le procédé Fenton/GAD comparé au GAD seul.....	108
Figure IV. 13. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du PCM par GAD seul.....	109
Figure IV.14. Mécanisme proposé pour la dégradation de PCM.....	115
Figure IV.15. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du DIC par un traitement GAD seul.....	116
Figure IV.16. Mécanisme proposé pour la dégradation de DIC.....	120

Tableau I.1. Quelques classes thérapeutiques de médicaments.....	17
Tableau I.2. Composés pharmaceutiques les plus souvent retrouvés dans l'Environnement.....	20
Tableau I.3. Performances des divers POA pour l'élimination du Paracétamol.....	22
Tableau I.4. Performances des divers POA pour l'élimination du Diclofenac.....	25
Tableau I.5. Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{2+}/Fe^{3+}	28
Tableau I.6. Principaux types de réactions intervenant en phase plasma.....	35
Tableau II. 1. Propriétés physico-chimiques du paracétamol.....	50
Tableau II.2. Propriétés physico-chimique du diclofénac.....	51
Tableau II.3. Conditions opératoires pour le suivi des produits pharmaceutiques par HPLC.....	56
Tableau II. 4. Structure, λ_{max} et temps de rétention des composés analysés.....	60
Tableau III.1. Effet des substances scavengers (Urée, t-But) sur la dégradation et la minéralisation de PCM par procédé Fenton après 1h de traitement.....	74
Tableau III.2. Effet des substances scavengers (urée, t-But) sur l'oxydation et la minéralisation de DIC par procédé Fenton dans 1h de traitement.....	82
Tableau III.3 Évolution de la dégradation et de la minéralisation du DIC durant la post-décharge.....	89
Tableau IV.1. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé GAD durant les temps de décharge t^*	111
Tableau IV.2. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé couplé GAD/Fenton durant les temps de décharge t^*	112
Tableau IV.3. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé couplé Fenton/GAD durant les temps de décharge t^*	113
Tableau IV.4. Evolution de la dégradation du DIC par le procédé GAD durant la décharge directe t^*	118
Tableau IV.5. Evolution de la dégradation du DIC par les procédés combinés GAD-Fenton durant la décharge directe t^*	118



Introduction générale

بسم الله الرحمن الرحيم

قال تعالى : ﴿... وَجَعَلْنَا مِنَ الْمَاءِ كُلَّ شَيْءٍ حَيٍّ...﴾

La base de la vie est l'eau, aucune vie ne serait possible sans cette précieuse ressource. Les êtres vivants dans leurs composants, leurs activités et leurs reproductions ont besoin d'eau pour vivre sur notre planète: la terre.

Et même notre monde contient dans sa forme géologique une grande proportion d'eau. La vie exige de l'homme de préserver sa nature.

L'homme et ses activités sont les responsables majeurs de la dégradation physique, chimique et biologique de la qualité de l'eau, cette préoccupation est devenue d'envergure internationale.

La pollution chimique des eaux de surface constitue une menace tant pour le milieu aquatique que pour la santé humaine. Parmi les nombreuses substances chimiques pouvant polluer les milieux aquatiques et terrestres, les médicaments qui font depuis tout récemment l'objet d'une préoccupation environnementale croissante.

Les scientifiques sont de plus en plus intéressés d'appliquer de nouveaux procédés pour éliminer les médicaments qui se trouvent à différentes concentrations dans les milieux aquatiques d'un pays à l'autre et qui peuvent être présents en grandes concentrations.

Les anti-inflammatoires et les analgésiques comme le paracétamol et le diclofénac sont des molécules pharmaceutiques des plus consommées quotidiennement. Ils sont détectés dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaine. Cette réalité a motivé le choix de ce type de contaminants et leurs traitements.

Les procédés d'oxydation avancée (POA) sont parmi les procédés émergents dédiés à la dépollution de l'eau, on retrouve principalement l'ozonation, la sonolyse, la photocatalyse, l'oxydation Fenton et le plasma Glidarc.

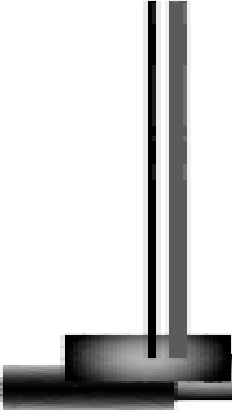
Les POA choisis pour notre travail de thèse sont l'oxydation Fenton et le plasma non thermique (Glidarc), ainsi que le couplage de ces deux procédés.

L'objectif de cette étude est de former in situ des espèces fortement oxydantes telles les radicaux hydroxyles capables de dégrader et minéraliser les molécules polluantes. L'oxydation ainsi obtenue permettra de dégrader les substances médicamenteuses choisies pour cette étude.

La diversité des recherches menées dans le laboratoire des sciences et techniques de l'environnement et de la valorisation (S.T.E.V.A) sur le traitement de nombreux polluants (colorants, lixiviat, phénol, BPA, etc) par les POA confortent ce choix de procédés pour traiter les polluants paracetamol (PCM) et diclofenac (DIC), avec comme objectif de créer un procédé couplé entre les deux POA procédé Fenton et Plasma Glidarc permettant de: (i) minéraliser complètement les polluants; (ii) exploiter le couplage entre les deux POA basé sur une économie d'énergie.

Le mémoire de thèse est structuré en une introduction, quatre chapitres, une conclusion et quatre annexes.

- Un premier chapitre théorique consacré à une synthèse bibliographique sur la problématique de la pollution par les médicaments, où est abordé également une théorie sur les procédés d'oxydations d'avancée.
- Un deuxième chapitre présente les polluants étudiés et les différentes méthodes de traitement et d'analyse employées au cours de ce travail.
- Un troisième chapitre traite de l'étude du traitement par procédé Fenton et plasma Glidarc en solutions aqueuses.
- Un quatrième et dernier chapitre montre l'intérêt du couplage entre les deux POA Fenton- plasma-GAD en comparant les résultats des procédés employés seuls et en système combiné pour le traitement des produits pharmaceutiques.



Chapitre I. Synthèse bibliographique: rejet pharmaceutique - Procédés d'Oxydation Avancée

Introduction

La présence et le devenir des contaminants d'intérêts émergents (CIE) dont font partie les produits pharmaceutiques et de soins personnels (PPSP) dans les eaux superficielles inquiètent par leur impact sur la vie aquatique.^[1]

Leur présence dans les eaux peut s'expliquer par:

- i. l'excrétion des médicaments et de leurs métabolites après utilisation par les patients;
- ii. les rejets des établissements de soins;
- iii. les rejets des médicaments non utilisés et périmés;
- iv. les effluents des industries pharmaceutiques.

Selon les différentes catégories d'eau et les substances médicamenteuses, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng.L^{-1} à mg.L^{-1} dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de mg.L^{-1} dans les effluents industriels et les eaux résiduelles.

Dans le but d'éliminer les substances pharmaceutiques par les procédés de traitement cités ci-dessous, il faut connaître le type, la source, la relation dose-effet significatifs de ces produits sur la flore et la faune.

I.1. Classification des médicaments

Afin de faciliter les applications thérapeutiques des médicaments, ils ont été classés en différentes familles, subdivisées en groupes et sous-groupes selon des critères de classification suivant:^[2]

1. Le mode d'action.
2. L'origine.
3. La nature chimique.
4. La modalité d'action.
5. Le spectre d'action.

Le tableau ci-après résume quelques classes de médicaments avec quelques exemples pour chaque classe.^{[3], [4]}

Tableau I.6. Quelques classes thérapeutiques de médicaments.

CLASSE	Exemple	CLASSE	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	▪ Aspirine ▪ Paracetamol ▪ Phenazone ▪ Tramadol	▪ Anticancéreux	▪ Cyclophosphamide ▪ Ifosfamide
		▪ Anticoagulants	▪ Warfarine
		▪ Anticonvulsivants	▪ Carbamazépine
Antiarythmiques	▪ Amiodarone	▪ Anti-diabétiques	▪ Metformine
Anti-asthmatiques	▪ Salbutamol	▪ Antifongiques	▪ Amphotéricine B
Antibiotiques	AMINOGLYCOSIDES	▪ Antigoutteux	▪ Allopurinol
	▪ Apramycine	▪ Antihistaminiques	▪ Cimetidine
	▪ Kanamycine	▪ Anti-hypertenseurs	▪ Propranolol
	β-LACTAMINES, PENICILLINES	▪ Anti-inflammatoires non stéroïdiens	▪ Aspirine ▪ Acide salicylique ▪ Ibuprofène
	▪ Amoxicilline	▪ Antiseptiques	▪ Triclosan
	▪ Ampicilline	▪ β -bloquants	▪ Atenolol ▪ Bisoprolol ▪ Carazolol
	CEPHALOSPORINES	▪ Bronchodilatateurs	▪ Fenoterol
	▪ Cefaclor	▪ Régulateurs lipidiques	▪ Fénofibrate et acide fénofibrique
	▪ Cefalexine	▪ Stéroïdes et hormones	▪ Progestérone ▪ Testostérone
	SULFONAMIDES	▪ Stimulants cardiaques	▪ Digoxine
	▪ Sulfaméthoxazole	▪ Stimulants système nerveux centrale	▪ Caféine
	▪ Sulfachloropyridazine		
	FLUOROQUINOLONES		
	▪ Ciprofloxacine		
	▪ Erythromycine		
	MACROLIDES		
	▪ Erythromycine		
	▪ Tylosine		

I.2. Sources de contamination de l'environnement par les composés pharmaceutiques

Les principales sources de pollution des eaux par les substances d'origines pharmaceutiques sont:

- Effluents hospitaliers
- Urines de personne ingérant des médicaments
- Eaux urbaines contaminées par les deux sources précédentes
- Lixiviats mal collectés
- Compléments alimentaires et traitements vétérinaires utilisés pour les animaux d'élevage

- Eaux souterraines profondes contaminées antérieurement lorsque les normes de rejet étaient moins strictes qu'actuellement.

La figure I.1 illustre les sources et les voies possibles de la présence de résidus médicamenteux dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau de robinet.

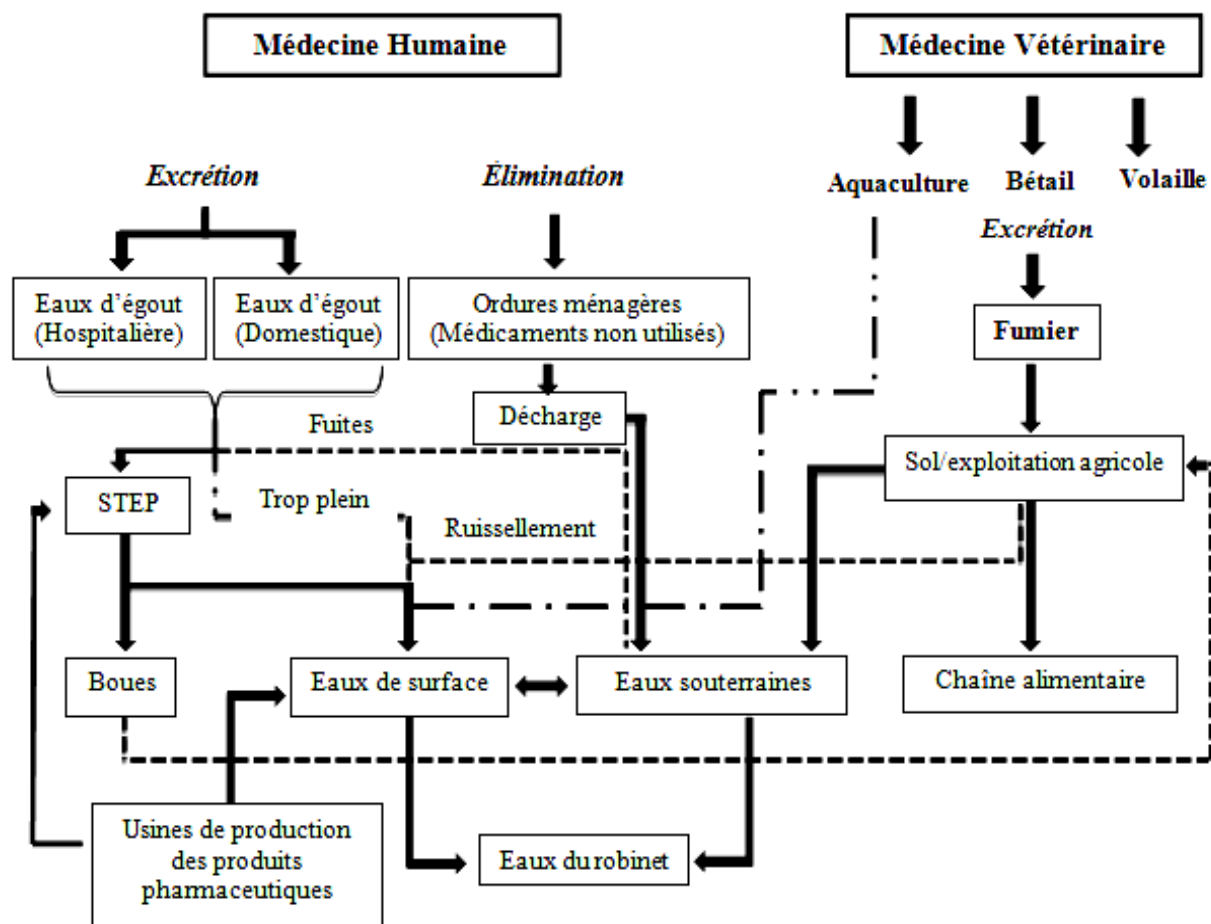


Figure I.3. Sources et voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique.^[5]

Les médicaments absorbés par des patients (humains et animaux) sont ensuite excrétés et rejetés dans l'environnement par les chasses d'eau, les hôpitaux, l'épandage des boues de station d'épuration etc, sous leurs formes initiales ou sous formes de leurs métabolites (30% des médicaments fabriqués en 1992 et 1995 étaient liposolubles^[6], ce qui permet le passage à travers la membrane cellulaire, puis la libération du principe actif à l'intérieur de la cellule). Ainsi, une fois dégagés dans l'environnement, ils entrent dans la chaîne alimentaire et se concentrent de plus en plus. D'autres médicaments, conçus pour être résistants, ont une

structure chimique qui se maintient suffisamment longtemps pour exercer une action thérapeutique. Une fois excrétés, ils persistent dans l'environnement et restent chimiquement actifs. De plus, lorsque une personne ou un animal absorbe un médicament, 50 à 90% sont jetés tels quels ^[6]; le reste de l'excrétion se fait sous forme de métabolites (produits chimiques dérivés de l'interaction du corps et des médicaments). Certains métabolites sont plus liposoluble encore que le médicament dont ils sont dérivés.

Le mode de contamination des eaux de surface (rivières, lacs, etc) le plus courant est le suivant: les substances pharmaceutiques, rejetées par les hôpitaux ou les particuliers sous traitement, sont collectées dans les stations de traitement et d'épuration urbaines (STEP).

Certains composés peu ou pas biodégradables échappent au traitement biologique et sont déversés en rivière par les STEP. Certains médicaments (antibiotiques, désinfectants) sont toxiques pour les bactéries peuplant les bassins de boues activées et non métabolisées.

Une étude a montré que d'autres composés étaient simplement chimiquement trop résistants à la biodégradation pour être efficacement traités par les stations d'épuration urbaines dimensionnées avant tout pour éliminer la pollution organique classique ^[7]. Il est probable que des STEP dimensionnées pour des temps de séjour des effluents plus longs dans les bassins biologiques permettraient la décomposition de certains composés pharmaceutiques.

Actuellement, les composés pharmaceutiques non traités sont rejetés dans le milieu naturel, d'où commence la diffusion des polluants dans l'environnement (rivières, aquifères, sols). Les composés pharmaceutiques rejetés dans les eaux sont en général très faiblement dosés, à des concentrations de l'ordre de quelque nano-gramme par litre à quelques centaines de microgrammes par litre, mais ils restent chimiquement actifs pouvant contaminer les réseaux des eaux.

I.3. Les classes de substances pharmaceutiques retrouvées dans l'environnement

Ces dernières années, une attention scientifique a été particulièrement consacrée à la présence de composés pharmaceutiques dans l'environnement. Ce qui a abouti à un nombre croissant de publications confirmant la présence de produits pharmaceutiques dans une variété d'échantillons de l'environnement, par exemple les effluents des stations d'épuration (STEP), les eaux de surface, les eaux souterraines ^{[5], [8]–[17]}, l'eau potable ^[18] et l'eau de mer,

carbamazépine 2 ng.L⁻¹, propyphénazone 0,6 ng.L⁻¹ et l'acide clofibrique 7,8 ng.L⁻¹ ont été mesurés en mer du Nord^{[19], [20]}.

Plus de 150 produits pharmaceutiques de différentes classes thérapeutiques ont été détectés jusqu'au micro grammes par litre dans diverses matrices environnementales^{[17], [21]}, incluant une grande variété de composés: régulateurs de lipides, hormones, antibiotiques, anticancéreux et d'autres cytotoxiques, antiépileptique, etc.

Le tableau I.2 résume quelques substances médicamenteuses parmi celles les plus souvent retrouvées dans l'environnement.

Tableau I. 7. Composés pharmaceutiques fréquemment trouvés dans l'Environnement. ^{[22]–[25]}

<i>Groupes</i>	<i>Produits pharmaceutiques</i>
Antibiotiques	Ofloxacin, chlortétracycline, oxytétracycline, streptomycine, fluméquine, ciprofloxacine, triméthoprime, pénicilline, lincomycine, amoxicilline, spiramycine, azithromycine, clarithromycine, érythromycine, N4-acétyl-sulfaméthoxazole, sulfaméthoxazole, roxithromycine, sulfaméthazine
Antidépresseur	Miansérine
Tranquillisants	Diazépam
Antiépileptiques	Carbamazépine
Anti-inflammatoires/analgésiques	Acide acétylsalicylique (aspirine), diclofénac , ibuprofène, acétaminophène, métamizol, codéine, indométhacine, naproxène, phénazone, fénoprofène, paracétamol
Agents de contraste	Diatrizoate, iohexol, ioméprol, iopanolol, iopromide, acide iothalamine, acide ioxithalamine
Estrogènes et hormones	17-β-estradiol, 17-α-éthinyloestradiol, diéthylstilbestrol, estrone, diéthylstilbestrol acétate
Bêta-bloquants	Métoprolol, propranolol, nadolol, aténolol, sotalol, bétaxolol
Anticancéreux	Cyclophosphamide, ifosfamide
Diurétiques	Furosémide
Régulateurs lipidiques	Bézafibrate, acide clofibrique, fénofibrate, gemfibrozil

I.4. Produits pharmaceutiques étudiés

Dans notre étude nous avons choisi deux substances pharmaceutiques aromatiques azotées, ces produits sont très couramment détectés dans les réseaux d'eau usée. Un analgésique: **le paracétamol** (PCM) et un anti-inflammatoire: **le diclofénac** (DIC).

- ❖ Le paracétamol et ses métabolites toxiques ont été trouvés dans les eaux de surface, les effluents et les eaux de boisson. Sa présence et ses effets toxiques sur les microorganismes dans les systèmes aquatiques ont été reporté par différents auteurs^{[26], [27]}. Les concentrations détectées sont très variables: 14,7 ng.L⁻¹ en France^[28], 24- 435 ng.L⁻¹ en Thaïlande^[29], 1968 ng.L⁻¹ en Espagne^[30] et jusqu'à 13,2 µg.L⁻¹ au Costa Rica^[31], 150 µg.L⁻¹ aux Etats-Unis^[32], 218 µg.L⁻¹ en Chine^[33], 246 µg.L⁻¹ en Angleterre^[34]. Le PCM a été détecté dans les effluents des stations d'épuration des eaux usées européennes à des concentrations allant jusqu'à 11,3 µg.L⁻¹ et à plus de 65 µg.L⁻¹ dans la rivière Tyne au Royaume-Uni^[35]. Au niveau du bassin Rhône-Méditerranée, en aval d'une station d'épuration urbaine: le paracétamol a été observé à 250 µg.L⁻¹^[36], il serait d'origine à la fois médicamenteuse et, surtout, alimentaire.

Le Paracetamol (N-acetyl-para-aminophenol or para-acetyl-amino-phenol, aussi connu sous le nom Acetaminophene) est *un anti-inflammatoire non stéroïdien* (AINS). Il est largement utilisé comme analgésique pour soulager différentes douleurs et comme antipyrétique *pour soigner la fièvre. En cas de surdosage, il peut causer une sévère hépatotoxicité et une insuffisance hépatique aigue*. Le PCM consommé est expulsé dans l'urine associé à un glucuronide ou à une molécule de sulfate.

Environ 58 à 68% de PCM est excrété du corps humain durant l'utilisation thérapeutique^[37]. Sa solubilité de 14 g.L⁻¹^[38] et sa volatilisation exprimée par la constante d'Henry ($H = 6,42 \cdot 10^{-11} \text{ atm.m}^3 \text{ mole}^{-1}$)^[39], indiquent que le PCM se trouve en phase aqueuse des eaux superficielles avec la possibilité de migrer vers les sédiments et les eaux souterraines.

Le paracétamol est un polluant synthétique résistant aux traitements conventionnels. Toutefois, certains traitements en solution aqueuse ont été appliqués pour le dégrader tels que les procédés:

- Chimique^{[40], [41]};
- Electrochimique^{[27], [42]–[45]};
- Sonolyse^[46];
- Fenton^{[47], [48]};
- Photo-Fenton^{[49]–[51]};
- Solaire/TiO₂ et solaire/photo-Fenton^{[52], [53]};

- Solaire-photo-électro-Fenton^[54];
- Ozonation et oxydation H_2O_2 /UV ^[40];
- Ozonation catalysée par photo-Fenton^[49];
- TiO_2 photocatalyse ^{[41], [55]–[59]};
- Electro-catalyse^[60].

Le tableau ci- dessous récapitule quelques résultats concernant l'élimination du PCM par les différents procédés de type de procédés d'oxydation avancée (POA).

Tableau I.8. Performances des divers POA pour l'élimination du Paracétamol

POA-catalyseur	[PCM]	Conditions optimales	Observations
H_2O_2 /UV (254 nm) ^[40]	1,51 mg.L ⁻¹	$[H_2O_2] = 0,02$ mol/L pH = 5,5	▪ UV seul: minéralisation négligeable en 4 mn ▪ H_2O_2/UV: Conversion $\geq 90\%$ (1 min), %COT = 40% (4 mn). ▪ Identification des intermédiaires: hydroquinone et les acides carboxyliques.
Sonolyse/UV ^[46]	25 mg.L ⁻¹	f = 574 kHz, $P_{US} = 32$ W, $[H_2O_2] = 700$ mg/L, t = 4h	▪ Elimination (95%) ▪ minéralisation négligeable grâce à la formation des produits intermédiaires récalcitrants.
Ozonation O_3 ^[40]	0,8 g.L ⁻¹	Introduction d'air enrichi en oxygène à 2% vol = 36 L/h. T= 25°C	▪ Conversion complète en 20 mn ▪ Réduction de COT en 2h : 20% avec pH= 2 30% avec pH= 7 ▪ Identification des intermédiaires par GC/MS et HPLC/UV : les acides oxalique et formique
O_3 / Fe^{2+} et/ou Cu^{2+} avec ou sans irradiation UVA (300-420 nm) ^[49]	157 mg.L ⁻¹	$1g(O_3)h^{-1}$, pH = 3, T= 25°C $[Fe^{2+}] = 1,0$ mM, $[Cu^{2+}] = 0,25$ mM, t = 4 h	▪ Taux de minéralisation : Ozonation seul : 39% Ozonation catalytiques ($[Fe^{2+}] = 1,0$ mM), ou $1,0$ mM $Fe^{2+} + 0,25$ mM $Cu^{2+} + UVA$) : $\geq 83\%$ ▪ Identification des intermédiaires par GC/MS: hydroquinone, acétamide, benzoquinone, 2-hydroxy-4-(N acétyl)aminophénol et les acides carboxyliques.

TiO ₂ /UV (365nm)/O ₂ ^[61]	4 mM	[TiO ₂] = 0,4 g.L ⁻¹ , [O ₂] = 36,5 g.L ⁻¹ , pH = 9,5	▪ Constante de vitesse de dégradation du paracétamol plus élevée k = 16.5 10⁻³ mn⁻¹
TiO ₂ /UV (365nm)/O ₂ ^[62]	40 mg.L ⁻¹	[TiO ₂] = 2 g.L ⁻¹ , V = 250 mL, Q(O ₂) = 100 mL. mn ⁻¹ , t = 300 mn.	▪ Conversion (97%), COT% (30%) ▪ Produits intermédiaire: Hydroquinone, Benzoquinone.
TiO ₂ /UV (365nm)/O ₂ ^[53]	50 ppm	[TiO ₂] = 2 g.L ⁻¹ , pH = 7,9, T= 25°C, 4 lampes (15 W), Balayage d'Oxygène avec un débit de 100 mL/mn. t = 4h.	▪ Conversion (100%) ▪ Minéralisation (72%) ▪ Identification des intermédiaires par HPLC/UV: Hydroquinone, Benzoquinone, p-aminophénol et p-nitrophénol.
CuO/TiO ₂ /Al ₂ O ₃ /U V(365nm) ^[55]	96 mg.L ⁻¹	[H ₂ O ₂] = 0,01M, [Na ₂ SO ₄] = 0,5M, pH = 5,0, lampe à mercure (3,3 KW,hm ⁻³), t = 1h.	▪ Dégradation : 96% ▪ Produits intermédiaire: Hydroquinone, acides carboxyliques (oxamique et oxalique)
TiO ₂ -photoelectro- dégradation ^[58]	40 ppm	TiO ₂ (nano-pore), [Na ₂ SO ₄] = 0,1 mol/L, UV (14 W), t = 3h.	▪ Dégradation% = 79,72% ▪ COT% = 59,30%
TiO ₂ /K ₂ S ₂ O ₈ ^[61]	0.1 mM	[K ₂ S ₂ O ₈] = 1,0 g.L ⁻¹ , pH = 9, température du système =22°C, t = 9 h	▪ Dégradation : ➢ 75% avec TiO₂ seul ➢ 100% TiO₂ dopé par K₂S₂O₈
Fenton ^[47]	5 mM	[H ₂ O ₂] = 25 mM, [Fe ²⁺] = 0.1 mM, pH = 3,0 t = 40 mn.	▪ Elimination = 99% ▪ DCO% = 34% ▪ COT% = 14%

❖ Le diclofenac (DIC) est l'un des médicaments sans ordonnance le plus populaire et le plus largement disponible dans le monde. Diclofenac (éthyl 2- [2- (2,6-dichlorophényl) aminophényl] ou acide 2- (2,6 dichlorophénylamino) phénylacétique) est un anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS) et largement utilisé pour soulager la douleur ^[63]

et couramment utilisé en médecine comme antalgique, antiarthritique et antirhumatismale, il est largement consommé avec une consommation annuelle estimée à 940 tonnes^[64].

DIC avec ses métabolites humains entrent dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP) à travers les égouts^{[64], [65]}, ayant une faible efficacité d'élimination et souvent trouvé en concentrations élevées dans l'eau des effluents^{[66]–[69]}. Des résidus de diclofénac ont été détectés dans les boues d'épuration avec des concentrations de 2 à 140 ng/g^{[70]–[73]}. Des résidus de DIC ont été détectés dans un environnement aqueux^[67] où ils peuvent causer des dommages à l'ADN avec une immunosuppression induite et une génotoxicité chez les poissons^[74].

La structure chimique du diclofenac renferme un atome de chlore et ses résidus ne sont donc pas facilement biodégradables dans l'environnement. Le métabolisme du DIC a été étudié et décrit chez les mammifères, les champignons et les micro-organismes^{[68], [75]}. Le DIC est extrêmement toxique pour les oiseaux et pourrait vraisemblablement s'infiltrer dans le sol sous les cadavres de bétail contenant des résidus de DIC^{[66], [67]}.

Même à de très faibles concentrations, des effets indésirables ont été observés dans différents organismes. Chez la truite arc-en-ciel, le foie, les reins et les branchies, l'effet observé le plus faible sur la cytopathologie s'est produit à 1 µg.L⁻¹^[76]. En ce qui concerne l'effet écologique, les résidus de diclofénac ont provoqué un déclin de la population de vautours au Pakistan^[77].

Plusieurs procédés de traitements ont été appliqués pour dégrader le diclofenac tels que les procédés :

- Chimiques^{[78]–[80]}
- Electrochimique^{[81]–[84]}
- Sonolyse^{[85]–[87]}
- Ozonation^{[78], [83]}
- Fenton^{[88], [89]}
- photo/solaire Fenton^{[88], [90]–[92]}
- Photocatalyse^{[87], [93], [94]}
- Photo-électrocatalyse^{[95]–[97]}

Le tableau I.4 résume quelques résultats concernant l'élimination du diclofénac par les différents procédés POA.

Tableau I.9. Performances des divers POA pour l'élimination du diclofenac

POA-catalyseur	[DIC]	Conditions optimales	Observations
Oxydation avec H ₂ O ₂ en présence de catalyseur hétérogène [79]	20 mg/L	m(MOLox W 2101) = 5 g, T = 60°C t = 30 mn V _{perhydrol} = 2,5 mL (solution de 30% de H ₂ O ₂ dans l'eau)	▪ Identification des intermédiaires par GC/MS: acide oxalique, malonique, acides hydrochloriques ▪ Taux de Conversion 100%
Sonolyse/UV [96]	40 mg/L	f = 20 kHz, P = 400 W.L ⁻¹ , t = 60 mn	▪ Taux de minéralisation: 55%
Ozonation O ₃ [98]	80 mg/L	Φ = 31 g.h ⁻¹ . t = 40 mn.	▪ Conversion complète ▪ Réduction de COT : 30%
Oxydation électrochimique en présence de diamant dopé au bore (BDD) et en Ta/PbO ₂ [84]	175 mg/L	[Electrlyte] = 2 g/L j _{app} = 100 mA/cm ² (densité de courant) pH = 3, T= 25°C, t = 2,5 h	▪ Taux de dégradation (DCO%) : ➤ Electro-oxydation en BDD: 71% ➤ Electro-oxydation en Ta/PbO₂: 97%
TiO ₂ - photocatalytique [99]	15 mg/L	[TiO ₂] = 200 mg/L, t = 2 h	▪ disparition presque complète du diclofénac. ▪ Analyse chromatographique (HPLC/UV et HPLC/MS) montrent des pics correspond formation des produits intermédiaires.
Fenton/ catalyseur (pyrite) [89]	0,017 mM	[pyrite] = 0,5 mM, [Fe ²⁺] = 0,5 mM, [H ₂ O ₂] = 1,0 mM, pH = 4, T= 25 ± 0,5°C	▪ Taux de dégradation : ➤ Fenton classique: 65% → 180s ➤ pyrite-Fenton: 100% → 120s
Sonolyse + catalyseur hétérogène [85]	50 mg/L	f = 617 kHz, P = 90 W, [TiO ₂] = 100 mg/L T= 20°C t = 30 mn	▪ Conversion du chlore organique en ions chlorure. ➤ avec irradiation + TiO₂: 16% ➤ par sonolyse: 100% ▪ Taux d'élimination: 35% ▪ Formation des produits intermédiaires: ex: chlorobenzene, 2-Indolinone, 2-chlorophénol ...ect

Photo-Fenton ^[88]	0,12 mM	Lampe (400W, 254 nm) $[H_2O_2] = 340 \text{ mg/L}$ $[Fe^{3+}] = 14 \text{ mg/L}$ pH = 2,8 t = 40 mn. T= 20°C $\Phi = 200 \text{ mL/mn}$	▪ Taux de dégradation: 100% ➢ la dégradation est rapide dans le cas du photo-Fenton par apport du Fenton. ▪ Taux de minéralisation (COT %): ➢ Fenton : 35% dans 60 mn ➢ photo-Fenton: 100% dans 50 mn ▪ Formation des produits aliphatique et aromatique.
------------------------------	---------	--	--

I.5. Techniques de traitement (POA)

I.5.1. Généralités

Actuellement les procédés et les techniques de traitement des eaux les plus utilisés sont les procédés d'oxydation avancée (POA). Ces derniers sont capables de produire le radical hydroxyle ($\cdot OH$) en quantité importante, une espèce hautement réactive qui assure la purification de l'eau. Le but des procédés d'oxydation est la dégradation des polluants de façon ultime en produits finaux tels que le dioxyde de carbone (CO_2), l'eau (H_2O) et les composés minéraux, ce qui conduit au moins à des produits intermédiaires, le plus souvent inoffensifs^[100].

L'existence d'une variété de POA implique une multitude façon de produire le radical hydroxyle. Les POA peuvent être sélectionnés et utilisés selon les besoins spécifiques de chaque eau résiduaire. Ils peuvent être réalisé selon l'oxydant utilisé (ozone, peroxyde d'hydrogène), l'ajout ou non du catalyseur homogène (ion ferreux Fe^{2+}) ou hétérogène (dioxyde de titane TiO_2) et l'apport ou non de l'énergie tels que ultrason, énergie électrique, rayonnement UV.

L'efficacité de ces procédés dépend de nombreux paramètres tels que la concentration en oxydant, l'intensité de la lumière UV, le pH de la solution, la température, etc. La composition du milieu doit également être prise en compte, l'efficacité de l'oxydation pouvant être réduite en raison de la consommation des $\cdot OH$ par des composés organiques et/ou inorganiques^[101].

Les POA ont été proposés pour réduire la DCO, la toxicité et pour l'amélioration de la biodégradabilité des effluents par la modification de la structure des molécules organiques^[102], qui pourront par la suite subir un traitement biologique^[103], ou être minéraliser totalement^[104].

Les POA présentent des avantages tels que la croissance de la vitesse d'oxydation des polluants organique ; leur changement vis-à-vis de la variation de concentration et aussi la réduction des équipements. Par contre ils ont comme inconvénient le coût parfois élevé de traitement et la prise de mesure de sécurité appropriée à cause de l'utilisation des produits chimiques très réactifs ainsi que l'apport d'une source d'énergie dans certains cas^[105].

Les POA peuvent être classés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode appliquée pour produire les radicaux $\cdot\text{OH}$: chimique, photochimique, électrochimique, sono-chimique, etc.

Nous présentons dans ce qui suit les deux procédés d'oxydation avancée employés dans notre étude, l'oxydation Fenton et le plasma non thermique (Glidarc).

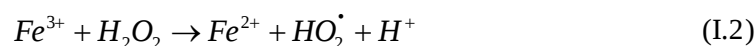
I.5.2. Oxydation Fenton

La réaction homogène de Fenton est une réaction qui se produit en présence d'ion ferreux (Fe^{2+}) ou ferrique (Fe^{3+}) et de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) par l'intermédiaire d'une réaction en chaîne aboutissant à la formation des radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$ qui est un oxydant puissant.

Le mélange de fer ferreux et de peroxyde d'hydrogène est appelé aussi réactif du Fenton permet de donner le radical hydroxyle $\cdot\text{OH}$ ^[100] selon la réaction I.1:



Dans le cas d'excès de Fe^{2+} , le système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ se transforme rapidement en système $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$. Une cinétique de catalyseur (renouvellement de Fe^{2+}) est alors mise en jeu par réaction du H_2O_2 sur Fe^{3+} suivant la réaction I.2 et dans ce cas de mélange on parle de réactif type Fenton ou Fenton Like (en Anglais).



L'efficacité du système $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ pour l'oxydation de composés organiques étant optimale pour les valeurs autour du pH 3.^{[106], [107]}

Le procédé Fenton est aussi bien adapté au traitement des effluents provenant des industries pharmaceutiques ou des hôpitaux qu'à l'élimination des médicaments sous forme

des micropolluants dans les eaux de surface, grâce à la capacité d'adaptation des concentrations d'oxydant et de catalyseur par rapport à la charge polluante^{[108]–[110]}.

I.5.2.1 Mécanisme réactionnel de l'oxydation Fenton

A. La réaction du Fenton de Fe^{2+} , Fe^{3+} et H_2O_2 en solution aqueuse

Les principales réactions intervenant dans le mécanisme de décomposition du peroxyde d'hydrogène par les espèces fer ferreux et ferrique peuvent être réparties en trois étapes:

- i. L'étape d'initiation du mécanisme de décomposition de H_2O_2 par Fe^{2+} ou Fe^{3+} .
- ii. Les étapes de propagation de chaîne selon Gozzo.^[111]
- iii. Les réactions de terminaison impliquant la recombinaison des radicaux entre eux.

Tableau I.10. Réactions d'équilibre et constantes du mécanisme de décomposition de H_2O_2 catalysée par Fe^{2+}/Fe^{3+} ^{[112], [113]}

Réactions	k (M ⁻¹ . s ⁻¹)	
➤ Initiation		
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + \bullet OH + OH^{-}$	51-57	(I.3)
Catalyse : régénération du fer (II)		
$Fe^{3+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+}$	3,1.10 ⁻³	(I.4)
$Fe^{3+} + HO_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2 + H^{+}$	2.10 ⁴	(I.5)
$Fe^{3+} + O_2^{\bullet} \rightarrow Fe^{2+} + O_2$	5.10 ⁷	(I.6)
➤ Propagation		
$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	3,3.10 ⁷	(I.7)
$HO_2^{\bullet} \rightarrow H^{+} + O_2^{\bullet}$	1,6 .10 ⁵	(I.8)
$RH + HO^{\bullet} \rightarrow R^{\bullet} + H_2O$	10 ⁷ -10 ⁸	(I.9)
➤ Terminaison		
$Fe^{2+} + \bullet OH \rightarrow Fe^{3+} + HO^{-}$	4,3.10 ⁸	(I.10)
$\bullet OH + H_2O_2 \rightarrow H_2O + HO_2^{\bullet}$	2-3,8.10 ⁷	(I.11)
$Fe^{2+} + HO_2^{\bullet} + H^{+} \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	1,2.10 ⁶	(I.12)
$HO^{\bullet} + HO^{\bullet} \rightarrow H_2O_2$	5,2.10 ⁹	(I.13)
$HO_2^{\bullet} + HO_2^{\bullet} \rightarrow H_2O_2 + O_2$	7,1.10 ⁹	(I.14)

B. La réaction Fenton en présence de composés organiques et inorganiques

Les substances organiques réagissent avec les radicaux hydroxyles générés selon différents mécanismes: ^[114]

- Migration d'un atome d'hydrogène attaché à un carbone aliphatique (eq I.9).
- Addition électrophile sur un double liaison ou un noyau aromatique (eq I.15)
- Transfert d'électrons (eq I.16)

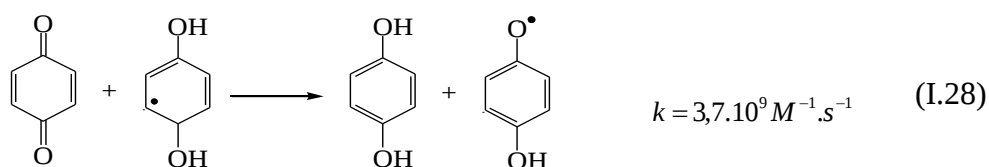
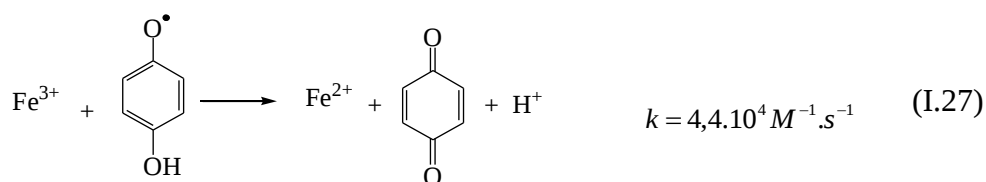
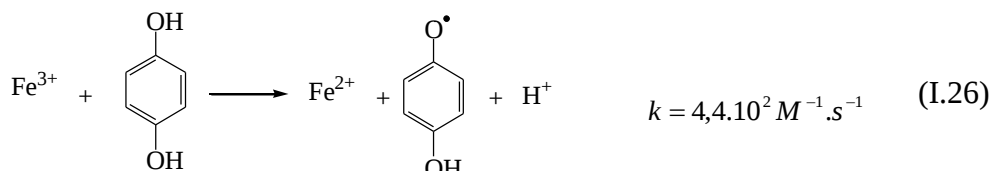
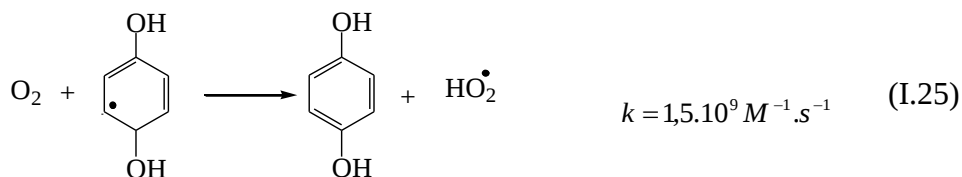


Les radicaux organiques ainsi générés continuent à réagir en prolongeant la réaction en chaîne en fonction du potentiel d'oxydoréduction du radical organique généré comme l'indiquent les réactions I.17 à I.20. Le peroxyde organique généré par la réaction I.20 peut réagir avec le Fe^{2+} de façon similaire au peroxyde d'hydrogène (eq I.21). La réaction de $R\bullet$ avec l'oxygène dissous conduit au radical $HO_2\bullet$ (équations I.22 et I.23) et permet ainsi de régénérer le H_2O_2 selon l'équation I. 14 ^[115].



Dans le cas des polluants aromatiques, le noyau cyclique est en générale hydroxylé (avant d'être rompu au cours du processus d'oxydation), formant des composés intermédiaires de type hydroquinone (équations I.24 et I.25). Ceux-ci fournissent une voie alternative plus rapide pour la régénération du fer ferreux, décrit par les équations I.26 et I.27.

Les benzoquinones formées peuvent à leur tour être réduites selon l'équation I.28. Cependant, le cycle catalytique utilisant les équations I.24 à I.28 est rapidement interrompu, car il entre en compétition avec les réactions d'ouverture de cycle qui conduisent à la minéralisation de la molécule ^[116].



La réaction de Fenton conduit rarement à une minéralisation totale des polluants organiques, car les acides carboxyliques formés comme intermédiaires sont difficilement dégradés. Il est aussi connu que certains acides carboxyliques en particulier les polyacides forment des complexes stables avec le fer, qui en l'absence d'irradiation UV/Vis inhibent la réaction en immobilisant le métal sous une forme inactive (eq I.29) ^[117].



L: mono- et di-acides carboxyliques.

Par ailleurs, à cause de son potentiel d'oxydation élevé, le radical hydroxyle peut également réagir avec les ions inorganiques présents dans la solution. Plusieurs auteurs ont décrit l'effet particulièrement négatif des ions carbonates, phosphates et chlorures sur la réaction de Fenton: ^{[101], [115], [118], [119]}

- ❖ Les ions phosphates ont un double effet négatif: ils précipitent le fer et piègent les radicaux hydroxyles.

- ❖ Les ions carbonates peuvent piéger les radicaux hydroxyles. Les radicaux carbonates formés sont particulièrement inefficaces pour la dégradation de la matière organique ^[115].
- ❖ Les ions chlorures peuvent avoir un double effet négatif: i) les radicaux chlorés sont des oxydants potentiellement plus faibles, diminuant l'efficacité de l'oxydation; ii) ces ions peuvent s'accorder, par voie électrophile, aux doubles liaisons, et former ainsi des produits intermédiaires chlorés indésirable ^[101].

I.5.2.2. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

En générale les principaux facteurs qui influent sur l'efficacité du procédé Fenton sont les paramètres physico-chimiques tel que le pH de milieu réactionnel, la concentration de l'oxydant peroxyde d'hydrogène ainsi que la concentration du catalyseur (fer ferreux ou ferrique), la température et l'oxygène dissous dans le milieu.

Dans le chapitre III sera mentionné, l'effet de chaque paramètre sur le rendement de la réaction Fenton.

I.5.3. Plasma

Considéré comme le quatrième état de la matière et électriquement neutre, le plasma représente un milieu ionisé qui résulte de la circulation d'un gaz entre au moins deux électrodes reliées à une source d'énergie haute tension. Cette énergie pouvant provenir d'un bombardement électronique, d'un rayonnement, d'un champ magnétique, d'une énergie thermique ou ultrasonique, d'une onde de choc et aussi d'une décharge électrique qui donne naissance à un milieu composé d'électrons libres, d'ions, des photons et des particules atomiques ou molécules diversement excitées et neutres ^[120].

Ce procédé génère en fonction du gaz vecteur une diversité d'oxydants très réactifs ; par exemple en plasma d'air humide les radicaux tels que $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{O}$, $\text{HO}_2\cdot$ et $\text{NO}\cdot$ et les espèces réactives stables telles que O_3 , H_2O_2 et les NO_x sont des espèces majoritairement rencontrées. L'oxydation des polluants par procédé plasma peut se faire en phase liquide, phase solide, phase gazeuse ou en milieu diphasique, mais aussi son application à l'échelle industrielle reste un défi ^[121].

I.5.3. 1. Les types de plasma

La figure I.2 montre les deux grands types de plasma : plasma thermique ou chaud et le plasma non thermique ou froid.

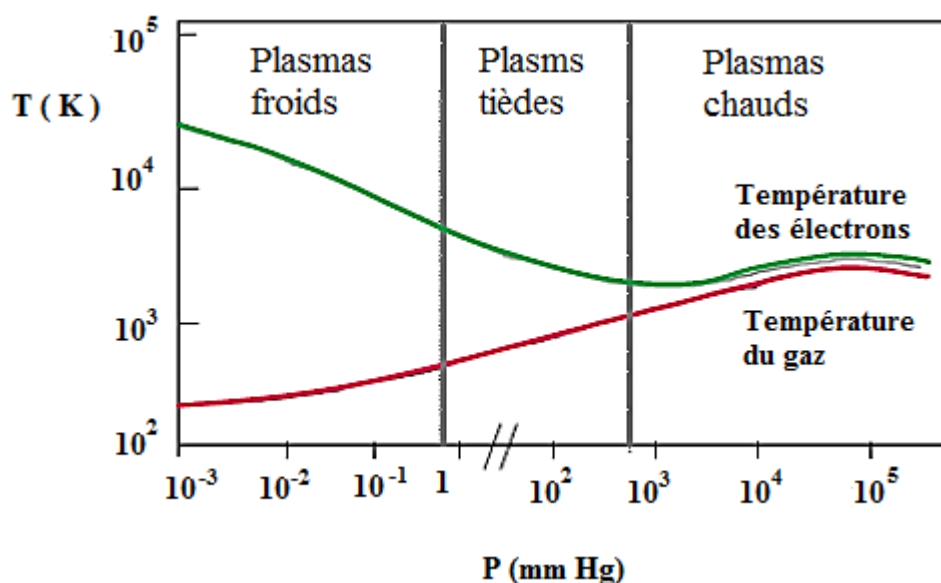


Figure I.4. Evolution de la température des espèces lourdes (T_g) et des électrons (T_e) en fonction de la pression

Entre ces deux types de plasmas, existe un autre milieu appelé parfois plasma « tiède » obtenu à température modérée et à pression proche de la pression atmosphérique et dont les propriétés présentent des analogies avec les deux autres cas limités^[122].

On distingue deux types de température en procédé plasma :

- La température du gaz **T_g** obtenue à partir des énergies cinétiques moyennes des particules lourdes ;
- La température des électrons **T_e** obtenue à partir des énergies cinétiques des électrons.

A. Plasmas thermiques ou chauds

Ces derniers sont définis et caractérisés par les hautes pressions ($P \geq 1 \text{ atm}$) et l'équilibre thermodynamique réalisé entre les électrons et les espèces lourdes (de l'ordre de 5000 °K)^[123]. Des exemples de ce type de plasma sont l'arc électrique et les torches à plasma^[122].

i. L'arc électrique

L'arc électrique est une décharge dite avec rupture. Ce dernier est généré à pression atmosphérique entre deux électrodes suffisamment rapprochées et alimentées par un générateur pouvant délivrer de fortes intensités de courant et des tensions élevées. Cette décharge est caractérisée par une densité de courant élevée ($> 10 \text{ A}$), une tension allant de 10 à

20 Volt ^{[124], [125]}. La température macroscopique de l'arc est élevée (10^3 à 10^4) pouvant provoquer la fonte du métal des électrodes. Cette propriété a conduit à l'utilisation de ce plasma dans la soudure à arc électrique ^{[124], [125]}.

ii. Torche à plasma

La torche à plasma est un arc électrique est généré entre une électrode en tungstène positionnée le long d'une deuxième électrode tubulaire en cuivre qui sert à approvisionner en gaz plasmagène. Les applications de la torche sont l'analyse élémentaire spectroscopique par excitation en milieu plasma (spectrométrie ICP), le dépôt des couches réfractaires par fusion et projection, et l'incinération des déchets ^[123].

B. Plasmas non thermiques ou froids

Aussi générés par un champ électrique, ils sont caractérisés par une pression réduite ($P < 10^{-1}$ atm) et une température très élevée des électrons ($T_e = 10^5$ - 10^6 °K et $T_g = 10^2$ - 10^3 °K) leur permettant d'interagir avec d'autres particules du plasma en leur procurant une importante réactivité. Plus facile à obtenir ces plasmas faiblement ionisés sont aussi plus stable à pression atmosphérique ^{[126]-[128]}.

Les électrons accélérés par le champ électrique entre en collision non élastique avec les espèces lourdes et ensuite leur transfèrent une partie de leur énergie cinétique pour d'où la production des espèces réactives comme les espèces métastables, les radicaux et les ions. Les plasmas non thermiques sont très utilisés et peuvent être adaptés à plusieurs applications (dépollution des liquides et des sols par exemple) grâce aux espèces réactives créées.

Parmi les plasmas non thermiques on trouve les techniques de l'effluage électrique qui sont : la décharge couronne, la Décharge à Barrière Diélectrique (DBD) et la décharge glissante ou Glidarc, etc ^[129].

i. L'effluage électrique

L'effluage électrique développe une décharge électrique qui génère un plasma à pression atmosphérique, tout en conservant une température macroscopique proche de la température ambiante. C'est un plasma qui regroupe diverses techniques dont celles citées précédemment, et est qualifié de plasma tiède chez certains chercheurs car il rappelle à la fois le plasma thermique et le plasma froid ^[130]. L'utilisation de ce type de plasma se fait à travers les réactions chimiques telles que l'oxydation, l'acidification et la complexation. Ils sont

appliqués dans la dépollution et les traitements de surfaces métalliques (couches minces, revêtement contre la corrosion).

ii. La décharge couronne

Etudiée depuis fort longtemps, la décharge couronne est un moyen d'effluvage qui s'obtient en appliquant une d.d.p convenable entre deux conducteurs dont les rayons de courbure respectifs sont très différents (pointe-plan, pointe- cône, fil-tube). Les phénomènes intervenants dans cette décharge dépendent de la polarité de l'électrode de plus faible rayon de courbure. La décharge couronne comprend deux zones distinctes : la zone d'ionisation lumineuse localisée autour de l'électrode de plus faible rayon de courbure et la zone de diffusion où les ions se déplacent le long des lignes de champ. Cette décharge présente un champ d'applications variées du fait de sa facilité d'obtention ^[131].

iii. La décharge à barrière diélectrique DBD

Les décharges à barrière diélectrique DBD se caractérisent par la présence d'un composant diélectrique (matériaux semi-conducteur ou isolant) sur au moins une des deux électrodes. ^[131]

La présence du diélectrique permet d'éviter le passage à l'arc lors de l'établissement de la décharge. Ceci résulte de l'accumulation de charges sur le matériau isolant. Ces charges, de même polarité que l'électrode opposée provoquent une chute du champ et une extinction de la décharge. Lorsque l'on travaille avec de telles décharges, il est impératif qu'elles soient alimentées par une tension alternative. Les décharges fonctionnant en présence d'un diélectrique s'allument lorsque le potentiel appliqué est supérieur à la tension de claquage du gaz, le courant qui traverse l'espace inter-électrode n'est plus uniquement que du courant capacitif et la décharge se propage à travers l'espace inter-électrode sous la forme de micro décharges ou filaments ^[131].

iv. La décharge d'arc rampant (Glidarc ou GAD)

La décharge d'arc rampant ou GAD s'obtient en appliquant une différence de potentiel (d.d.p) élevée, alternative ou continue entre deux électrodes divergentes et disposées systématiquement autour d'un jet de gaz ^[132]. Un arc électrique s'amorce au minimum d'écartement des électrodes rampe le long de ces dernières, en produit un panache de plasma tiède.

Le tableau I.6 présente différents types de réactions qui se produisent au sein du plasma et peuvent donc se regrouper en termes de réactions d'excitation, d'ionisation, de dissociation, de recombinaison et d'autres [133].

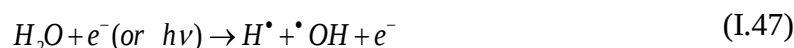
Tableau I.6: Principaux types de réactions intervenant en phase plasma [133]

Excitation	<i>par particule lourde</i>	$A + B \rightarrow A^* + B$	(I.30)
	<i>par photon</i>	$A + h\nu \rightarrow A^*$	(I.31)
	<i>par électron</i>	$A + e^- \rightarrow A^* + e^-$	(I.32)
	<i>par transfert</i>	$A + B^* \rightarrow A^* + B$	(I.33)
Désexcitation		$A^* \rightarrow A + h\nu$	(I.34)
Ionisation	<i>par particule lourde</i>	$A + B \rightarrow A^+ + B + e^-$	(I.35)
	<i>par photon</i>	$A + h\nu \rightarrow A^+ + e^-$	(I.36)
	<i>par attachement</i>	$A + e^- \rightarrow A^-$	(I.37)
Transfert de charge		$A + B^+ \rightarrow A^+ + B$	(I.38)
Dissociation	<i>par photon</i>	$A_2 + h\nu \rightarrow A + A$	(I.39)
	<i>par électron</i>	$A_2 + e^- \rightarrow A + A + e^-$	(I.40)
	<i>per transfert</i>	$A_2 + B \rightarrow A + A + B$	(I.41)
Recombinaison	<i>entre atomes</i>	$B + A + A \rightarrow B + A_2$	(I.42)
	<i>électron/ion</i>	$e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$	(I.43)
	<i>ion/ion</i>	$A^- + B^+ \rightarrow AB$	(I.44)
	<i>entre radicaux</i>	$R^\bullet + H^\bullet \rightarrow RH$	(I.45)
	<i>ion/molécule</i>	$A^+ + B \rightarrow AB^+$ Polymérisation	(I.46)

I.5.3.2. Compositions chimiques d'un plasma

Les plasmas sont des milieux complexes. Une analyse spectroscopique complète s'avère nécessaire pour identifier les espèces constituant le plasma et la relation entre eux et la nature du gaz plasmagène.

La réactivité du plasma type Glidarc (GAD) est due à la formation d'espèces chimiques très oxydantes telles que $\bullet OH$, $\bullet NO$, NO_2 , $HO_2^\bullet$, H_2O_2 , $O^\bullet$, NO_2^- , NO_3^- générées comme suit:





Les espèces les plus réactives sont les radicaux hydroxyles $^{\bullet}OH$ en raison de leur potentiel d'oxydation élevé $E^{\circ}(^{\bullet}OH/H_2O) = 2,8V/SHE$ qui compte parmi les potentiels oxydants les plus forts dans l'eau. L'analyse des spectres d'émission ^[134] du plasma obtenu par décharge Glidarc dans l'air humide montre la présence de $^{\bullet}OH$ et $^{\bullet}NO$. Ces radicaux sont responsables du double pouvoir de GAD, l'acidification et l'oxydation. Plusieurs travaux ont montré le potentiel de cette technique pour l'élimination des polluants des eaux usées ^{[133], [135], [136]}. La décharge génère des espèces oxydantes actives; certaines d'entre elles sont de durée de vie longue et sont responsables de réactions post-décharge temporelles (TPDR) qui se développent dans la phase liquide ^[136]. Il s'agit de réactions qui se poursuivent après l'arrêt de la décharge du GAD assurant la "continuité" de la dégradation. Le peroxytnitrite formé dans la décharge est désigné comme étant responsable des phénomènes de post-décharge au sein des solutions aqueuses ^[136]. Cette espèce active présente de fortes propriétés oxydantes ($E^{\circ}(ONO_2H/NO_2) = 2,02V/SHE$).

Ce chapitre présente une synthèse bibliographique sur les produits pharmaceutiques et les méthodes de dégradation des polluants organiques et plus précisément, les polluants pharmaceutiques. Ces données bibliographiques mettent en évidence la nécessité de la dépollution des eaux contaminées.

Dans le cadre de notre thèse, nous avons choisi parmi les POA : l'oxydation Fenton et le plasma non thermique de type Glidarc pour dégrader deux substances pharmaceutiques qui sont les plus consommées dans le monde, le paracétamol et le diclofénac. Nous avons envisagé de les traiter par procédés séparés et couplés pour atteindre des taux de dégradation et de minéralisation élevés.

Références bibliographiques:

- [1] P. Roccaro, M. Sgroi, et F. G. Vagliasindi, « Removal of xenobiotic compounds from wastewater for environment protection: treatment processes and costs », *Chem Eng*, vol. 32, p. 505-510, 2013.
- [2] Q. Vicens, « Structures cristallographiques de complexes entre des fragments d'acides ribonucléiques comportant le site A ribosomique et des antibiotiques de la famille des aminoglycosides », PhD Thesis, Université Louis Pasteur (Strasbourg), 2002.
- [3] B. Bérézin, « Dellamonica. Antibiotique en pratique clinique, 2 e », ISBN 2-225-85691-5.
- [4] D. Yala, A. S. Merad, D. Mohamedi, et M. N. Ouar Korich, « Classification et mode d'action des antibiotiques », *Médecine Maghreb*, vol. 91, n° 1, 2001.
- [5] T. Heberer, « Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data », *Toxicol. Lett.*, vol. 131, n° 1-2, p. 5-17, 2002.
- [6] « En ligne : <http://www.rachel.org/bulletin/bulletin.cfm?Issue-ID=D501>. » .
- [7] M. Clara, N. Kreuzinger, B. Strenn, O. Gans, et H. Kroiss, « The solids retention time- a suitable design parameter to evaluate the capacity of wastewater treatment plants to remove micropollutants », *Water Res.*, vol. 39, n° 1, p. 97-106, 2005.
- [8] E. Zuccato, D. Calamari, M. Natangelo, et R. Fanelli, « Presence of therapeutic drugs in the environment », *The lancet*, vol. 355, n° 9217, p. 1789-1790, 2000.
- [9] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, et J. N. Lester, « Human pharmaceuticals in the aquatic environment a review », *Environ. Technol.*, vol. 22, n° 12, p. 1383-1394, 2001.
- [10] K. Kümmerer, « Drugs in the environment: emission of drugs, diagnostic aids and disinfectants into wastewater by hospitals in relation to other sources-a review », *Chemosphere*, vol. 45, n° 6-7, p. 957-969, 2001.
- [11] T. A. Ternes, « Analytical methods for the determination of pharmaceuticals in aqueous environmental samples », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 20, n° 8, p. 419-434, 2001.
- [12] D. Calamari, E. Zuccato, S. Castiglioni, R. Bagnati, et R. Fanelli, « Strategic survey of therapeutic drugs in the rivers Po and Lambro in northern Italy », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 7, p. 1241-1248, 2003.
- [13] B. Ferrari, N. Paxeus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, n° 3, p. 359-370, 2003.

- [14] C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, et S. R. Müller, « Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, p. 1061-1068, 2003.
- [15] N. Paxeus, « Removal of selected non-steroidal anti-inflammatory drugs (NSAIDs), gemfibrozil, carbamazepine, b-blockers, trimethoprim and triclosan in conventional wastewater treatment plants in five EU countries and their discharge to the aquatic environment », *Water Sci. Technol.*, vol. 50, n° 5, p. 253-260, 2004.
- [16] C. Carlsson, A.-K. Johansson, G. Alvan, K. Bergman, et T. Kühler, « Are pharmaceuticals potent environmental pollutants?: Part I: Environmental risk assessments of selected active pharmaceutical ingredients », *Sci. Total Environ.*, vol. 364, n° 1-3, p. 67-87, 2006.
- [17] M. Gros, M. Petrović, et D. Barceló, « Multi-residue analytical methods using LC-tandem MS for the determination of pharmaceuticals in environmental and wastewater samples: a review », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 386, n° 4, p. 941-952, 2006.
- [18] K. Reddersen, T. Heberer, et U. Dünnebier, « Identification and significance of phenazone drugs and their metabolites in ground-and drinking water », *Chemosphere*, vol. 49, n° 6, p. 539-544, 2002.
- [19] H.-R. Buser, M. D. Müller, et N. Theobald, « Occurrence of the pharmaceutical drug clofibric acid and the herbicide mecoprop in various Swiss lakes and in the North Sea », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 32, n° 1, p. 188-192, 1998.
- [20] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, et H. Hühnerfuss, « Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and seawater from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites », *Chemosphere*, vol. 56, n° 6, p. 583-592, 2004.
- [21] S. D. Kim, J. Cho, I. S. Kim, B. J. Vanderford, et S. A. Snyder, « Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking, and waste waters », *Water Res.*, vol. 41, n° 5, p. 1013-1021, 2007.
- [22] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. H. Lützhøft, et S. Jørgensen, « Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review », *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, p. 357-393, 1998.
- [23] R. Hirsch, T. Ternes, K. Haberer, et K.-L. Kratz, « Occurrence of antibiotics in the aquatic environment », *Sci. Total Environ.*, vol. 225, n° 1-2, p. 109-118, 1999.

- [24] C. G. Daughton et T. A. Ternes, « Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change? », *Environ. Health Perspect.*, vol. 107, n° Suppl 6, p. 907, 1999.
- [25] M. M. Huber, T. A. Ternes, et U. Von Gunten, « Removal of estrogenic activity and formation of oxidation products during ozonation of 17 α -ethinylestradiol », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n° 19, p. 5177-5186, 2004.
- [26] S. C. Antunes, R. Freitas, E. Figueira, F. Gonçalves, et B. Nunes, « Biochemical effects of acetaminophen in aquatic species: edible clams *Venerupis decussata* and *Venerupis philippinarum* », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, n° 9, p. 6658-6666, 2013.
- [27] M. Á. López Zavala et E. Espinoza Estrada, « Degradation of acetaminophen and its transformation products in aqueous solutions by using an electrochemical oxidation cell with stainless steel electrodes », *Water*, vol. 8, n° 9, p. 383, 2016.
- [28] E. Vulliet et C. Cren-Olivé, « Screening of pharmaceuticals and hormones at the regional scale, in surface and groundwaters intended to human consumption », *Environ. Pollut.*, vol. 159, n° 10, p. 2929-2934, 2011.
- [29] S. Tewari, R. Jindal, Y. L. Kho, S. Eo, et K. Choi, « Major pharmaceutical residues in wastewater treatment plants and receiving waters in Bangkok, Thailand, and associated ecological risks », *Chemosphere*, vol. 91, n° 5, p. 697-704, 2013.
- [30] E. Gracia-Lor, J. V. Sancho, et F. Hernández, « Multi-class determination of around 50 pharmaceuticals, including 26 antibiotics, in environmental and wastewater samples by ultra-high performance liquid chromatography–tandem mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1218, n° 16, p. 2264-2275, 2011.
- [31] A. L. Spongberg *et al.*, « Reconnaissance of selected PPCP compounds in Costa Rican surface waters », *Water Res.*, vol. 45, n° 20, p. 6709-6717, 2011.
- [32] B. D. Blair *et al.*, « Evaluation of a model for the removal of pharmaceuticals, personal care products, and hormones from wastewater », *Sci. Total Environ.*, vol. 444, p. 515-521, 2013.
- [33] Y. Yu, L. Wu, et A. C. Chang, « Seasonal variation of endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants », *Sci. Total Environ.*, vol. 442, p. 310-316, 2013.
- [34] P. H. Roberts et K. V. Thomas, « The occurrence of selected pharmaceuticals in wastewater effluent and surface waters of the lower Tyne catchment », *Sci. Total Environ.*, vol. 356, n° 1-3, p. 143-153, 2006.

- [35] H. Budzinski et A. Togola, « Présence des résidus de médicaments dans les différents compartiments du milieu aquatique », *Environ. Risques Santé*, vol. 5, n° 4, p. 248-253, 2006.
- [36] N. Muir, J. D. Nichols, M. R. Stillings, et J. Sykes, « Comparative bioavailability of aspirin and paracetamol following single dose administration of soluble and plain tablets », *Curr. Med. Res. Opin.*, vol. 13, n° 9, p. 491-500, 1997.
- [37] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, et J. N. Lester, « Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals », *Water Res.*, vol. 36, n° 20, p. 5013-5022, 2002.
- [38] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, et J. N. Lester, « Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals », *Water Res.*, vol. 36, n° 20, p. 5013-5022, 2002.
- [39] P. H. Howard, *Handbook of physical properties of organic chemicals*. CRC Press, 1996.
- [40] R. Andreozzi, V. Caprio, R. Marotta, et D. Vogna, « Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system », *Water Res.*, vol. 37, n° 5, p. 993-1004, 2003.
- [41] C. Tan, N. Gao, S. Zhou, Y. Xiao, et Z. Zhuang, « Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes », *Chem. Eng. J.*, vol. 253, p. 229-236, 2014.
- [42] I. Sirés *et al.*, « Paracetamol mineralization by advanced electrochemical oxidation processes for wastewater treatment », *Environ. Chem.*, vol. 1, n° 1, p. 26-28, 2004.
- [43] I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, C. Arias, et E. Brillas, « Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe²⁺, Cu²⁺, and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 1, p. D1-D9, 2006.
- [44] T.-S. Chen, K.-L. Huang, et Y.-C. Pan, « Electrochemical versus Ce (IV)-mediated electrochemical oxidation (MEO) degradation of acetaminophen in aqueous solutions », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 11191-11205, 2012.
- [45] M. Houshmand, A. Jabbari, H. Heli, M. Hajjizadeh, et A. A. Moosavi-Movahedi, « Electrocatalytic oxidation of aspirin and acetaminophen on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, n° 9, p. 1117-1128, 2008.

- [46] Q.-P. Isariebel, J.-L. Carine, J.-H. Ulises-Javier, W. Anne-Marie, et D. Henri, « Sonolysis of levodopa and paracetamol in aqueous solutions », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, n° 5, p. 610-616, 2009.
- [47] C.-C. Su, L. M. Bellotindos, A.-T. Chang, et M.-C. Lu, « Degradation of acetaminophen in an aerated Fenton reactor », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, n° 2, p. 310-316, 2013.
- [48] M. D. G. de Luna, M. L. Veciana, J. I. Colades, C.-C. Su, et M.-C. Lu, « Factors that influence degradation of acetaminophen by Fenton processes », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 45, n° 2, p. 565-570, 2014.
- [49] M. Skoumal *et al.*, « Mineralization of paracetamol by ozonation catalyzed with Fe^{2+} , Cu^{2+} and UVA light », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, n° 3-4, p. 228-240, 2006.
- [50] A. Durán, J. M. Monteagudo, A. Carnicer, et M. Ruiz-Murillo, « Photo-Fenton mineralization of synthetic municipal wastewater effluent containing acetaminophen in a pilot plant », *Desalination*, vol. 270, n° 1-3, p. 124-129, 2011.
- [51] A. G. Trovo, R. F. P. Nogueira, A. Agüera, A. R. Fernandez-Alba, et S. Malato, « Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species », *Water Res.*, vol. 46, n° 16, p. 5374-5380, 2012.
- [52] J. Radjenović, C. Sirtori, M. Petrović, D. Barceló, et S. Malato, « Solar photocatalytic degradation of persistent pharmaceuticals at pilot-scale: kinetics and characterization of major intermediate products », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, n° 1-2, p. 255-264, 2009.
- [53] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, et C. Montalvo, « Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 130-138, 2012.
- [54] S. Garcia-Segura, L. C. Almeida, N. Bocchi, et E. Brillas, « Solar photoelectro-Fenton degradation of the herbicide 4-chloro-2-methylphenoxyacetic acid optimized by response surface methodology », *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, p. 109-118, 2011.
- [55] H. A. Valdez, G. G. Jiménez, S. G. Granados, et C. P. de León, « Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO_2 and $\text{CuO/TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ », *Chemosphere*, vol. 89, n° 10, p. 1195-1201, 2012.
- [56] T. Ratpukdi, « Degradation of paracetamol and norfloxacin in aqueous solution using vacuum ultraviolet (VUV) process », *J. Clean Energy Technol.*, vol. 2, n° 2, p. 168-170, 2014.

- [57] M. D. G. de Luna, J. Chun-Te Lin, M. J. N. Gotostos, et M.-C. Lu, « Photocatalytic oxidation of acetaminophen using carbon self-doped titanium dioxide », *Sustain. Environ. Res.*, vol. 26, n° 4, p. 161-167, 2016.
- [58] G. Xie, X. Chang, B. R. Adhikari, S. S. Thind, et A. Chen, « Photoelectrochemical degradation of acetaminophen and valacyclovir using nanoporous titanium dioxide », *Chin. J. Catal.*, vol. 37, n° 7, p. 1062-1069, 2016.
- [59] J. Chun-Te Lin, M. D. G. de Luna, G. L. Aranzamendez, et M.-C. Lu, « Degradations of acetaminophen via a K₂S₂O₈-doped TiO₂ photocatalyst under visible light irradiation », *Chemosphere*, vol. 155, p. 388-394, 2016.
- [60] G. Sánchez-Obrero, M. Mayén Riego, J. M. Rodríguez-Mellado, et R. Rodríguez-Amaro, « Electrocatalytic oxidation of acetaminophen on a PVC/TTF-TCNQ composite electrode modified by gold nanoparticles: Application as an amperometric sensor », 2011.
- [61] L. Yang, E. Y. Liya, et M. B. Ray, « Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis », *Water Res.*, vol. 42, n° 13, p. 3480-3488, 2008.
- [62] C. A. Aguilar, C. Montalvo, J. G. Ceron, et E. Moctezuma, « Photocatalytic degradation of acetaminophen », *Int. J. Environ. Res.*, vol. 5, n° 4, p. 1071–1078, 2011.
- [63] G. Chen, M. W. den Braver, C. A. van Gestel, N. M. van Straalen, et D. Roelofs, « Ecotoxicogenomic assessment of diclofenac toxicity in soil », *Environ. Pollut.*, vol. 199, p. 253-260, 2015.
- [64] Y. Zhang, S.-U. Gei\sen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151-1161, 2008.
- [65] E. Sagristà, E. Larsson, M. Ezoddin, M. Hidalgo, V. Salvadó, et J. \AAke Jönsson, « Determination of non-steroidal anti-inflammatory drugs in sewage sludge by direct hollow fiber supported liquid membrane extraction and liquid chromatography–mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1217, n° 40, p. 6153-6158, 2010.
- [66] D. Stülten, S. Zühlke, M. Lamshöft, et M. Spiteller, « Occurrence of diclofenac and selected metabolites in sewage effluents », *Sci. Total Environ.*, vol. 405, n° 1-3, p. 310-316, 2008.
- [67] A. J. Al-Rajab, L. Sabourin, D. R. Lapen, et E. Topp, « The non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac is readily biodegradable in agricultural soils », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, n° 1, p. 78-82, 2010.

- [68] B. Bartha, C. Huber, et P. Schröder, « Uptake and metabolism of diclofenac in *Typha latifolia*—How plants cope with human pharmaceutical pollution », *Plant Sci.*, vol. 227, p. 12-20, 2014.
- [69] V. Osorio, M. Imbert-Bouchard, B. Zonja, J.-L. Abad, S. Pérez, et D. Barceló, « Simultaneous determination of diclofenac, its human metabolites and microbial nitration/nitrosation transformation products in wastewaters by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry », *J. Chromatogr. A*, vol. 1347, p. 63-71, 2014.
- [70] A. Jelić, M. Petrović, et D. Barceló, « Multi-residue method for trace level determination of pharmaceuticals in solid samples using pressurized liquid extraction followed by liquid chromatography/quadrupole-linear ion trap mass spectrometry », *Talanta*, vol. 80, n° 1, p. 363-371, 2009.
- [71] J. Dobor, M. Varga, J. Yao, H. Chen, G. Palkó, et G. Záray, « A new sample preparation method for determination of acidic drugs in sewage sludge applying microwave assisted solvent extraction followed by gas chromatography–mass spectrometry », *Microchem. J.*, vol. 94, n° 1, p. 36-41, 2010.
- [72] A. Jelic *et al.*, « Occurrence, partition and removal of pharmaceuticals in sewage water and sludge during wastewater treatment », *Water Res.*, vol. 45, n° 3, p. 1165-1176, 2011.
- [73] R. Loos *et al.*, « EU-wide monitoring survey on emerging polar organic contaminants in wastewater treatment plant effluents », *Water Res.*, vol. 47, n° 17, p. 6475-6487, 2013.
- [74] J. L. C. Ribas *et al.*, « Effects of anti-inflammatory drugs in primary kidney cell culture of a freshwater fish », *Fish Shellfish Immunol.*, vol. 40, n° 1, p. 296-303, 2014.
- [75] C. Huber, B. Bartha, et P. Schröder, « Metabolism of diclofenac in plants—Hydroxylation is followed by glucose conjugation », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 250-256, 2012.
- [76] R. Triebkorn, H. Casper, A. Heyd, R. Eikemper, H.-R. Köhler, et J. Schwaiger, « Toxic effects of the non-steroidal anti-inflammatory drug diclofenac: Part II. Cytological effects in liver, kidney, gills and intestine of rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) », *Aquat. Toxicol.*, vol. 68, n° 2, p. 151-166, 2004.
- [77] J. L. Oaks *et al.*, « Diclofenac residues as the cause of vulture population decline in Pakistan », *Nature*, vol. 427, n° 6975, p. 630, 2004.

- [78] D. Vogna, R. Marotta, A. Napolitano, R. Andreozzi, et M. d'Ischia, « Advanced oxidation of the pharmaceutical drug diclofenac with UV/H₂O₂ and ozone », *Water Res.*, vol. 38, n° 2, p. 414-422, 2004.
- [79] J. Hofmann, U. Freier, M. Wecks, et S. Hohmann, « Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, n° 1-4, p. 447-451, 2007.
- [80] J. Rivas, O. Gimeno, T. Borralho, et F. Beltrán, « Influence of oxygen and free radicals promoters on the UV-254 nm photolysis of diclofenac », *Chem. Eng. J.*, vol. 163, n° 1-2, p. 35-40, 2010.
- [81] X. Zhao, Y. Hou, H. Liu, Z. Qiang, et J. Qu, « Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 17, p. 4172-4179, 2009.
- [82] E. Brillas, S. Garcia-Segura, M. Skoumal, et C. Arias, « Electrochemical incineration of diclofenac in neutral aqueous medium by anodic oxidation using Pt and boron-doped diamond anodes », *Chemosphere*, vol. 79, n° 6, p. 605-612, 2010.
- [83] H. Faber *et al.*, « Liquid chromatography/mass spectrometry to study oxidative degradation of environmentally relevant pharmaceuticals by electrochemistry and ozonation », *J. Chromatogr. A*, vol. 1343, p. 152-159, 2014.
- [84] Z. Ji, T. Liu, et H. Tian, « Electrochemical degradation of diclofenac for pharmaceutical wastewater treatment », *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 12, n° 8, p. 7807-7816, 2017.
- [85] J. Hartmann *et al.*, « Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts », *Chemosphere*, vol. 70, n° 3, p. 453-461, 2008.
- [86] G. T. Güyer et N. H. Ince, « Degradation of diclofenac in water by homogeneous and heterogeneous sonolysis », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, n° 1, p. 114-119, 2011.
- [87] M. V. Bagal et P. R. Gogate, « Degradation of diclofenac sodium using combined processes based on hydrodynamic cavitation and heterogeneous photocatalysis », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, n° 3, p. 1035-1043, 2014.
- [88] M. Ravina, L. Campanella, et J. Kiwi, « Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor », *Water Res.*, vol. 36, n° 14, p. 3553-3560, 2002.
- [89] S. Bae, D. Kim, et W. Lee, « Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134, p. 93-102, 2013.

- [90] N. Klammerth, L. Rizzo, S. Malato, M. I. Maldonado, A. Agüera, et A. R. Fernández-Alba, « Degradation of fifteen emerging contaminants at $\mu\text{g L}^{-1}$ initial concentrations by mild solar photo-Fenton in MWTP effluents », *Water Res.*, vol. 44, n° 2, p. 545-554, 2010.
- [91] M. S. Beldean-Galea, V. Coman, F. Copaciu, D. Thiebaut, et J. Vial, « Simultaneous identification of Fenton degradation by-products of diclofenac, ibuprofen and ketoprofen in aquatic media by comprehensive two-dimensional gas chromatography coupled with mass spectrometry », *Rev Roum Chim*, vol. 59, n° 11-12, p. 1021-1027, 2014.
- [92] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Photo-Fenton degradation of diclofenac: identification of main intermediates and degradation pathway », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 21, p. 8300-8306, 2005.
- [93] L. A. Pérez-Estrada *et al.*, « Decomposition of diclofenac by solar driven photocatalysis at pilot plant scale », *Catal. Today*, vol. 101, n° 3-4, p. 219-226, 2005.
- [94] L. Rizzo, S. Meric, D. Kassinos, M. Guida, F. Russo, et V. Belgiorno, « Degradation of diclofenac by TiO_2 photocatalysis: UV absorbance kinetics and process evaluation through a set of toxicity bioassays », *Water Res.*, vol. 43, n° 4, p. 979-988, 2009.
- [95] X. Hu, J. Yang, et J. Zhang, « Magnetic loading of $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Fe}_3\text{O}_4$ nanoparticles on electrode surface for photoelectrocatalytic degradation of diclofenac », *J. Hazard. Mater.*, vol. 196, p. 220-227, 2011.
- [96] X. Cheng, H. Liu, Q. Chen, J. Li, et P. Wang, « Preparation and characterization of palladium nano-crystallite decorated TiO_2 nano-tubes photoelectrode and its enhanced photocatalytic efficiency for degradation of diclofenac », *J. Hazard. Mater.*, vol. 254, p. 141-148, 2013.
- [97] Z. Hua *et al.*, « Copper nanoparticles sensitized TiO_2 nanotube arrays electrode with enhanced photoelectrocatalytic activity for diclofenac degradation », *Chem. Eng. J.*, vol. 283, p. 514-523, 2016.
- [98] V. Naddeo, V. Belgiorno, D. Ricco, et D. Kassinos, « Degradation of diclofenac during sonolysis, ozonation and their simultaneous application », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, n° 6, p. 790-794, 2009.
- [99] P. Calza *et al.*, « Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO_2 suspensions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3-4, p. 197-205, 2006.
- [100] W. H. Glaze, J.-W. Kang, et D. H. Chapin, « The chemistry of water treatment processes involving ozone, hydrogen peroxide and ultraviolet radiation », 1987.

- [101] J. Kiwi, A. Lopez, et V. Nadtochenko, « Mechanism and kinetics of the OH-radical intervention during Fenton oxidation in the presence of a significant amount of radical scavenger (Cl-) », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 34, n° 11, p. 2162-2168, 2000.
- [102] M. Doré, *Chimie des oxydants et traitement des eaux*. Lavoisier Paris, 1989.
- [103] S. Chen, D. Sun, et J.-S. Chung, « Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pretreatment », *J. Hazard. Mater.*, vol. 144, n° 1-2, p. 577-584, 2007.
- [104] E. Guivarch, « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-Fenton": application à la minéralisation des colorants synthétiques », PhD Thesis, Marne-la-Vallée, 2004.
- [105] A. Goi, *Advanced oxidation processes for water purification and soil remediation*, vol. 83. Tallinn University of Technology Press Tallinn, 2005.
- [106] G. T. Le, « Influence des ions chlorure, nitrate et sulfate sur les vitesses de décomposition de H_2O_2 et d'oxydation de composés organiques par les systèmes Fe (II)/ H_2O_2 et Fe (III)/ H_2O_2 : étude spectrophotométrique et modélisation cinétique », PhD Thesis, Poitiers, 2003.
- [107] H. J. H. Fenton, « LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron », *J. Chem. Soc. Trans.*, vol. 65, p. 899-910, 1894.
- [108] P. Kajitvichyanukul et N. Suntronvipart, « Evaluation of biodegradability and oxidation degree of hospital wastewater using photo-Fenton process as the pretreatment method », *J. Hazard. Mater.*, vol. 138, n° 2, p. 384-391, 2006.
- [109] H. Tekin *et al.*, « Use of Fenton oxidation to improve the biodegradability of a pharmaceutical wastewater », *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, n° 2, p. 258-265, 2006.
- [110] N. Kulik, M. Trapido, A. Goi, Y. Veressinina, et R. Munter, « Combined chemical treatment of pharmaceutical effluents from medical ointment production », *Chemosphere*, vol. 70, n° 8, p. 1525-1531, 2008.
- [111] F. Gozzo, « Radical and non-radical chemistry of the Fenton-like systems in the presence of organic substrates », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 171, n° 1-2, p. 1-22, 2001.
- [112] J. De Laat et H. Gallard, « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 16, p. 2726-2732, 1999.

- [113] H. Gallard, J. De Laat, et B. Legube, « Etude comparative de la vitesse de décomposition de H_2O_2 et de l'atrazine par les systèmes $\text{Fe (III)}/\text{H}_2\text{O}_2$, $\text{Cu (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ et $\text{Fe (III)}/\text{Cu (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ », *Rev. Sci. EauJournal Water Sci.*, vol. 12, n° 4, p. 713–728, 1999.
- [114] O. Legrini, E. Oliveros, et A. M. Braun, « Photochemical processes for water treatment », *Chem. Rev.*, vol. 93, n° 2, p. 671-698, 1993.
- [115] C. von Sonntag *et al.*, « The fate of peroxy radicals in aqueous solution », *Water Sci. Technol.*, vol. 35, n° 4, p. 9-15, 1997.
- [116] R. Chen et J. J. Pignatello, « Role of quinone intermediates as electron shuttles in Fenton and photoassisted Fenton oxidations of aromatic compounds », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 31, n° 8, p. 2399-2406, 1997.
- [117] V. Kavitha et K. Palanivelu, « The role of ferrous ion in Fenton and photo-Fenton processes for the degradation of phenol », *Chemosphere*, vol. 55, n° 9, p. 1235-1243, 2004.
- [118] J. De Laat, G. T. Le, et B. Legube, « A comparative study of the effects of chloride, sulfate and nitrate ions on the rates of decomposition of H_2O_2 and organic compounds by $\text{Fe (II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ and $\text{Fe (III)}/\text{H}_2\text{O}_2$ », *Chemosphere*, vol. 55, n° 5, p. 715-723, 2004.
- [119] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, n° 5, p. 944-951, 1992.
- [120] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, et W. C. Finney, « Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution », *J. Hazard. Mater.*, vol. 41, n° 1, p. 3-30, 1995.
- [121] L. T. Boock et M. T. Klein, « Lumping strategy for modeling the oxidation of C1-C3 alcohols and acetic acid in high-temperature water », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 32, n° 11, p. 2464-2473, 1993.
- [122] D. Iya-Sou, « Elimination de solutés organiques polluants d'effluents liquides par plasma non thermique: comparaison des processus mis en jeu à l'interface liquide-plasma dans les procédés Glidarc et DBD », PhD Thesis, Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2012.
- [123] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », PhD Thesis, Université de Marne la Vallée, 2008.
- [124] A. von Engel, « Ionized Gases American Institute of Physics », N. Y., p. 63, 1994.
- [125] E. Badareu et I. Popescu, *Gaz ionisés: décharges électriques dans les gaz*. Dunod, 1965.

- [126] B. Held, *Physique des plasmas froids*. Masson, 1994.
- [127] E. Hnatiuc, *Procédés électriques de mesure et de traitement des polluants*. Paris: Editions Tec & Doc, 2002.
- [128] A. DOUBLA, « Etude des propriétés acido-basiques et radicalaires en phase plasma: application à la réactivité chimique du monoxyde de carbone active par un plasma froid de type décharge couronne à la pression atmosphérique », PhD Thesis, Pierre et Marie Curie, France, 1989.
- [129] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, et R. F. Hicks, « The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 26, n° 6, p. 1685-1694, 1998.
- [130] F. Abdelmalek, « Plasmachimie des solutions aqueuses. Application à la dégradation de composés toxiques », PhD Thesis, Thèse de Doctorat, Univ. Mostaganem, Algérie, 2003.
- [131] A. DOUBLA, « Propriétés oxydo-réductrice des plasmas non thermiques d'air humide : application à la dépollution des eaux et à la corrosion de matériaux métalliques. HDR, Université de Rouen, Rouen (France), » 2002.
- [132] M. R. Ghezzar, N. Saïm, S. Belhachemi, F. Abdelmalek, et A. Addou, « New prototype for the treatment of falling film liquid effluents by gliding arc discharge part I: Application to the discoloration and degradation of anthraquinonic Acid Green 25 », *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, vol. 72, p. 42–50, 2013.
- [133] E. B. Benidris, M. R. Ghezzar, A. Ma, Baghdad Ouddane, et Ahmed Addou, « Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 178, p. 253-260, 2017.
- [134] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Cheron, A. Addou, et J. L. Brisset, « Density and rotational temperature measurements of the OH and NO radicals produced by a gliding arc in humid air », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, n° 4, p. 553-571, 2002.
- [135] F. Abdelmalek, R. A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, et A. Addou, « Gliding arc discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 30-37, 2008.
- [136] D. R. Merouani, F. Abdelmalek, M. R. Ghezzar, A. Semmoud, A. Addou, et J. L. Brisset, « Influence of peroxydinitrite in gliding arc discharge treatment of alizarin red s and postdischarge effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 4, p. 1471-1480, 2013.



Chapitre II. Procédés expérimentaux et méthodes analytiques

Ce chapitre présente les polluants étudiés et les dispositifs expérimentaux utilisés dans notre étude ainsi que les techniques analytiques utilisées.

II.1. Polluant étudiés

II.1.a. Paracétamol

Chimiquement le paracétamol (PCM) est désigné sous le terme de 1-hydroxy 4-acétamidobenzène (tableau II.1). On retrouve dans la littérature les synonymes suivants: N-acétyl-p-aminophénol (NAPAP ou APAP), Acétaminophen (N-acetyl-p-amino-phenol, AAP), acétamidophénol, acétylaminophénol, p-hydroxyacétanilide, 4'hydroxy-acétanilide^[11-13]. Quelques unes de ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le tableau II.1.

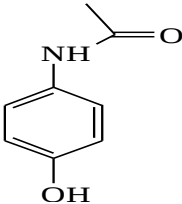
Dénomination de l'OMS (DCI) : Paracétamol.

Dénomination employée aux États-Unis : acétaminophen

Le PCM (1-hydroxy 4-acétamidobenzène) est une poudre cristalline, blanche, inodore, de saveur amère, assez soluble dans l'eau et facilement soluble dans l'éthanol, et l'acétone. Il est soluble dans le méthanol, le diméthylformamide et l'acétate d'éthyle. Le paracétamol est utilisé pour ses propriétés analgésiques-antipyrétiques^[4].

Il est utilisé comme intermédiaire dans la synthèse organique, stabilisateur de peroxyde d'hydrogène, produits chimiques photographiques, colorants azoïques et également utilisé dans le contrôle de la prolifération du serpent brun arboricole^[5].

Tableau II.1. Propriétés physico-chimiques du paracétamol

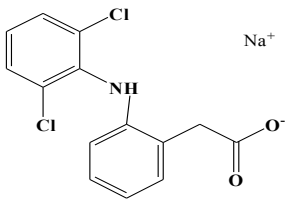
Structure chimique	
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂
Dimensions ^[6]	8,4Å × 4,1 Å × 1,5 Å
Masse molaire	151,16 g.mol ⁻¹
Solubilité dans l'eau (à 20°C) ^[7]	14 g.L ⁻¹
Température de fusion	169°C
pka ^[7]	9,5

II.1.b. Diclofenac

Le diclofenac DIC (acide 2-[2-(2,6-dichlorophenyl)aminophényl]éthanoïque) est un médicament anti-inflammatoire non stéroïdien (AINS), il est très consommé (consommation annuelle du DIC estimée à 940 tonnes ^[8]) couramment utilisé dans les soins médicaux comme analgésique, anti-arthritique et agent antirhumatismal.

Le diclofenac est parmi les produits pharmaceutiques le plus fréquemment détecté dans le milieu aquatique, dans la rivière et les eaux de surface ^{[9], [10]}. Le tableau II.2 résume les caractéristiques physico-chimiques du diclofénac.

Tableau II.2. Propriétés physico-chimique du diclofénac

Structure chimique	
Formule brute	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$
Dimension	
Masse molaire	$318,13 \text{ g.mol}^{-1}$
Température de fusion	283°C
Solubilité dans l'eau (à 25°C)	$2,37 \text{ mg.L}^{-1}$
pka ^[8]	4,15

Cependant, les concentrations de paracétamol (PCM) et de diclofenac (DIC) dans l'eau et les eaux usées augmentent en raison d'une forte utilisation et production. Ces molécules peuvent causer des anomalies biologiques, c'est pour cela, qu'il devient urgent de trouver des solutions en vue de leur élimination.

II.2. Dispositif expérimental

II.2.1. Montage utilisé pour le procédé Fenton

Le dispositif utilisé pour le procédé Fenton est une cellule cylindrique en PYREX de 400mL placée sur un agitateur magnétique afin d'assurer l'homogénéité des solutions à traiter. Le système est mis dans une enceinte (chambre obscure) à l'abri de la lumière.

Le dispositif utilisé dans les traitements photochimiques (UV/H₂O₂/Fe²⁺, UV/H₂O₂/Fe³⁺, UV/H₂O₂/Fe²⁺/Acide oxalique et UV/H₂O₂/Fe³⁺/Acide oxalique) combine le dispositif utilisé pour le procédé Fenton à une lampe UV à mercure d'une puissance de 06 watts protégée par un tube en quartz, émettant à deux longueurs d'onde séparément de 254 et 365 nm.

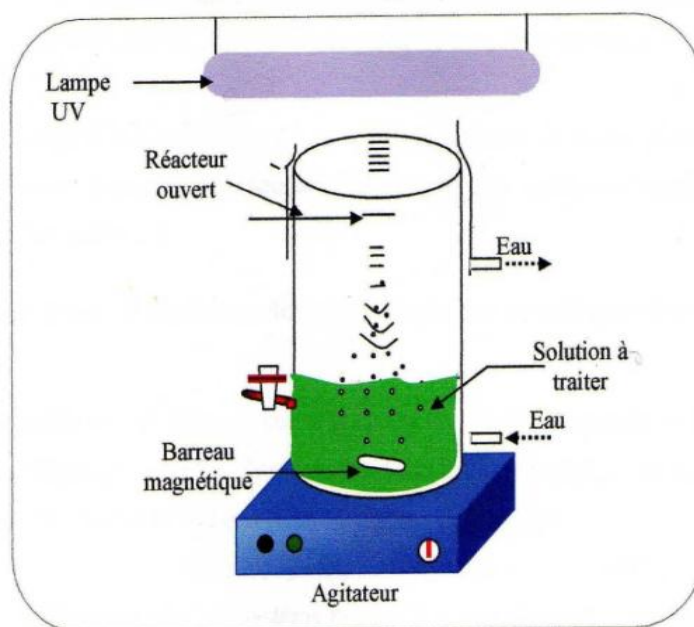


Figure II.5. Schéma du dispositif utilisé pour le procédé Fenton

III.2.2. Dispositif plasmagène

Nous avons utilisé pour le traitement des solutions de polluants un dispositif plasmagène qu'on appelle GLIDARC de deuxième génération (**GADII**) (Figure II.2), c'est une enceinte fermée à double paroi, muni de deux électrodes semi elliptiques séparées avec une distance d et une buse de diamètre ϕ servant à souffler le gaz plasmagène avec un débit Q et deux réfrigérants pour assurer la condensation des composés organiques volatils et la vapeur d'eau, qui peuvent s'échapper lors du traitement. Le refroidissement de l'enceinte et les réfrigérants est assuré par un cryostat avec une température maintenue à $20 \pm 2^\circ\text{C}$. La solution -cible est homogénéisée par une agitation magnétique. Le volume de la solution à traiter est fixé à 180 ml.

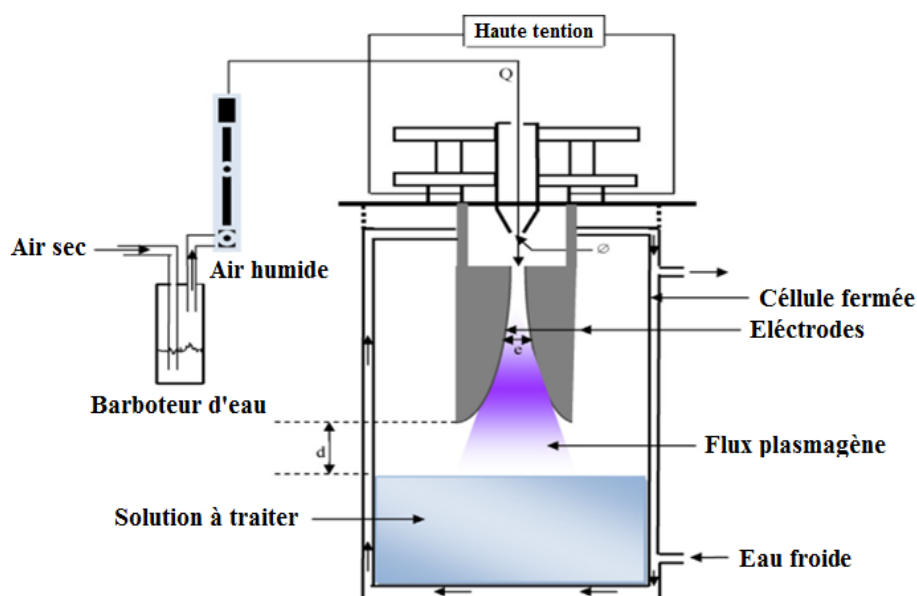


Figure II.6. Schéma du dispositif plasmagène

➤ Principe :

L'air humide est injecté dans un réacteur grâce à une buse entre deux électrodes en aluminium de forme semi-elliptique entre les quelles on applique une différence de potentiel (DDP) de l'ordre 10 KV. L'ensemble (électrodes et buse) est fixé sur un support isolant et le dispositif fonctionne à la pression atmosphérique. Sous l'effet du flux gazeux, l'arc se déplace le long des électrodes avant d'éclater en panache. Un nouvel arc se reforme alors et le processus est reproduit. Le panache du plasma lèche la surface liquide, les entités réactives portées par le plasma réagissent à l'interface plasma-solution pour y former des produits de réaction. Les nombreuses réactions déclenchées sont à l'origine des pouvoirs acido-basiques et oxydo-réducteur du plasma-Glidarc. Le processus de diffusion dans le liquide est facilité par la convection de la phase liquide sous l'effet du flux gazeux et par agitation à l'aide d'un barreau magnétique.

Le plasma d'air humide est généré grâce aux valeurs optimales des paramètres de fonctionnement suivants :

- ✓ le diamètre de la buse d'admission du gaz, $\phi = 1\text{mm}$,
- ✓ la distance inter-électrode, $e = 3\text{mm}$,
- ✓ la nature du gaz plasma, air
- ✓ la distance entre les électrodes et la surface de la solution à traiter, $d = 3\text{cm}$
- ✓ le débit de gaz, $Q = 700\text{ L.h}^{-1}$.

II.3. Techniques analytiques

Les traitements des solutions aqueuses par oxydation ont été suivis par différentes techniques d'analyse.

II.3.a. Spectrophotométrie UV/Visible

Les différents échantillons de PCM et de DIC prélevés au cours du traitement par les procédés chimiques ($\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$) et photochimiques ((UV ou UV solaire/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$), (UV ou UV solaire / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}$), (UV ou UV solaire / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}/\text{A.ox}$), (UV ou UV solaire / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{3+}/\text{A.ox}$)) ont été analysés avec un spectrophotomètre UV-visible 'OPTIZEN 3220U équipé d'une lampe de deutérium pour la zone comprise entre 190 et 350 nm, et une lampe halogène pour la zone spectrale comprise entre 350 et 1100 nm, ainsi qu'un détecteur à photodiodes (un pour le faisceau d'échantillon et un pour le faisceau de référence) et d'une cuve en quartz d'épaisseur égale à 1 mm. L'acquisition des spectres UV/Visible est effectuée grâce au logiciel « OPTIZEN VIEW ».

II.3.b. La demande chimique en oxygène DCO^[11]

➤ Principe

La DCO (Demande Chimique en Oxygène) exprime la quantité d'oxygène nécessaire pour oxyder la matière organique (biodégradable ou non) d'une eau. Ce paramètre offre une représentation plus ou moins complète des matières oxydables présentes dans l'échantillon (certains hydrocarbures ne sont, par exemple pas oxydés dans ces conditions).

Les matières seront oxydées par un excès de bichromate de potassium ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), en milieu acide (H_2SO_4), et à ébullition, en présence de sulfate d'argent (Ag_2SO_4) (catalyseur pour faciliter l'oxydation de certains composés aliphatiques) et de sulfate de mercure (HgSO_4) (agent complexant des chlorures empêchant leur oxydation en Cl_2 gazeux par le bichromate).

Un dosage de l'excès de bichromate de potassium par une solution titrée de sulfate de fer et d'ammonium ($\text{FeSO}_4 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) sachant que la concentration de la solution de Fe(II) n'étant pas stable (oxydation à l'air), il est indispensable de déterminer le titre de la solution avant chaque dosage. La mesure de DCO doit être faite simultanément sur les échantillons et sur l'eau pure qui est utilisée pour faire les différentes dilutions. Cette mesure constitue ce que l'on appelle un 'blanc'. Un essai à blanc sera réaliser où l'eau à analyser sera remplacer par de l'eau distillée.

➤ **Résultats et interprétations**

Pour l'essai à blanc on trouve une équivalence généralement en sel de Mohr de 9,6 à 9,8 ml. La valeur de DCO est calculée à partir de la relation suivante :

$$DCO(mgd'O_2/l) = \frac{8000 * C * (V_1 - V_2)}{V_0} \quad (II.3)$$

Où,

V_2 : Volume en mL de sel de Mohr versé pour l'échantillon ;

V_1 : Volume en mL de sels de Mohr pour l'essai à blanc ;

V_0 : Volume de la prise d'essai (ml) ;

C : Titre de la solution de sel de Mohr versé pour l'échantillon (ml) ;

La mesure de la DCO permet d'évaluer le degré d'oxydation des matières organiques due au traitement. Cette méthode permet d'estimer le taux d'oxydation (DCO%) de chaque composé organique à partir de l'équation suivante :

$$DCO\% = [(DCO_i - DCO_f) / DCO_i] \times 100$$

Où DCO_i et DCO_f se réfèrent aux valeurs DCO avant et après le traitement, respectivement.

II.3.c. La chromatographie liquide haute performance (CLHP)

La chromatographie liquide à haute performance CLHP (en anglais HPLC) est une technique de séparation des constituants d'un mélange homogène. La HPLC permet d'analyser qualitativement et quantitativement et aussi de façon précise un grand nombre de composés présents dans un liquide. C'est une méthode d'analyse très performante et est basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. Cette technique présente un champ d'application vaste dans le domaine de la chimie, la biochimie, l'environnement, l'industrie pharmaceutique, agroalimentaire, et aussi nécessite un échantillon soluble dans la phase mobile.

Dans cette technique, un solvant ou un mélange de solvants appelé aussi **phase mobile** ou **éluant** parcourt une colonne contenant des particules poreuses (colonne remplie). Cette phase solide est appelée **phase stationnaire**.

Dans ce travail nous avons utilisé une chaîne chromatographique HPLC System YOUNG LIN composée des éléments suivants :

- Dégazeur (compartiment 01)
- Pompe d'injection : pompe quaternaire haute pression (compartiment 02) pouvant travailler avec 4 solvants, soit :

- En mode **isocratique**, c'est-à-dire la composition constante de la phase mobile (éluant) tout au long de l'analyse et que ce mode permet de séparer le paracétamol ou diclofenac des intermédiaires d'oxydation (pas de co-élution pour ce pic)
- En mode **gradient** c'est-à-dire avec une variation de concentration des constituants de la phase mobile
- Colonne chromatographique : colonne C18 (4,5x250, 5µm) dotée de précolonne (compartiment 03)
- Compartiment de thermostatisation (dans notre étude, la température de travail a été fixée à 35°C)
- Vanne d'injection manuelle avec boucles
- Détecteur à Barrette de Diode (multi longueur d'onde-compartiment 04)

Pour que ce détecteur soit utilisable il faut que :

- ✓ Le produit à détecter absorbe la lumière pour une longueur d'onde accessible à l'appareil ;
- ✓ La lumière à la longueur d'onde choisie par l'opérateur ne soit pas absorbée par la phase mobile ;

En fin l'acquisition et le traitement des chromatogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel CLARITY

Les analyses ont été réalisées dans les conditions indiquées dans le tableau II.3 Comme phase mobile, nous avons utilisé de l'eau ultra pure dont la polarité est modulée par de l'acétonitrile.

Tableau II.3. Conditions opératoires pour le suivi des produits pharmaceutiques par HPLC.

Phase mobile (Aqueux/Organique)	Eau ultra pure / Acétonitrile
Composition volumique (Aqueux/Organique)	(60/40)
Méthode d'élution utilisée	Isocratique
Débit d'éluant	1 mL.mn ⁻¹
Durée de la méthode	15 mn

Le pourcentage de dégradation des polluants (PCM ou DIC) est donné par la relation suivante :

$$R\% = [(C_i - C_f) / C_i] \times 100$$

Où C_i et C_f sont respectivement les valeurs de concentration molaire des polluants étudiés (PCM ou DIC) avant et après le traitement.

II.3.d. Carbone organique total (COT)

Le carbone organique total est un paramètre global permettant d'estimer l'efficacité de la minéralisation d'une solution aqueuse. Cette mesure permet de déterminer la pollution organique résiduelle présente en solution après le traitement oxydatif. Aussi cette dernière donne lieu à la connaissance de la quantité de carbone (mg de carbone par litre de solution) présente sous forme organique dans une solution aqueuse.

Le COT théorique d'une solution d'un composé du type $C_xH_yO_z$ se calcule selon l'équation II.4 ^[12].

$$COT = x.M_C.[C_xH_yO_z] \quad (II.4)$$

Où M_C est la masse molaire du carbone en $g.mol^{-1}$, $[C_xH_yO_z]$ la concentration en $mmol.L^{-1}$ et le COT est donné en mg de carbone par litre.

Le principe du dosage du COT d'un échantillon est basé sur la conversion complète des atomes de carbone des substances organiques présentes en dioxyde de carbone (CO_2), et par conséquent le dosage du CO_2 formé. Lorsque le COT diminue au cours de traitement, cela signifie que les composés organiques de la solution sont convertis en dioxyde de carbone,

Le carbone total (CT) est analysé par combustion catalytique à haute température de l'échantillon, produisant du CO_2 quantifié par spectrométrie infrarouge. L'échantillon aqueux contenant aussi du carbone inorganique (IC) sous la forme de carbonate (CO_3^{2-}), d'hydrogénocarbonate (HCO_3^-) et de dihydrogénocarbonate (H_2CO_3), il est nécessaire soit d'en mesurer séparément la quantité (principe de la mesure TC-IC utilisée dans notre étude), soit d'éliminer ce carbone inorganique avant la mesure de CT par acidification préalable et dégazage sous balayage d'azote.

Dans ce travail la mesure a été réalisée dans une chambre de combustion à la température de $700^\circ C$ sur un catalyseur de platine sous un flux d'air pur. La combustion totale des matières organiques produit une quantité de dioxyde de carbone, qui est dosée par spectroscopie infrarouge à la sortie du four.

Les teneurs en COT sont mesurées grâce à un analyseur de marque Analytik Jena.

En configuration standard, chaque mesure est effectuée jusqu'à trois fois par l'appareil et le résultat retenu est la moyenne des deux valeurs les plus proches. Le volume injecté est de $200 \mu L$.

Le pourcentage de minéralisation des polluants étudiés est donné par la relation suivante :

$$COT\% = [(COT_i - COT_f) / COT_i] \times 100$$

Où COT_i et COT_f se réfèrent aux valeurs COT avant et après le traitement, respectivement.

II.4. Méthodologies

II.4.1. Oxydation Fenton

L'oxydation Fenton du paracétamol produit par le laboratoire Merck a été réalisé par le mélange de deux réactifs. H_2O_2 (30%-31%) fabriqué par Riedel-de Haën et $FeSO_4$ ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$) de marque Panreac. Le pH de la solution a été ajusté avec des solutions concentrées de H_2SO_4 et NaOH et mesuré à l'aide d'un pH-mètre de marque Meter lab.

La solution à traité (paracétamol ou diclofénac) a été préparée à une concentration de 200 ppm avec de l'eau ultra pure. Un volume de 200 ml est placé dans le réacteur et mélangé avec une quantité d'ions ferreux donnée. Le mélange dont le pH est ajusté à 3 est agité pendant 10 mn à l'obscurité avant de déclencher la réaction par addition de peroxyde d'hydrogène.

Les échantillons sont prélevés à différents temps de réaction (5, 15, 30 et 60 minutes), leur pH est ajusté à 9 pour arrêter la réaction. Ils sont centrifugés pendant 10 minutes à 2700 tr/mn et filtrés sur des membranes en acétate de cellulose de porosité 0,45 μm . Le traitement est suivi par chromatographie liquide (HPLC), spectrophotométrie UV/Vis et par la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et du carbone organique total (COT).

Ce mode opératoire a été employé pour le travail d'optimisation des réactifs et du rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$, ainsi que pour le traitement de solutions de paracétamol et du diclofenac.

II.4.2. Décharge directe

Nous avons traité un volume de 180 ml d'une solution de PCM ou DIC à 200 ppm par plasma Glidarc. Nous avons fixé les temps de traitement par décharge directe, noté t^* à 30 secondes, 1, 2, 5, 15, 30 et 60 minutes. Après l'arrêt de décharge, chaque solution est directement analysée par chromatographie HPLC et par mesure de COT.

II.4.3. Post-décharge

Les solutions préalablement traitées par Glidarc sont ensuite transvasées dans des flacons pour un suivi post-réactionnel. En effet, nous avons étudié le phénomène de post-décharge qui représente l'évolution des solutions traitées après l'arrêt de la décharge électrique.

Nous avons suivi l'évolution de la post décharge hors plasma à différents temps correspondant aux réactions de post-décharges temporelles (t_{TPDR}) allant de 1, 2, 4, 7, 10, 15 et 21 jours pour chaque temps de traitement t^* séparément. Les échantillons ont été analysés par HPLC et mesure de COT.

II.4.4. Couplages plasma-Glidarc-Fenton

Pour évaluer l'efficacité des POA dans l'élimination du PCM et du DIC, nous avons procédé à deux couplage entre le plasma Glidarc et le procédé Fenton. Le premier est noté **Fenton/GAD** qui consiste à traiter les polluants par le procédé Fenton pendant 30mn, pour subir ensuite, les traitements plasmagènes pendant 30 sec, 1, 2, 5, 15, 30 et 60 minutes. Le deuxième couplage noté **GAD/Fenton**, nous avons commencé par le traitement plasmagène et enchainé par le procédé Fenton. Les conditions de travail ont été maintenues identiques à celles employées dans le cas du procédé seul. Les échantillons ont été analysés par HPLC et mesure de COT.

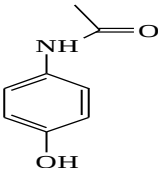
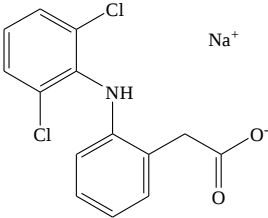
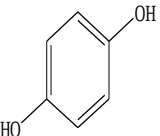
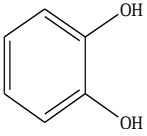
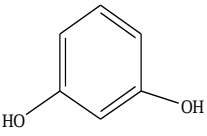
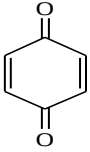
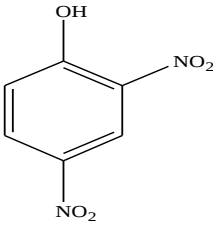
II.4.5. Identification des produits intermédiaires

Au cours de notre étude qui consiste à dégrader les polluants pharmaceutiques (PCM et le DIC), nous avons répertorié à partir de la littérature, les principaux produits de dégradation.

Des solutions standards de plusieurs composés aromatiques suspectés d'être obtenus en tant que produits de réaction ont été analysées par HPLC. Ce qui permet d'identifier les sous-produits formés pendant les traitements.

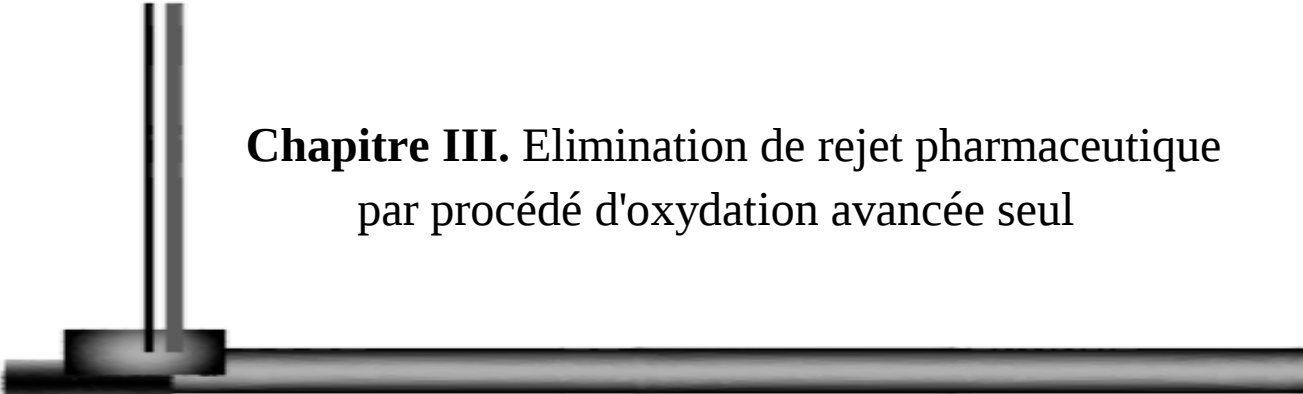
Le paracétamol, le diclofenac et les intermédiaires aromatiques, résorcinol (RESO), catéchol (CAT), hydroquinone (HQ), p-benzoquinone (p-BQ) et 2,4-dinitrophénol (2,4 - DNP) formés dès le début de traitement ont été détectés à 2,95, 4,50, 3,27, 3,67, 3,1, 4,11 et 4,75 mn respectivement. Le tableau II.4 suivant récapitule les composés analysés, leur structure, leur λ_{max} et leur temps de rétention.

Tableau. II. 4. *Structure, $\lambda_{\max}$ et temps de rétention des composés analysés*

La molécule	La structure	$\lambda_{\max}$ (nm)	t_r (mn)
Paracétamol (PCM)		245	2,95
Diclofenac (DIC)		275	4,30
Hydroquinone (1,4 Dihydroxybenzen) (HQ)		289	3,10
Catéchol (1,2 Dihydroxybenzen) (CAT)		270	3,67
Résorcinol (1,3 Dihydroxybenzen) (RESO)		270	3,27
p-Benzoquinone (p-BQ)		245	4,11
2, 4- dinitrophénol (2,4-DNP)		245 ou 254	4,75

Références bibliographiques:

- [1] O. Călinescu, I. A. Badea, L. Vlădescu, V. Meltzer, et E. Pincu, « HPLC separation of acetaminophen and its impurities using a mixed-mode reversed-phase/cation exchange stationary phase », *J. Chromatogr. Sci.*, vol. 50, n° 4, p. 335-342, 2012.
- [2] B. Manu, S. Mahamood, H. Vittal, et S. Shrihari, « A novel catalytic route to degrade paracetamol by Fenton process », *IJRCE*, vol. 1, 2011.
- [3] L. Yang, E. Y. Liya, et M. B. Ray, « Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO₂ photocatalysis », *Water Res.*, vol. 42, n° 13, p. 3480-3488, 2008.
- [4] « Paracetamol chemistry, sur www.Pharmweb.net ». Consulté le 26-03-2018.
- [5] <http://www.maxisciences.com>. Consulté le 26-03-2018.
- [6] A. S. Mestre *et al.*, « Activated carbons from sisal waste by chemical activation with K₂CO₃: kinetics of paracetamol and ibuprofen removal from aqueous solution », *Bioresour. Technol.*, vol. 102, n° 17, p. 8253-8260, 2011.
- [7] O. A. H. Jones, N. Voulvoulis, et J. N. Lester, « Aquatic environmental assessment of the top 25 English prescription pharmaceuticals », *Water Res.*, vol. 36, n° 20, p. 5013-5022, 2002.
- [8] Y. Zhang, S.-U. Gei's sen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, n° 8, p. 1151-1161, 2008.
- [9] A. Deng *et al.*, « Residue analysis of the pharmaceutical diclofenac in different water types using ELISA and GC- MS », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 15, p. 3422-3429, 2003.
- [10] T. Heberer, « Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data », *Toxicol. Lett.*, vol. 131, n° 1-2, p. 5-17, 2002.
- [11] C. AFNOR, *la qualité de l'eau, tome II*. NFT, 1999.
- [12] S. Hammami, « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels », PhD Thesis, Université de Marne la Vallée, 2008.



Chapitre III. Elimination de rejet pharmaceutique par procédé d'oxydation avancée seul

Ce chapitre a pour objectif de vérifier l'efficacité des espèces oxydantes: les radicaux hydroxyles $\cdot OH$, à travers l'application des procédés d'oxydation avancée POA dans le traitement des eaux contenant des substances pharmaceutiques. Le paracétamol (PCM) et le diclofénac (DIC) ont été choisis comme molécules modèles pour cette étude.

- Nous avons étudié en premier lieu l'oxydation de ces molécules par le procédé Fenton (système Fe^{2+}/H_2O_2) dans le but de :
 - Montrer l'influence des concentrations en Fe^{2+} et H_2O_2 sur le taux de dégradation des rejets.
 - Etudier la part de la coagulation dans la dégradation par Fenton, ce qui permet d'estimer l'oxydation effective.
 - Déterminer le taux de minéralisation des produits pharmaceutiques dans les conditions optimales.
 - Etudier l'influence des composés scavengers (urée, tert-butanol) sur le système Fe^{2+}/H_2O_2 dans le traitement des polluants pharmaceutiques.
- En deuxième lieu, nous avons traité des échantillons aqueux de PCM et de DIC par un autre procédé d'oxydation avancée de type électrique dans le but de:
 - Etudier l'évolution de l'élimination des produits pharmaceutiques (PCM, DIC) par le plasma Glidarc (GAD*).
 - Etudier l'évolution de la minéralisation de ces polluants sous l'effet des réactions de post-décharge temporelles (GAD_{TPDR}).

La dégradation et la minéralisation ont respectivement suivies par chromatographie (HPLC) et par l'analyse du carbone organique total (COT).

La concentration initiale des produits pharmaceutiques est de 200 mg.L⁻¹ correspondant à 1,32 et 0,63 mM pour le PCM et le DIC respectivement. Dans ces conditions, les DCO initiales respectives sont de 360 et 336 mg d'O₂.L⁻¹ et les valeurs de COT initiales de 137,5 et 116,2 ppm respectivement pour le PCM et DIC.

III.1. Elimination des rejets pharmaceutiques par procédé Fenton

III.1.1. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Il existe plusieurs facteurs qui influent fortement sur l'efficacité du procédé Fenton, en termes de rendement, de transformation et de cinétique notamment la température, le pH, la concentration des réactifs, etc.

III.1.1.1. Température

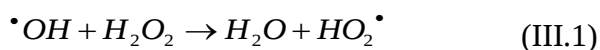
L'effet de température sur la réaction de Fenton n'est pas significatif et surtout que nous avons travaillé globalement dans des conditions ambiantes, en deçà de 40°C où Rivas et al^[1] ont noté un effet insuffisant de ce paramètre sur la cinétique de dégradation des eaux usées d'huileries.

Les températures supérieures à 60°C favoriserait la décomposition de l'oxydant H_2O_2 en oxygène et eau mais en général cette température est loin d'être atteinte dans la réaction de Fenton.^[2]

III.1.1.2. pH du milieu

L'ajustement du pH dans la zone acide est une étape essentielle dans la réaction de Fenton, cette réaction est optimale pour un pH autour de 3^{[3], [4]}.

- **Aux pH < 2:** l'efficacité de la réaction diminue à cause de trois réactions:
 - Formation de complexes ferreux qui sont moins réactif avec le H_2O_2 .^[5]
 - Ralentissement de la vitesse de la réaction entre Fe^{2+} et H_2O_2 .^[6]
 - Augmentation de la vitesse de la réaction des piégeages de $\bullet OH$ par H_2O_2 comme le montre la réaction suivante:^[7]



- **Aux pH > 3,5:** l'efficacité de la réaction de Fenton diminue à cause de:^[8]
 - Auto décomposition du peroxyde d'hydrogène;
 - Diminution du potentiel d'oxydation des radicaux hydroxyles ($E_0(\bullet OH / H_2O) = 2,59V / ENH$ à $pH = 0$ et $1,74V / ENH$ à $pH = 14$);
 - La réduction et la régénération de Fe^{3+} en Fe^{2+} devient très lente et cinématiquement limitée; ce qui conduit à une précipitation des ions ferriques sous forme d'hydroxyle ferrique $Fe(OH)_3$.

III.1.1.3. Concentration d'oxydant (H_2O_2)

Des nombreuses études ont démontrées qu'il existe une plage de concentration optimale pour le H_2O_2 . Cependant, la réduction de la vitesse de réaction est due à une concentration trop faible, par contre une augmentation de cette dernière conduit une à réaction préférentielle des $\bullet OH$ avec H_2O_2 plutôt qu'avec le contaminant^[9]. Aussi, l'ajout contrôlé de H_2O_2 peut aboutir à la minéralisation souhaitée.

III.1.1.4. Concentration du catalyseur

Il a été démontré par un certain nombre d'études qu'une concentration élevée du catalyseur, notamment le Fe^{2+} dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation [10]. L'influence d'une forte concentration de fer en tant que catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite entre $\cdot OH$ et Fe^{2+} [11].

III.1.1.5. Rapport molaire $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Le rapport de concentration est un facteur important déterminant l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques lors de la réaction Fenton [5], [8], [12]. Le H_2O_2 réagit avec le Fe^{2+} pour former les $\cdot OH$ qui peuvent être consommés par l'un ou l'autre des réactifs en cas d'excès. Ce qui explique que ce rapport affecte les vitesses de production des $\cdot OH$ et exige l'utilisation d'un rapport optimal [12].

III.1.2. Traitement du Paracétamol (PCM)

Les réactifs mis en œuvre au cours de la réaction de Fenton sont le fer ferreux (Fe^{2+}) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2). Le traitement par procédé Fenton passe par deux étapes, tout d'abord l'optimisation des réactifs et ensuite le traitement basé sur les concentrations optimales trouvées dans la première étape.

III.1.2.1. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour la dégradation de solution aqueuse de PCM**A. Optimisation de la concentration initiale en catalyseur (Fe^{2+})**

Pour trouver la concentration optimale en ions ferreux, nous avons varié la concentration de Fe^{2+} de 1 à 10 mM (278- 2780 mg.L⁻¹) en fixant la concentration de H_2O_2 à 27,7 mM (941,8 mg.L⁻¹). Cette valeur a été obtenue par le calcul stœchiométrique en se basant sur la réaction (III.2) suivante en fixant la concentration du paracétamol à 1,32 mM (200 mg.L⁻¹):



Les résultats trouvés sont classés dans le tableau A.1 (annexe A) et sont illustrés par la figure III. 1.

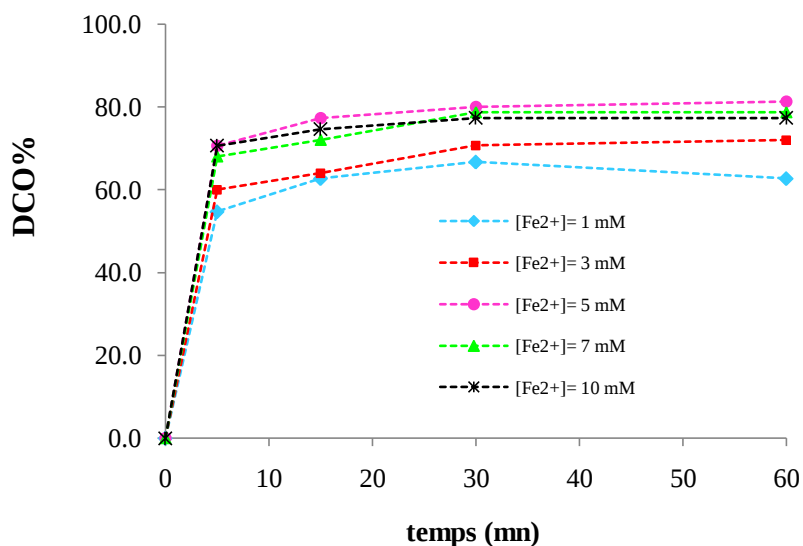


Figure III.7. Evolution des taux d'oxydation de PCM par procédé Fenton pour différentes concentrations de Fe^{2+} ($[\text{PCM}] = 1,32 \text{ mM}$ (200 mg.L^{-1}); $[\text{H}_2\text{O}_2] = 27,7 \text{ mM}$; $\text{pH} = 3$)

Les résultats obtenus montrent qu'en augmentant la concentration de Fe^{2+} de 1 à 5 mM pour un temps de réaction de 60 minutes, les taux d'abattement de DCO varient de 62,7 à 81,3%. Pour une concentration de Fe^{2+} supérieur à 5 mM, on remarque une diminution du taux d'oxydation de 77,3% pour la concentration de fer de 10 mM. Donc le taux d'oxydation est maximal pour une concentration optimale égale à 5 mM.

B. Optimisation de la concentration initiale en oxydant (H_2O_2)

Pour étudier l'effet de la concentration en H_2O_2 , nous avons fixé la concentration en ions ferreux à 5 mM en variant la concentration de H_2O_2 de 5,54 à 138,5 mM ($187\text{--}4692 \text{ mg.L}^{-1}$).

Les taux d'oxydation en fonction de la concentration en H_2O_2 sont regroupés dans le tableau. A.2 (annexe A) et exprimés par la figure III.2.

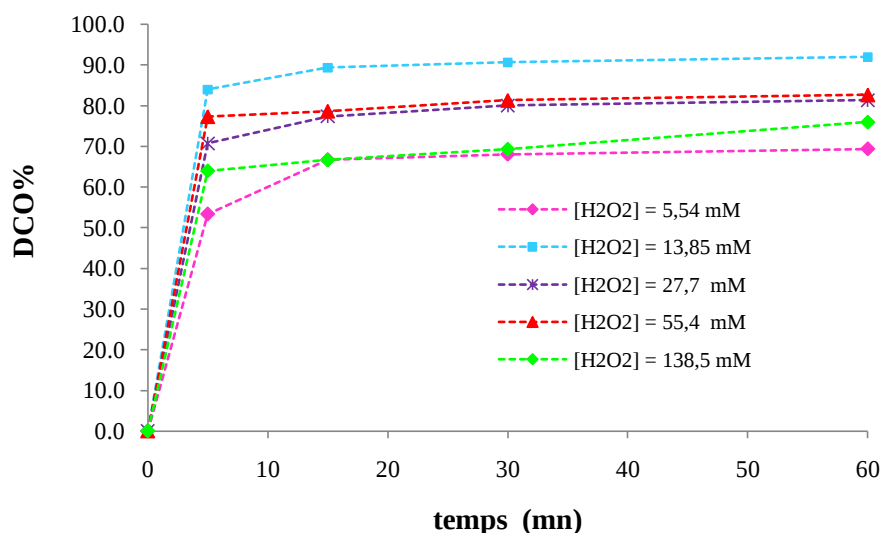


Figure III.8. Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation de PCM par procédé Fenton ($[PCM] = 1,32 \text{ mM}$ (200 mg.L^{-1}); $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$; $pH=3$).

D'après les résultats du tableau A.2 (annexe A) et la figure III.2, on remarque que la variation de la concentration de H_2O_2 de 5,54 à 13,85 mM a donné une augmentation des taux d'abattement de DCO qui passent de 69,3 à 92%, après 60 minutes de réaction.

Pour une concentration de H_2O_2 supérieure à la valeur de 13,85 mM, les taux d'oxydation chutent pour atteindre 76% pour une concentration de 138,5 mM en H_2O_2 . Donc, le taux de dégradation atteint le maximum pour une concentration optimale de H_2O_2 de 13,85 mM.

C. Rapport molaire ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$)

Le rapport molaire ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) est un paramètre très important pour le procédé Fenton. La figure III.3 montre un fort taux de dégradation de 92% pour le paracétamol avec un rapport molaire optimal égale à 2,8 ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) : (13,85/5).

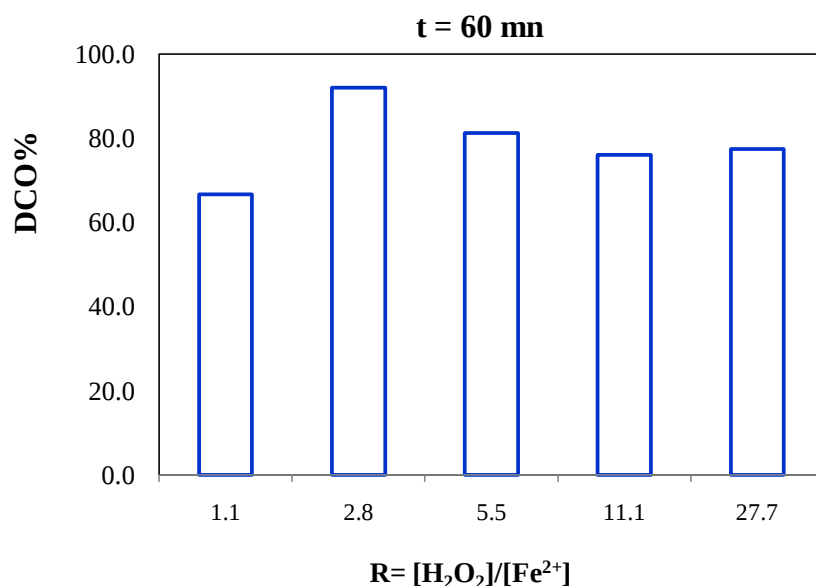


Figure III.9. Influence de rapport molaire sur l'oxydation de PCM par procédé Fenton
 ([PCM] = 200mg.L⁻¹, pH=3)

La recherche du rapport optimal a pour but de diminuer le coût des réactifs utilisés, obtenir un meilleur rendement de minéralisation et d'éviter de déclencher des réactions secondaires (eq III.3, III.4 et III.5) qui ralentissent la cinétique de dégradation. Un excès de l'un ou de l'autre des réactifs donne lieu à un effet scavenger ^{[13], [14]} vis-à-vis des $\cdot\text{OH}$.



D. Etude de la coagulation

Cette étude s'est imposée car le procédé Fenton appliqué dans notre étude est accompagné du phénomène de coagulation. En effet, en ajoutant les différentes doses de $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, le pH est ajusté à $3,0 \pm 0,2$ et maintenu à cette valeur tout au long du traitement. Après 15 mn d'agitation, la réaction est stoppée avec NaOH en ajustant le pH à 9.

Ce protocole a pour conséquence la formation d'hydroxydes ferreux et ferriques qui entraînent la matière organique lors de leur dépôt en solution. Le passage au pH basique des échantillons a été nécessaire pour éliminer toutes traces d'ions ferreux qui interfèrent lors de la DCO et pour empêcher le phénomène de post-réaction.

Nous avons jugé nécessaire de faire l'étude de la coagulation à pH basique dans les mêmes conditions que les échantillons traités par procédé Fenton, la différence réside dans le fait de ne pas ajouter le peroxyde d'hydrogène. Ces expériences permettent de faire la part de l'oxydation de la

matière organique contenue dans la solution de PCM (ou bien de DIC) par rapport à la coagulation. Sachant que les taux d'abattement de la DCO reflètent une oxydation globale qui est la somme de l'oxydation effective (liée au réactif Fenton) en plus de la coagulation (obtenue au pH basique). Les résultats trouvés sont mentionnés dans le tableau A.3 (annexe A) et illustrés par la figure III.4.

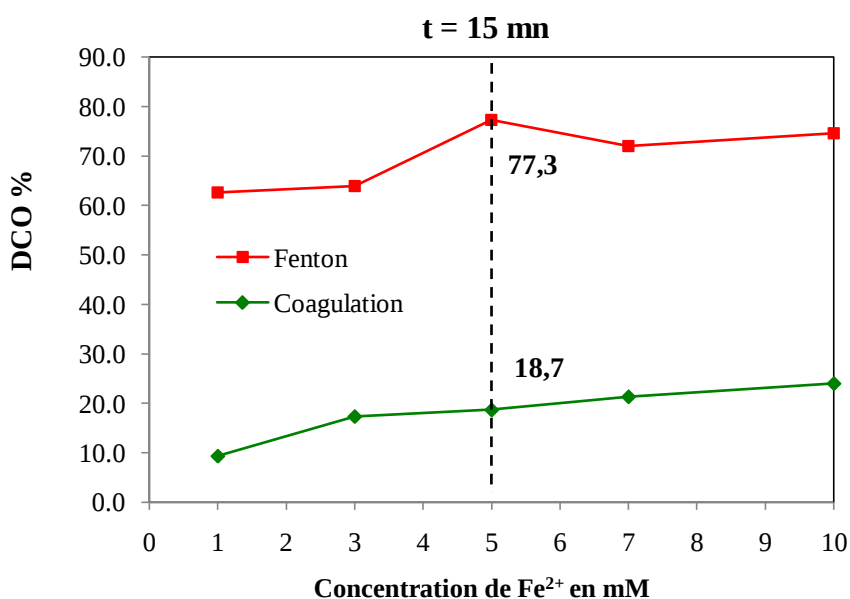


Figure III. 10. Comparaison entre procédé Fenton et coagulation par Fe^{2+} pour l'oxydation du PCM

La figure III.4 exprime l'évolution du taux d'oxydation dans les deux cas coagulation et après traitement par Fenton. D'une manière générale, on peut dire que l'oxydation proprement dite est majoritairement assurée par le procédé Fenton. Ceci est confirmé par le taux d'oxydation obtenu pour Fe^{2+} égale à 5 mM qui est de 77,3% auquel correspond un taux de coagulation de 18,7%. La contribution de la coagulation est plus ou moins faible pour la concentration optimale en ions ferreux.

III.1.2.2. La dégradation et la minéralisation du PCM par le procédé Fenton

Nous avons étudié la dégradation ainsi que la minéralisation du PCM sous des conditions optimales en réactifs de Fenton. La figure III.5 montre que le COT et la concentration de PCM diminuent pendant le traitement des solutions aqueuses de PCM de concentration initiale 200 mg.L⁻¹ (1,32 mmol.L⁻¹). L'évolution du COT indique que le traitement conduit à la formation d'intermédiaires plus oxydés qui sont difficilement minéralisés (faible diminution du COT). Durant les 5 premières minutes, la disparition du PCM est de 74% correspondant à une minéralisation de seulement 23%. La disparition est totale après 30 mn, mais le COT évolue lentement et se stabilise à 34%, après une heure.

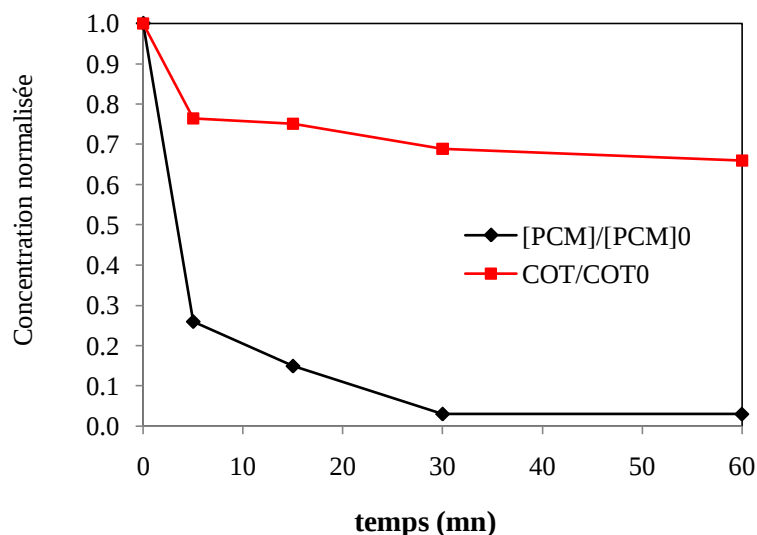


Figure III.11. Évolution de concentration du PCM et du COT par procédé Fenton
 ([PCM]=200ppm ; ([H₂O₂]/[Fe²⁺])=2,8 ; pH=3)

La figure III.5 montre que le traitement du PCM par procédé Fenton avec un rapport molaire des réactifs ([H₂O₂]/[Fe²⁺]) = 2,8 où H₂O₂ est en excès se déroule en deux phases correspondant à deux cinétiques. La première a lieu les 5 premières minutes au cours desquelles les radicaux [•]OH sont produits suite à la réaction entre H₂O₂ et Fe²⁺. La seconde phase plus ralentie concerne la régénération des ions Fe²⁺ par réaction de H₂O₂. Cette réaction est lente et produit moins de radicaux [•]OH. La minéralisation obtenue en fin de traitement est faible, ce qui pourrait être attribué à la formation de sous-produits aromatiques (resorcinol « RESO ») et d'acides carboxyliques, qui ne se dégradent pas pendant le traitement ^[15]. Ces derniers ont été détectés à de faibles temps de rétention = ~2,3 mn ^[16].

Kavitha et al ont obtenu des résultats similaires dans la dégradation du phénol par procédé Fenton. Une minéralisation de 41% a été obtenue avec formation de plusieurs composés intermédiaires comme la benzoquinone et les acides carboxyliques ^[10]. Certains d'entre eux, comme l'acide formique, oxalique et acétique, étaient résistants à l'oxydation par la réaction de Fenton, ce qui a entraîné un pourcentage faible de minéralisation par le procédé de Fenton ^{[17]–[19]}.

III.1.2.3. Influence des composés scavengers des radicaux [•]OH sur le traitement du PCM par le procédé Fenton

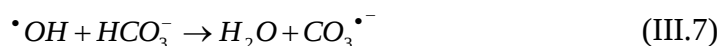
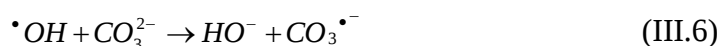
Comme nous l'avons déjà évoqué dans le premier chapitre: synthèse bibliographique; les résidus pharmaceutiques contiennent de nombreuses substances médicamenteuses et non médicamenteuses liées aux activités humaines. On retrouve les antibiotiques, les anti-

inflammatoires, les hormones, les désinfectants, les alcools, l'urée très utilisé en préparation dermatologiques, etc.

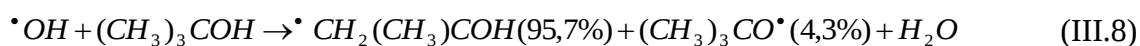
La présence de certaines substances pourraient gêner le traitement des POA des rejets pharmaceutiques.

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'élimination du paracétamol (ou du diclofénac) par le procédé Fenton en présence des composés scavengers de radicaux hydroxyles $\cdot\text{OH}$.

Un scavenger est une espèce qui réagit très rapidement avec les radicaux $\cdot\text{OH}$ empêchant ainsi, leur action lors des processus d'oxydation. Les ions carbonates et bicarbonates sont connus pour être des piègeurs à radicaux $\cdot\text{OH}$ [20]–[23], à travers des réactions par transfert d'électrons comme on peut le voir ci-dessous [12], [23], [24].



Le tert-butanol est un piègeur à radicaux $\cdot\text{OH}$ comme le montre la réaction suivante: [25]



Dans cette partie, nous avons étudié l'effet des composés inhibiteurs (l'urée et le tert-butanol) sur la dégradation et la minéralisation des solutions aqueuses de PCM et DIC. Nous avons pris deux concentrations en urée et deux concentrations en tert-butanol correspondant à des concentrations 5 fois et 10 fois plus élevées que la concentration du polluant. Nous avons respecté le protocole opératoire utilisé dans toutes les expériences ($([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}])_{\text{opt}}$, pH= 3, temps de réaction: 60 minutes).

i. Effet d'urée sur l'oxydation de PCM

Figure III.6. présente l'influence de la concentration d'urée sur l'oxydation et la minéralisation du paracétamol par procédé Fenton. Les résultats du tableau III.1 et de la figure III.6 montrent les taux obtenus de PCM en présence et en absence d'urée.

Après 60 minutes de réaction, l'oxydation chute de 92% en absence d'urée successivement à 81,1 et à 79,4% en présences de 1 et 2 g.L⁻¹ d'urée. La même observation a été enregistrée pour l'abattement de COT, un taux de 34% de minéralisation décroît à 25,9% et à 20,7% en présence des mêmes concentrations en urée.

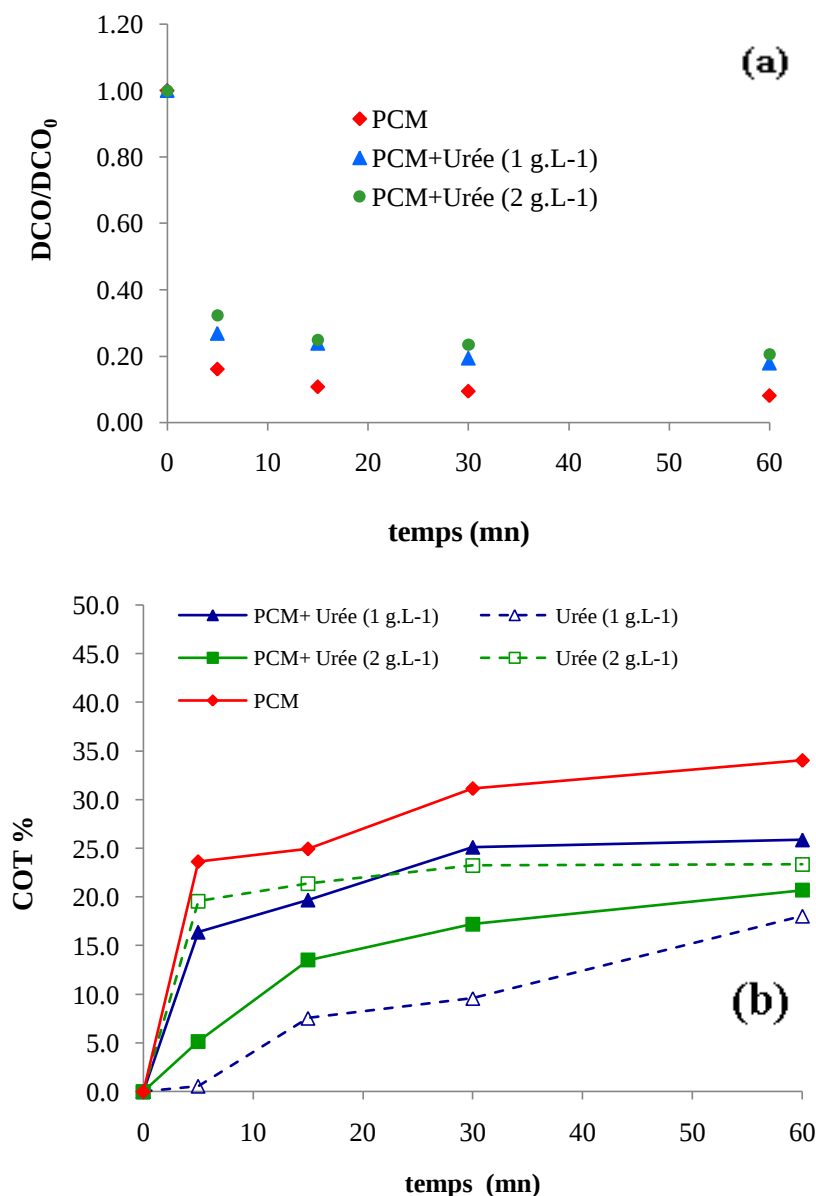


Figure III.12. Effet de l'urée sur: (a) :l'oxydation, (b):la minéralisation du PCM par procédé Fenton ($[PCM]=200 \text{ mg.L}^{-1}$; $([H_2O_2]/[Fe^{2+}])=2,8$; $pH=3$)

Nous avons étudié en parallèle la minéralisation en présence de l'urée à différentes concentrations (1 et 2 mg.L^{-1}) et nous avons trouvé des taux de minéralisation de 18% et 23,3% pour les concentrations 1 et 2 g/l respectivement (Fig III.6.), ce qui confirme que l'urée réagit avec les radicaux $\cdot OH$ dont nous avons déjà optimisé la quantité (le rapport molaire). De ce qui précède, on peut affirmer que l'urée peut piéger les radicaux hydroxyles dans la solution aqueuse.

Les travaux de Suengho et al^[26] portant sur la décomposition et la minéralisation de l'antibiotique cefaclor par radiation UV-C, ont montré que l'efficacité du traitement diminue avec une quantité appropriée de thio-urée. L'inhibition causée par le scavenger persistait, quelque soit l'intensité de l'irradiation.

ii. Effet de tert-butanol sur la dégradation de PCM

Les résultats du tableau III.1 montrent une diminution des taux d'oxydation du paracétamol en présence du tert-butanol (t-But). Pour 1 heure de traitement, l'oxydation du paracétamol passe de 92% en absence de tert-butanol à 80,4% et à 55,4% en présence de 6,6 et 13,2 mM de l'inhibiteur respectivement.

De même, la minéralisation du paracétamol diminue en fonction de la concentration de tert-butanol. Après 60min de réaction, la minéralisation chute de 34% à 27% et à 19,8% en présence des mêmes concentrations précédentes en t-But (Fig III.7.)

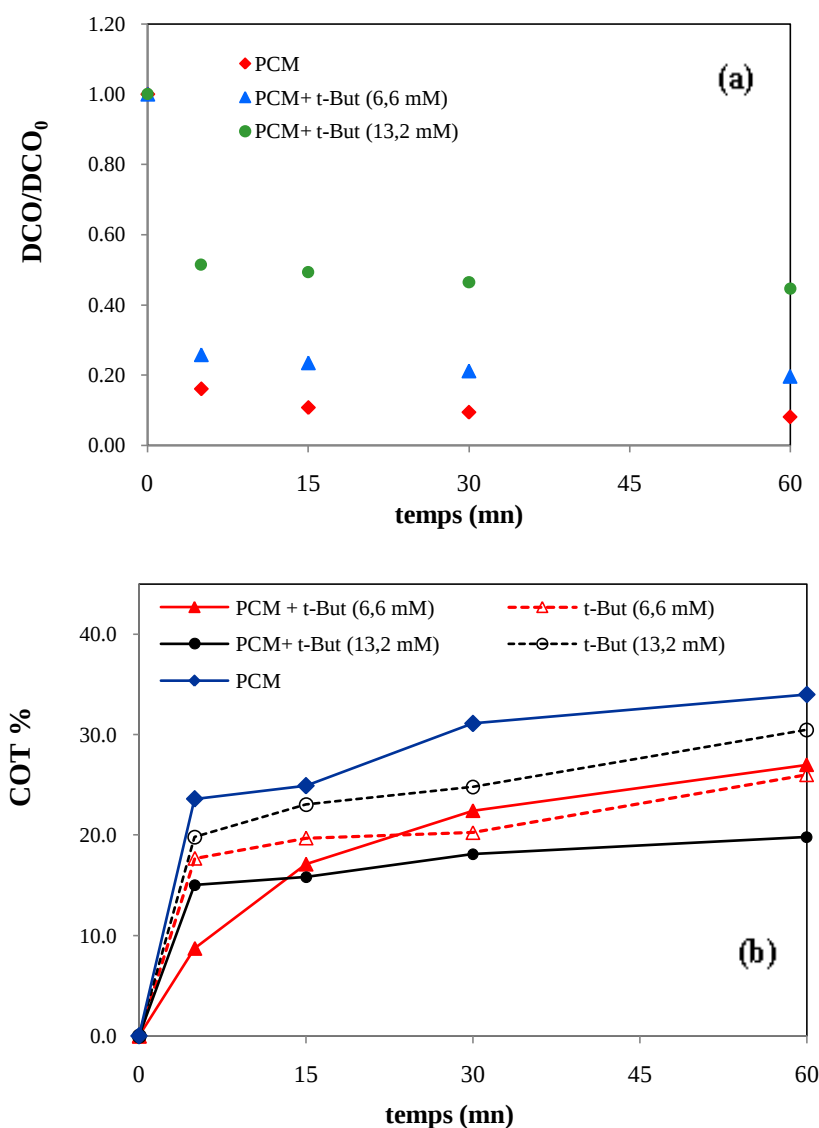


Figure III.13. Effet du t-But sur: (a) :l'oxydation, (b):la minéralisation du PCM par procédé Fenton ($[PCM]=200\text{ mg.L}^{-1}$; $([H_2O_2]/[Fe^{2+}])=2,8$; $pH=3$)

A titre comparatif (Fig III.7.), nous avons étudié la minéralisation de t-But à deux concentrations (6,6 et 13,2 mM) et nous avons obtenu un abattement de COT de 26% et 30,5% pour les deux concentrations précédentes. Ce qui confirme que le tert-butanol est un scavenger des radicaux hydroxyles qui inhibe l'oxydation et la minéralisation du PCM.

Tableau III.11. Effet des substances scavengers (urée, t-But) sur l'oxydation et la minéralisation de PCM par procédé Fenton après 1h de traitement.

polluant	DCO ₀ (mg d'O ₂ /l)	DCO%	COT ₀ (ppm)	COT (ppm)	COT%
PCM	360	92,0	137,52	90,72	34,0
Urée	/	/	196,32	160,92	18,0
PCM+ Urée ^(a)	321,6	82,1	372,02	275,72	25,9
Urée	/	/	397,52	304,72	23,3
PCM+ Urée ^(b)	326,4	79,4	505,92	401,22	20,7
t-But (6,6 mM)	/	/	371,52	274,82	26,0
PCM+ t-But ^(c)	1248	80,4	478,72	349,37	27,0
t-But (13,2 mM)	/	/	609,22	423,52	30,5
PCM+ t-But ^(d)	1344	55,4	783,00	627,75	19,8

^(a) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (1000 mg.L⁻¹)

^(b) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (2000 mg.L⁻¹)

^(c) : PCM (1,32 mM), t-But (6,6 mM)

^(d) : PCM (1,32 mM), t-But (13,2 mM)

Un résultat similaire a été trouvé par J. K Im et al ^[27], ils ont conclu que la dégradation ultrasonique de l'acetaminophène (paracétamol) et du naproxène a été fortement inhibée beaucoup plus en présence de tert-butanol.

III.1.3. Traitement du Diclofénac (DIC)

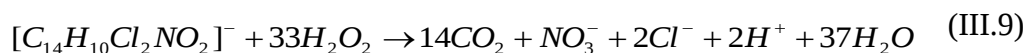
Nous avons pratiqué les mêmes expérimentations sur une autre substance pharmaceutique, le Diclofénac (DIC). Nous avons suivi le même protocole expérimental que pour le traitement du PCM et avons appliqué le procédé Fenton. Comme pour le paracétamol, l'optimisation des réactifs H₂O₂ et Fe²⁺ a été effectuée, de même que l'étude de l'influence des scavengers.

III.1.3.1. Etude de l'influence des concentrations en réactifs pour l'oxydation de solution aqueuse de DIC

A. Optimisation de la concentration initiale en catalyseur (Fe²⁺)

Pour obtenir la concentration optimale en ions ferreux, nous avons varié la concentration de Fe²⁺ de 1 à 10 mM (278 à 2780 mg.L⁻¹) en fixant la concentration de H₂O₂ à 20,8 mM (707 mg.L⁻¹) qui

est la valeur stœchiométrique qui a été calculée selon la réaction suivante (III.9) et en fixant la concentration du diclofénac à 0,629 mM (200 mg.L⁻¹).



Les valeurs de la DCO et les taux d'oxydation obtenus sont reportés dans le tableau A.7 (annexe A) et illustrés dans la figure III.8.

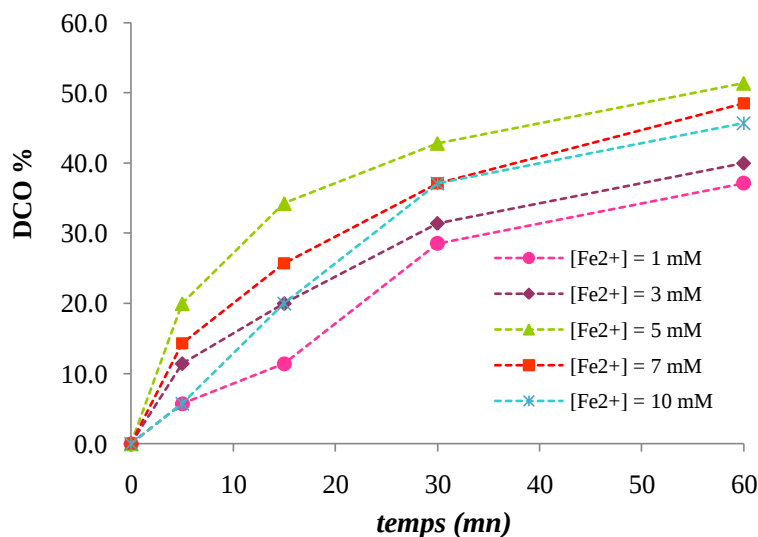


Figure III.14. Evolution des taux d'oxydation de DIC par procédé Fenton pour différentes concentrations de Fe²⁺ ([DIC]= 0,629 mM (200 mg.L⁻¹); [H₂O₂] = 20,8 mM; pH=3)

La figure exprime l'évolution des taux d'oxydation en fonction de la concentration en ions Fe²⁺. En effet, les taux augmentent en fonction du temps de traitement et les valeurs sont maximales pour une valeur optimale de 5 mM. Au delà de cette valeur, la dégradation diminue.

La valeur initiale de la DCO de 336 mg d'O₂/L passe à 211,1, 201,6, 163,2, 172,8 et 182,4 mg d'O₂/L pour les concentrations 1, 3, 5, 7 et 10 mM de Fe²⁺, les taux d'oxydation correspondants sont de 37,7, 40,0, 51,4, 48,6 et 45,7% respectivement. A la concentration optimale en fer, le taux de dégradation de DIC est de 51,4%.

B. Optimisation de la concentration initiale en oxydant (H₂O₂)

Pour obtenir la valeur optimale de H₂O₂, nous avons fixé la concentration du fer à sa valeur optimale de 5mM, en variant les concentrations de H₂O₂ de 10,8 à 208 mM (353,6 à 7072 mg.L⁻¹).

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau A.8 (Annexe A) et sont représentés dans la figure (III.9.) qui montre l'évolution de l'abattement DCO en fonction de temps.

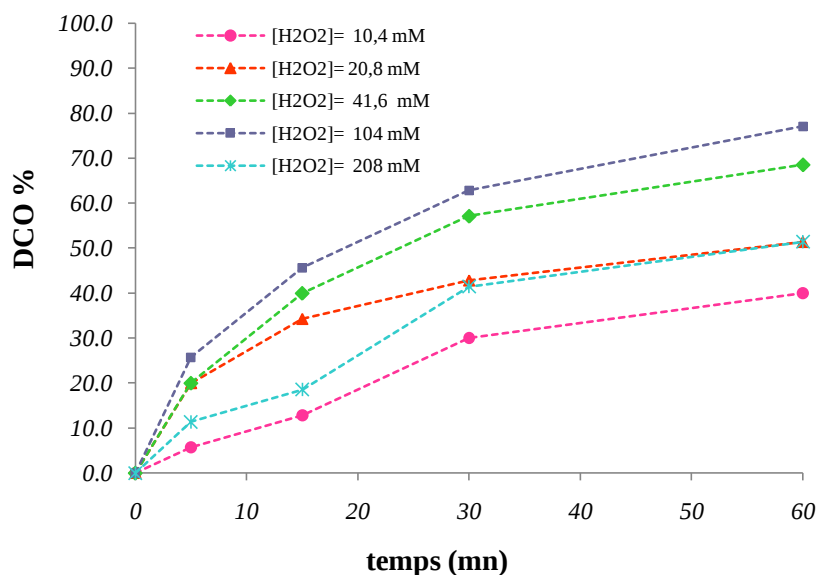


Figure III.15. Effet de la concentration de H_2O_2 sur l'oxydation du DIC par procédé Fenton ($[DIC] = 0,629 \text{ mM}$ (200 mg.L^{-1}); $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$; $pH=3$).

Les résultats indiquent une diminution de la DCO en fonction de la concentration de H_2O_2 jusqu'à une valeur limite égale à 104 mM en oxydant. La DCO varie de 201,6 à 76,8 $\text{mg d'O}_2.\text{L}^{-1}$ pour l'intervalle de 10,4 à 104 mM de H_2O_2 , pour une valeur supérieure à 104 mM, la DCO augmente. On en déduit que la valeur optimale de H_2O_2 est 104 mM.

C. Rapport molaire ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$)

Comme nous avons remarqué dans les résultats précédents concernant le paracétamol; le rapport des réactifs joue un rôle essentiel dans le traitement.

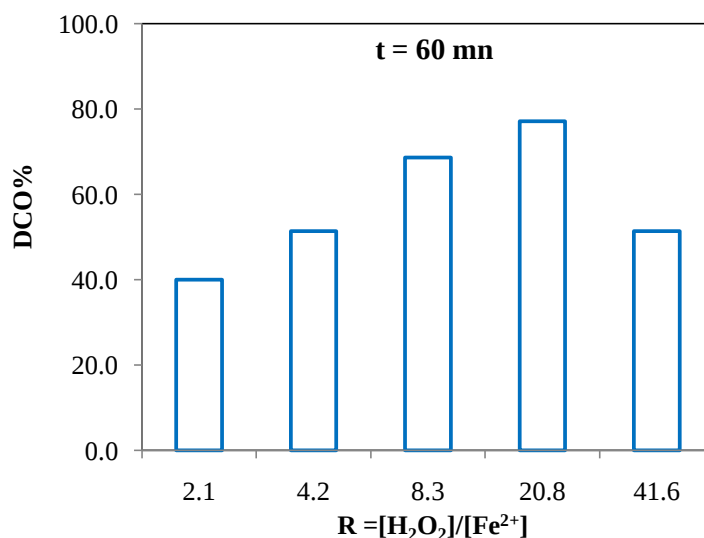


Figure III.16. Influence de rapport molaire sur l'oxydation de DIC par procédé Fenton ($[DIC] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$, $pH=3$)

La figure III.10 présente une dégradation importante de 77,1% de DIC pour un rapport molaire optimal égale à 20,8 mM ($[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]$):(104/5)).

D. Etude de la coagulation

Le diclofénac de DCO initial 336 mg d' $\text{O}_2\cdot\text{L}^{-1}$ a été mélangé aux différentes concentrations en Fe^{2+} considéré comme coagulant, afin de déterminer le taux de coagulation pour chaque cas. Nous avons suivi la même démarche que précédemment, à l'exception du peroxyde d'hydrogène qui n'est pas ajouté à la solution à traiter.

Les résultats sont regroupés dans le tableau A.9 (Annexe A) et exprimés par la figure III.11.

L'oxydation est maximale pour la valeur optimale 5 mM en Fe^{2+} par contre la part de la coagulation augmente en fonction de la concentration en fer ferreux.

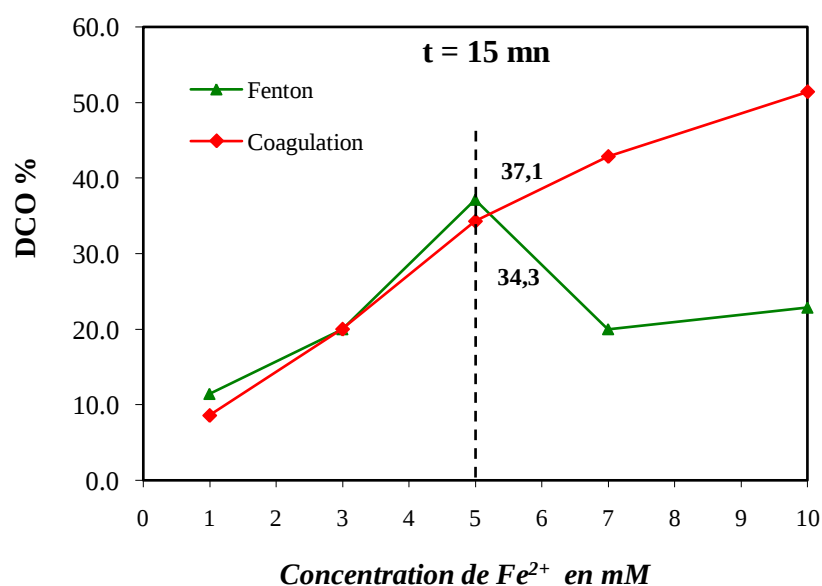


Figure III.17. Évolution de la concentration du DIC et du COT par procédé Fenton
 ($[\text{DIC}]=200 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]=20,8$; $\text{pH}=3$)

On peut expliquer ce résultat par la formation des complexes de DIC avec le fer ferrique dans la réaction de Fenton, c.-à-d. en présence de l'oxydant H_2O_2 mais à des temps de contact courts, inférieures à 15 minutes (voir la figure A.1. Annexe A).

Les travaux de Kenawi ^[28] évoquent la formation de complexes de métaux s et d avec le diclofenac. Leurs formules sont exprimées comme suit : $(\text{Ca}(\text{DIC})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Mg}(\text{DIC})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$, $(\text{Zn}(\text{DIC})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ et $(\text{Fe}(\text{DIC})_3\cdot 3\text{H}_2\text{O})$ comme montre la figure ci-dessus:

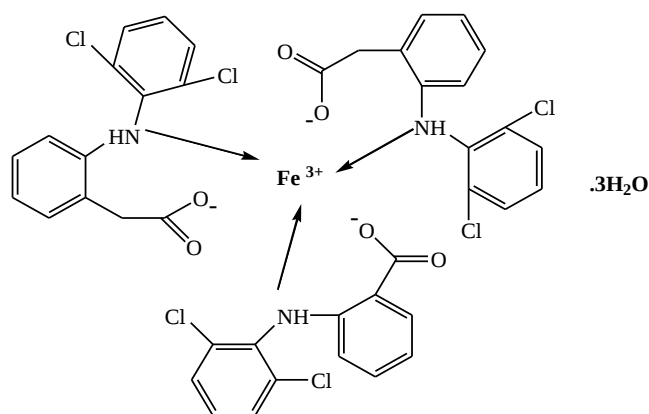


Figure III.18. Complexe $(Fe(DIC)_3 \cdot 3H_2O)$ [29]

Ce complexe $(Fe(DIC)_3 \cdot 3H_2O)$ minimise la part de l'oxydation Fenton par rapport à la coagulation dès la première période (< 15 mn) qui est marqué par un ralentissement de l'abattement de COT avec un taux de minéralisation ne dépasse pas 11% durant les 5 premières minutes .

III.1.3.2. La dégradation et la minéralisation du DIC par le procédé Fenton

La figure III.13 présente l'évolution de la concentration du DIC et de la minéralisation après traitement par procédé Fenton dans les conditions optimales des réactifs. La dégradation et la minéralisation du DIC augmentent en fonction du temps de réaction.

La disparition du DIC est quasiment totale (99,6%) après 30 mn de contact, par contre le COT passe de 116,25 à 67,99 ppm dans le même temps et se stabilise à une valeur de 59,8 ppm en 1 heure, donnant des taux de minéralisation de 41,5 et 48,6% respectivement pour 30 et 60 minutes de traitement.

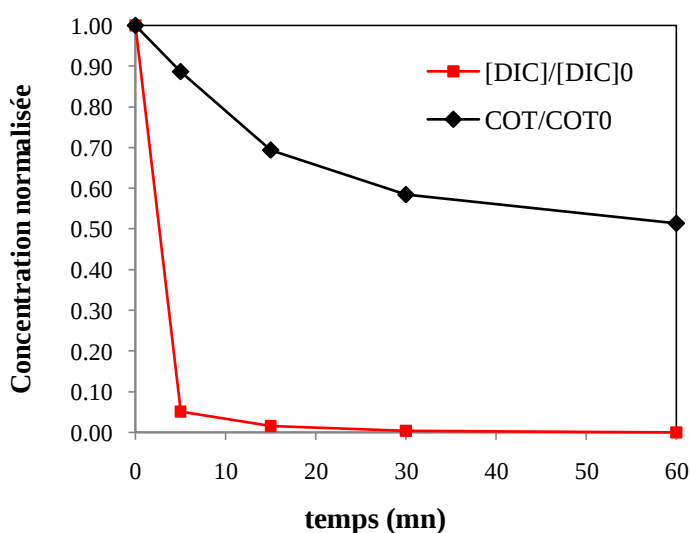


Figure III.19. Évolution de concentration du DIC et du COT par procédé Fenton
 $([DIC]=200 \text{ mg.L}^{-1} ; ([H_2O_2]/[Fe^{2+}]) = 20,8 ; pH=3)$

L'évolution est identique à celle du PCM. La stabilisation de COT dans le cas du DIC indique aussi une formation des sous-produits aromatiques et des acides carboxyliques qui ne se dégradent pas dans les conditions de ce traitement [29], [30].

III.1.3.3. Influence des composés scavengers des radicaux $\cdot\text{OH}$ sur le traitement du DIC par le procédé Fenton

i. Effet de l'urée sur l'oxydation du DIC

La figure III.14 représente l'évolution de la DCO et de la minéralisation du DIC en présence d'urée.

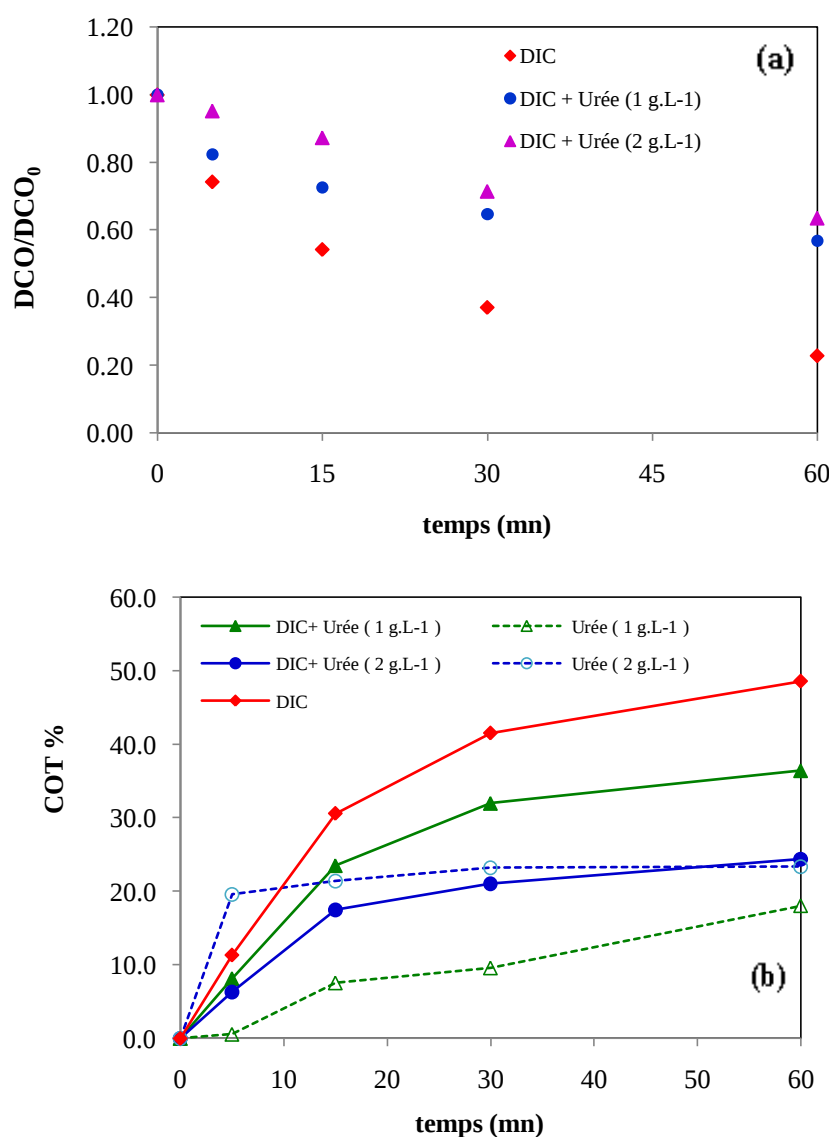


Figure III.20. Effet de l'urée sur: (a) :l'oxydation, (b):la minéralisation du DIC par procédé Fenton ($[\text{DIC}] = 200 \text{ mg.L}^{-1}$; $([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}]) = 20,8$; $\text{pH} = 3$)

D'après la figure III.14, on remarque une oxydation ainsi qu'une minéralisation de DIC nettement inférieure en présence de l'urée. Plus la quantité d'urée augmente plus l'oxydation est ralentie. Après 1 heure de traitement les DCO chutent :

- de 336 à 38,4 mg d'O₂/L en absence d'urée
- de 244,8 à 139,2 mg d'O₂/L en présence de 1g.L⁻¹ d'urée
- de 302,4 à 192 mg d'O₂/L avec 2 g.L⁻¹ d'urée.

De même la minéralisation du DIC diminue avec l'augmentation de la concentration d'urée aboutissant à une diminution des taux de 48,6 à 36,4% et à 24,4% pour les deux concentrations en urée.

Dans les mêmes conditions opératoires, nous avons étudié la minéralisation de l'urée, les résultats sont illustrés dans la figure III.14. Nous avons remarqué une corrélation positive entre le %COT obtenu pour l'urée et l'effet de cet inhibiteur, expliquant la diminution des taux d'élimination du DIC en présence d'urée.

On conclut que l'urée est un scavenger de radicaux hydroxyles qui inhibe la dégradation du DIC, ce résultat est en accord avec les travaux de Suengho et al^[26].

ii. Effet de tert-butanol sur la dégradation du DIC

Les résultats obtenus sont représentés graphiquement dans la figure ci-dessus qui montre un abattement de la DCO très important en fonction de l'augmentation de la concentration du t-But. Les DCO diminuent de 336 à 76,8 mg d'O₂/L; de 2880 à 2064 et de 3024 à 2472 mg d'O₂/L correspond les %DCO 77,1, 28,3 et 18,3% sans et avec 3,145 et 6,29 mM de t-but respectivement.

De même pour la minéralisation, le taux d'abattement de COT diminue de 48,6 à 39 et à 25,2% en présence des mêmes concentrations en t-but après 60 minutes de réaction.

La figure III.15 montre aussi que la minéralisation de t-But augmente en fonction de sa concentration dans les mêmes conditions opératoires (rapport molaire ([H₂O₂]/[Fe²⁺]) = 20,8, pH acide, etc) d'où la diminution de la minéralisation de DIC en présence de tert-butanol.

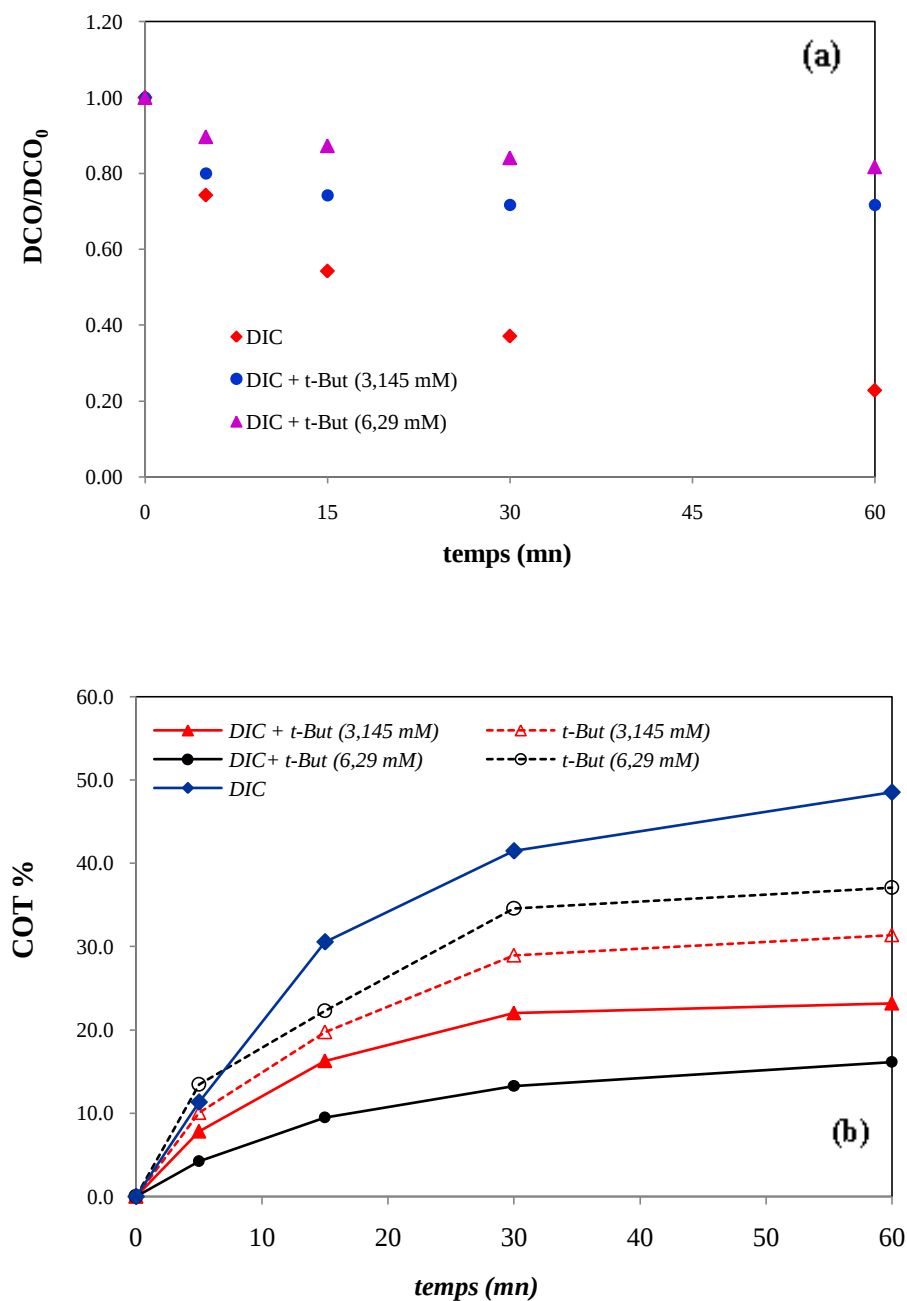


Figure III.21. Effet du t-But sur l'oxydation et la minéralisation du DIC par procédé Fenton

($[DIC]=0,629 \text{ mM}$; ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}]) = 20,8$; $pH=3$)

Les résultats confirment l'effet inhibiteur du t-But vis à vis d'un polluant organique de type pharmaceutique (le diclofénac). Nos résultats sont identiques de ceux de S. Bae et al^[30] qui ont présenté l'effet scavenger de t-But sur la dégradation du DIC par le procédé Fenton-pyrite.

Tableau III.12. Effet des substances scavengers (urée, t-But) sur l'oxydation et la minéralisation de DIC par procédé Fenton dans **1h** de traitement.

polluant	DCO ₀ (mg d'O ₂ /l)	DCO%	COT ₀ (ppm)	COT (ppm)	COT%
DIC	336	77,1	116,25	59,8	48,6
Urée (1000 mg.L ⁻¹)	/	/	196,32	137,86	18,0
DIC + Urée ^(a)	244,8	43,1	332,94	211,64	36,4
Urée (2000 mg.L ⁻¹)	/	/	397,52	242,77	23,3
DIC + Urée ^(b)	302,4	36,5	529,06	400,14	24,4
t-But (3,145 mM)	/	/	163,34	112,08	31,4
DIC + t-But ^(c)	2880	28,3	302,64	184,48	23,3
t-But (6,29 mM)	/	/	319,78	201,17	37,1
DIC + t-But ^(d)	3024	18,3	454,35	340,01	16,1

^(a) : DIC (200 mg/l), Urée (1000 mg.L⁻¹) ^(b) : DIC (200 mg/l), Urée (2000 mg.L⁻¹)
^(c) : DIC (0,629 mM), t-But (3,145 mM) ^(d) : DIC (0,629 mM), t-But (6,29 m M)

Le tableau facilite la comparaison des résultats pour les deux inhibiteurs l'urée et le tert-butanol. On constate que se sont des scavengers puissants entraînant une diminution de l'oxydation et de la minéralisation du DIC.

Le procédé Fenton appliqué seul présente des limites en termes d'efficacité dans la dégradation des produits pharmaceutique que ce soit le PCM ou bien le DIC. Nous avons donc jugé utile de reprendre ce procédé en le combinant à la technique GAD (chapitre IV).

III.2. Elimination des rejets pharmaceutiques par plasma Glidarc (GAD)

III.2.1. Plasma Glidarc

Parmi les types de décharge électrique, nous nous sommes intéressés au type Glidarc (plasma d'air humide), qui est une technique facile à mettre en œuvre et présentant plusieurs avantages, elle a été proposée par Czernichowski et al ^[31], avec l'utilisation d'un arc glissant qui se déplace dans un écoulement de gaz entre deux électrodes divergentes. Les espèces présentes dans le plasma dépendent de la nature du gaz plasmagène. Dans le cas de l'air humide, ces espèces dérivent donc de N₂, O₂, et H₂O. Des études de recherche ont mis en évidence la présence d'ozone, d'oxydes d'azote et des radicaux, NO[•], HO[•] et HO₂[•] ^{[25], [32]–[36]}.

Les traitements des composés organiques par plasma Glidarc donnent des résultats prometteurs qui ont été confirmé par des travaux élaborés dans notre laboratoire STEVA. Les nombreux travaux ont prouvé que le plasma généré au moyen du Glidarc permet de dégrader une large gamme de polluants organiques; de colorants^{[37]–[39]}, le bisphénol,^[40] les tensioactifs^[41], les rejets industriels^{[42]–[44]}.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'application de cette technique électrique dans la dégradation des rejets pharmaceutiques. Notre étude s'intéresse particulièrement au phénomène de post-réaction appelé post-décharge qui accompagne le traitement par plasma Glidarc.

III.2.2. Phénomène de post-décharge :

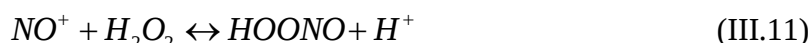
La post-réaction des espèces plasmagène pourrait être attribuée à une espèce azotée qu'on appelle « peroxyinitrite ». Cette espèce résulterait de plusieurs réactions:

- Irradiation de solution de nitrate^[45];
- Réaction sur les cristaux de nitrates;
- Addition d'une solution acidifiée de peroxyde d'hydrogène à une solution de nitrate de sodium^[46];
- Autoxydation de l'hydroxyle amine dans un milieu alcalin^[47];
- Réaction du peroxyde d'hydrogène avec les nitrites d'alkyles^[48].

La méthode la plus largement utilisée pour préparer le peroxyinitrite est la réaction du peroxyde d'hydrogène avec l'acide nitreux à faible pH et le blocage du peroxyinitrite par un alcali^{[49]–[51]}. Le peroxyinitrite compte parmi les espèces formées par le plasma Glidarc d'air humide grâce aux nombreuses interactions entre les espèces plasmagènes.

La durée de vie du peroxyinitrite serait telle qu'elle puisse donné une post-réaction plusieurs heures voire des jours après l'arrêt de l'effluage électrique.

Nous présentons ci-après quelques réactions de la synthèse du peroxyinitrite^{[52]–[58]}



Après l'application du procédé Fenton pour le traitement du PCM et du DIC, nous nous proposons d'utiliser un deuxième procédé d'oxydation avancée, il s'agit de la technique plasmagène. Des solutions aqueuses ont été traitées par plasma Glidarc pendant des temps de décharge bien définis sous les conditions citées dans le paragraphe méthodologie (chapitre II). Les analyses ont été effectuées juste après l'arrêt de la décharge et en post-décharge après 1, 2, 4, 7, 10, 15 et 21 jours de post-réaction. Les pourcentages de dégradation (HPLC) et de minéralisation (COT) ont été calculés pour chaque expérience.

III.2.3. Traitement du PCM par GAD

La dégradation du paracétamol a été étudiée durant le traitement par GAD. Les figures III.16, III.18 et III.19 montrent respectivement les analyses chromatographique des solutions aqueuses de PCM.

Au vu des résultats de la figure III.16, la disparition du pic du PCM devient importante avec le temps de décharge directe t^* . Nous constatons l'apparition des pic correspondant à des produits intermédiaires qui se sont formés durant le traitement par GAD et qui ont été identifiés dans les travaux présentés en annexe B et au chapitre IV.

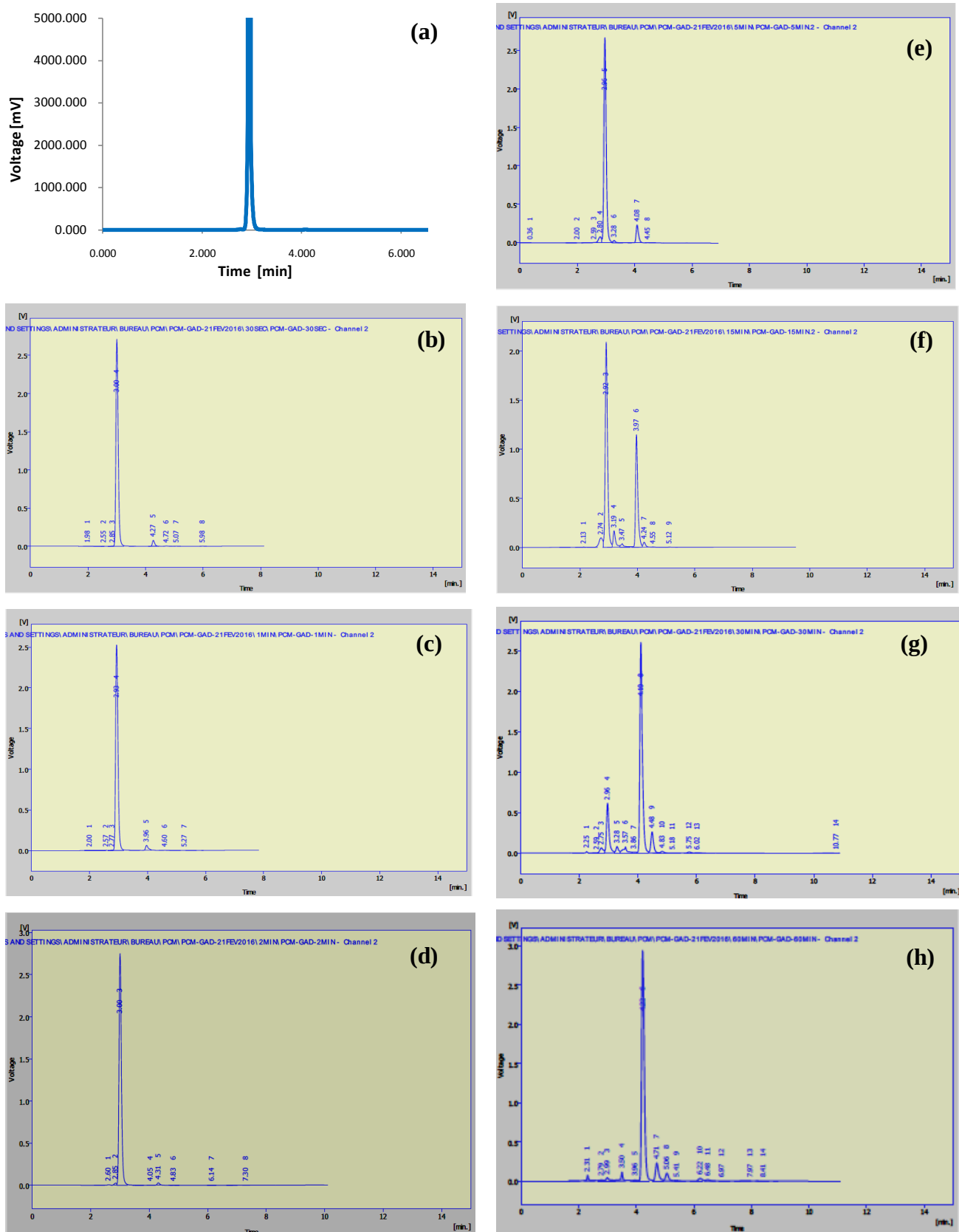


Figure III.22. Chromatogrammes HPLC des solutions aqueuses de PCM traités par GAD : $t^* = 0$ mn (a), 0,5 mn (b), 1 mn (c), 2 mn (d), 5 mn (e), 15 mn (f) 30 mn (g) et 60 mn (h).

En effet, les solutions de PCM traitées par plasma Glidarc pendant des temps relativement long ont donné un résultat différent de ceux obtenu pour les temps courts comme le montrent nos résultats.

Dans le traitement du PCM par la décharge directe, on remarque que le taux de dégradation augmente avec le temps de décharge t^* . Les pourcentages sont 7,1, 18,2, 11,2, 15,4, 33,7, 79,1 et 97,9% pour les $t^* = 0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 mn respectivement.

Visuellement, les solutions aqueuses de PCM traitées par GAD se colorent en jaune et la couleur s'intensifie avec le temps de décharge (t^*) et le post-décharge (t_{TPDR}) comme montre la figure III.17.

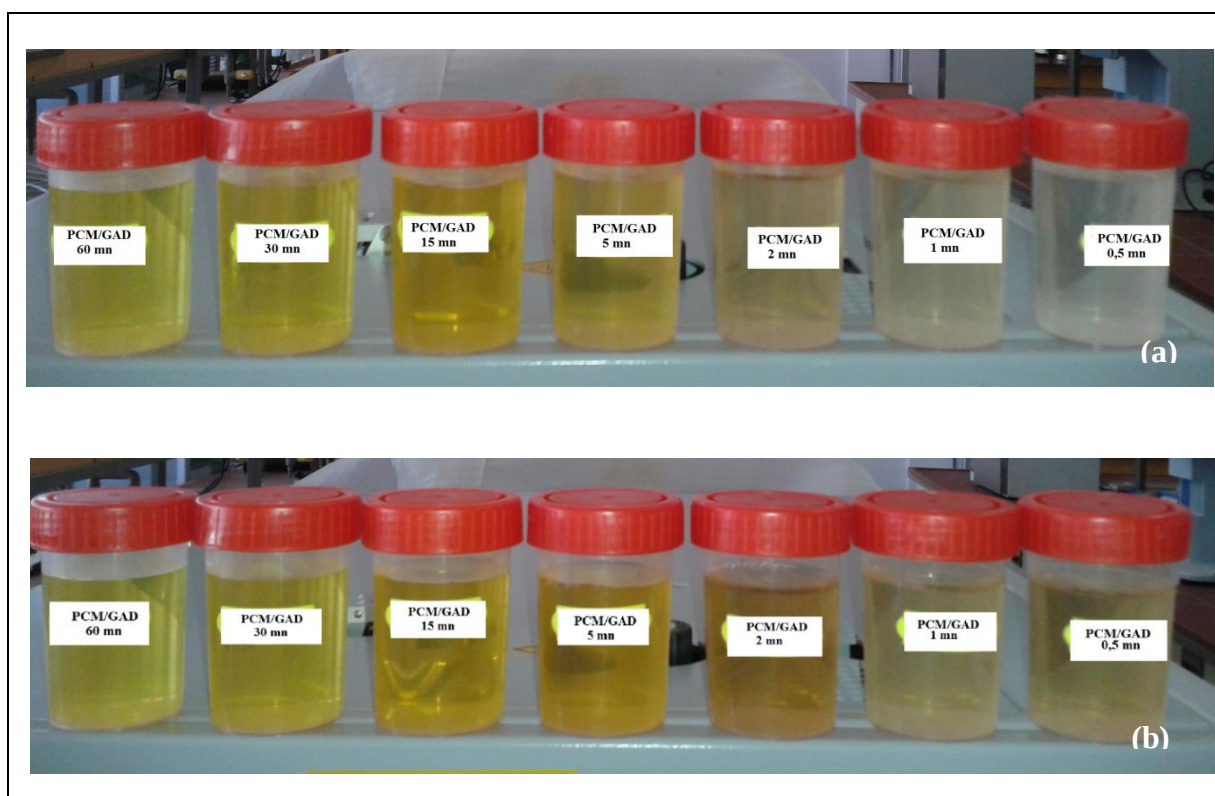


Figure III. 23. Photographie des solutions de PCM traitées par le procédé plasmagène GAD
(a): avant et (b): après la post décharge ($t_{\text{TPDR}} = 21$ jours)

La figure III. 18 montre la diminution de la concentration normalisée du paracétamol en fonction du temps de post-décharge (t_{TPDR}) pour les différents temps de traitement (t^*) allant de 0,5 à 60 mn.

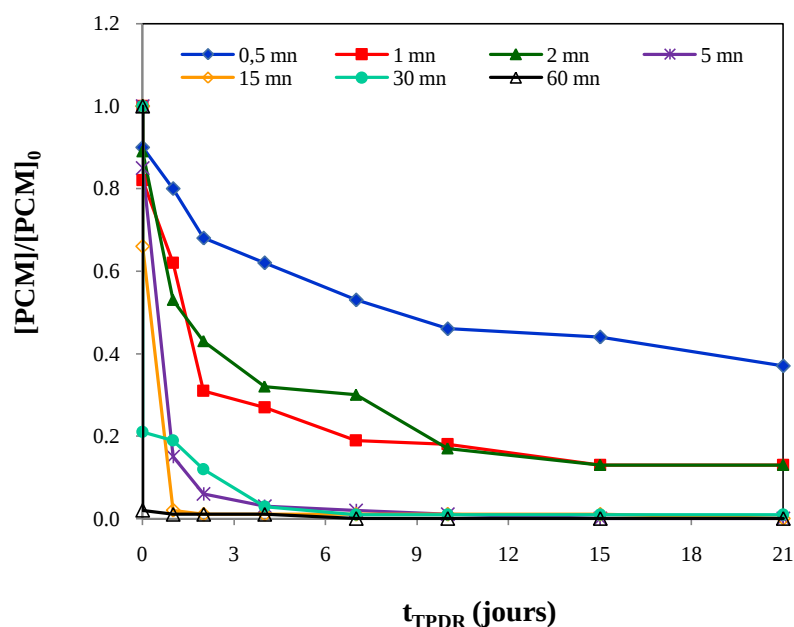


Figure III.24. Évolution de la concentration du PCM durant la post-décharge ($[PCM]_0 = 200 \text{ mg.L}^{-1}$)

Les échantillons ont été laissés hors décharge pendant plusieurs jours. Les résultats sont consignés dans le tableau B.2 (Annexe B).

Ces résultats montrent l'abattement de la concentration de PCM en fonction de la post-réaction quelque soit le temps de décharge t^* . Par exemple, l'échantillon traité 0,5 mn, donne un pourcentage d'élimination de 37,9 et 62,6% après 4 et 21 jours de post-décharge respectivement. Pour les échantillons traités pendant un temps supérieur ou égale à 5 minutes, nous avons constaté une élimination presque totale après seulement deux jours de post-réaction.

Pour confirmer notre observation, nous avons suivi la minéralisation du PCM et les résultats sont rassemblés dans le tableau B.3 (Annexe B) et présentés dans la figure III.19.

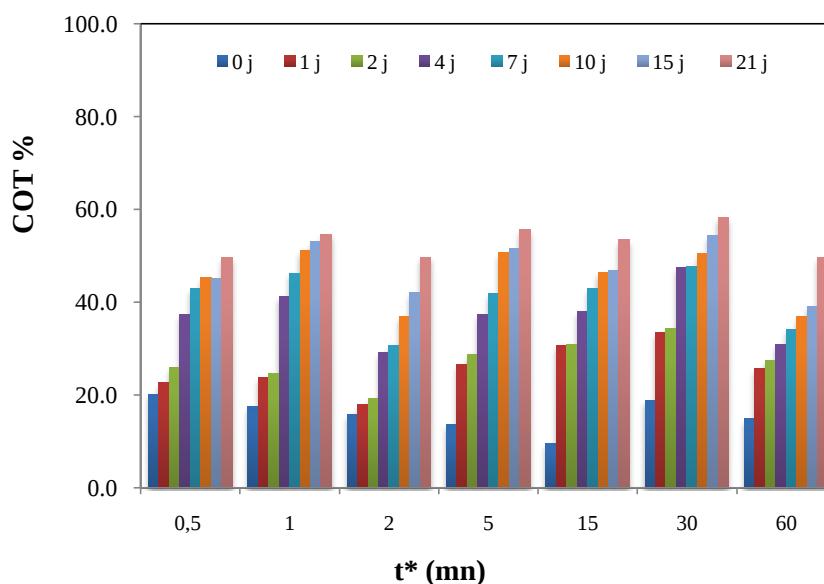


Figure III.25. Évolution de la minéralisation en post-décharge de PCM traité par GAD

Comme on peut le voir à partir de la figure III.19, la minéralisation du PCM ne dépasse pas 20% quelque soit le temps de décharge t^* . Les taux de COT sont 20,1, 17,5, 15,7, 13,6, 9,5, 18,8 et 14,8% pour les $t^* = 0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 mn respectivement. Les pourcentages augmentent durant les jours de post-réaction, par exemple le %COT a augmenté à 37 et 49,6% en 4 et 21 jours de post-décharge, respectivement pour $t^* = 0,5$ mn. Pour 30 et 60 mn de traitement, la post-décharge améliore les résultats à 47,5 et 30,9% après 4 jours et 58,2 et 49,6% après 21 jours.

III.2.4. Traitement du DIC par GAD.

Le même protocole expérimental a été adopté que pour de PCM sauf que nous avons choisi parmi nos résultats que deux temps de traitement (t^*) 0,5 et 30 minutes. Pour chaque temps de décharge séparément, nous avons suivi l'évolution de la post-décharge hors plasma à différents temps (t_{TPDR}) allant 1, 2, 4, 7, 10, 15 et 21 jours.

Les chromatogrammes HPLC de la figure III.20 montrent le pic du DIC en fonction de temps de décharge $t^* = 30$ sec et 30mn, accompagné d'une apparition de sous-produits.

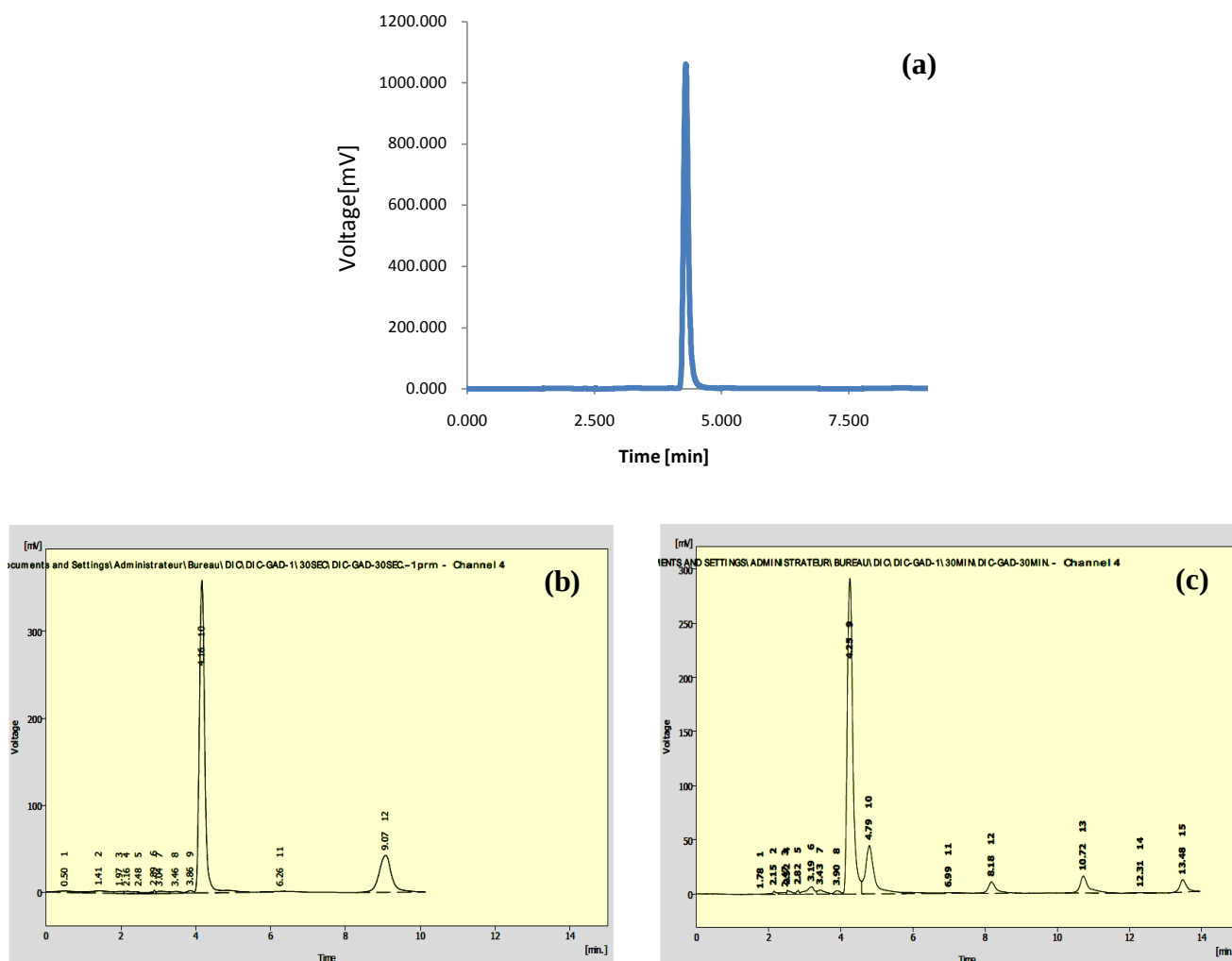


Figure III.26. Chromatogrammes HPLC des solutions aqueuses DIC traitées par GAD : $t^* = 0$ (a), 0,5 mn (b) et 30 mn (c).

Les résultats concernant le traitement du DIC par GAD durant les jours de post-réaction sont classés dans le tableau III.3.

Tableau III.3. Évolution de la dégradation et de la minéralisation du DIC durant la post-décharge.

t^* (mn)	t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10	15	21
0,5	Dégradation%	48,2	53,4	55,4	76,9	80,9	81,9	83,4	88,1
	COT%	14,2	18,8	22,4	27,9	35,4	36,4	37,2	42,5
30	Dégradation%	59,4	62,7	82,1	96,9	98,4	98,5	98,9	99,8
	COT%	20,7	23,7	26,5	39,1	40,0	42,7	47,0	51,4

La figure III.21 montre la diminution de la concentration du DIC en fonction du t_{TPDR} pour 0,5 et 30 mn de temps de décharge (t^*).

La dégradation du DIC traité par GAD pendant 0,5 mn atteint une valeur stable qui ne change pas malgré la post-décharge, par contre dans le cas de 30 mn de traitement, la disparition est quasiment totale après 4 jours de post-réaction.

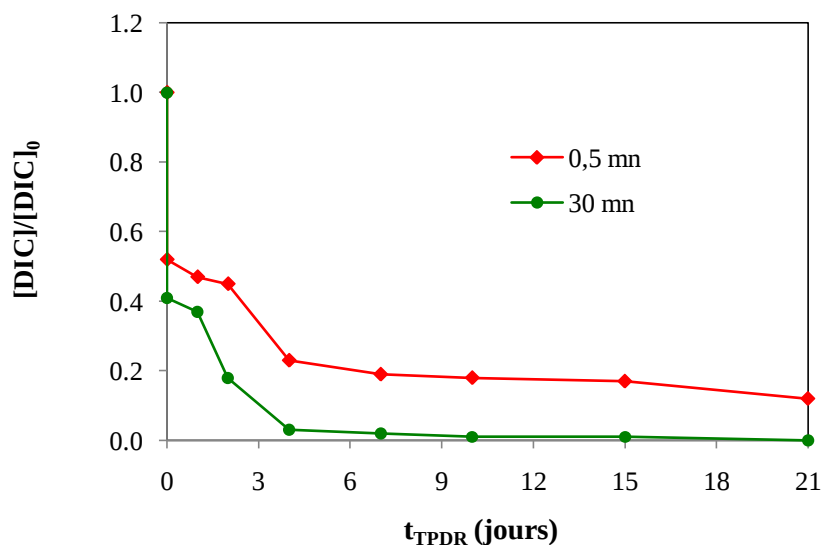


Figure III. 27. Évolution de la concentration du DIC durant la post-décharge ($[DIC]_0=200 \text{ mg.L}^{-1}$)

La mesure du carbone organique total confirme l'évolution du traitement. Le %COT est de 5,4 et 3,9% après 0,5 et 30 mn de décharge. Ce pourcentage est amélioré avec la post-réaction. La minéralisation est de 25,9 et 38% après 4 jours de post-décharge et après 21 jours, les taux sont de 40,4 et 50,6% respectivement pour $t^*=0,5$ et 30 mn.

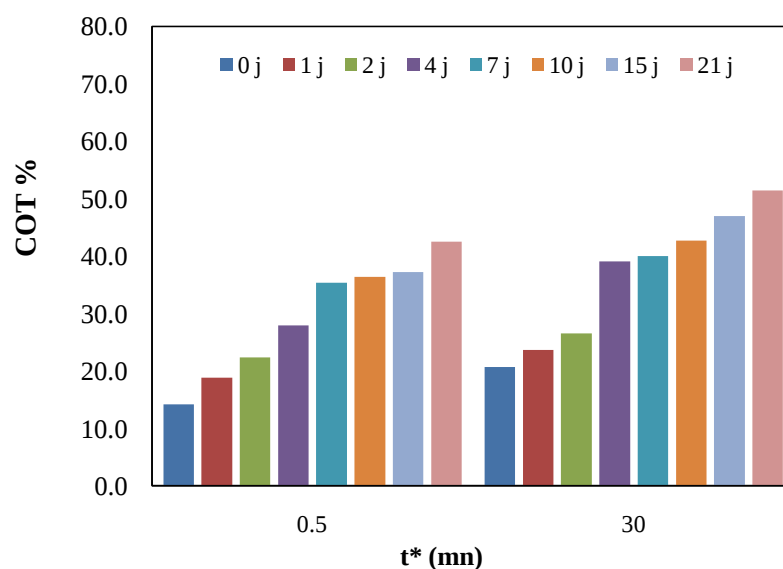


Figure III.28. Évolution de la minéralisation en post décharge de DIC traité par GAD

Il est clair que le phénomène de post-décharge assure la continuité de la dégradation des substances pharmaceutiques après l'arrêt de la décharge. Ce qui confirme les résultats des précédents travaux effectués dans notre laboratoire^{[59]–[64]}.

Dans le meilleur cas de traitement par plasma GAD, nous avons obtenu une élimination totale des produits pharmaceutiques PCM et DIC. Tandis que l'abattement de COT atteint 58,2 et 51,4%. Par contre, le traitement par procédé Fenton a donné une dégradation totale avec une minéralisation de seulement 34 et 48,6% respectivement pour le PCM et DIC.

La disparition des produits pharmaceutiques PCM et DIC accompagnée d'une minéralisation partielle montre l'existence de composés organiques intermédiaires qu'il va falloir dégrader par un traitement plus puissant. Nous avons opté pour un couplage entre les deux procédés Fenton et plasma Glidarc.

Références bibliographiques

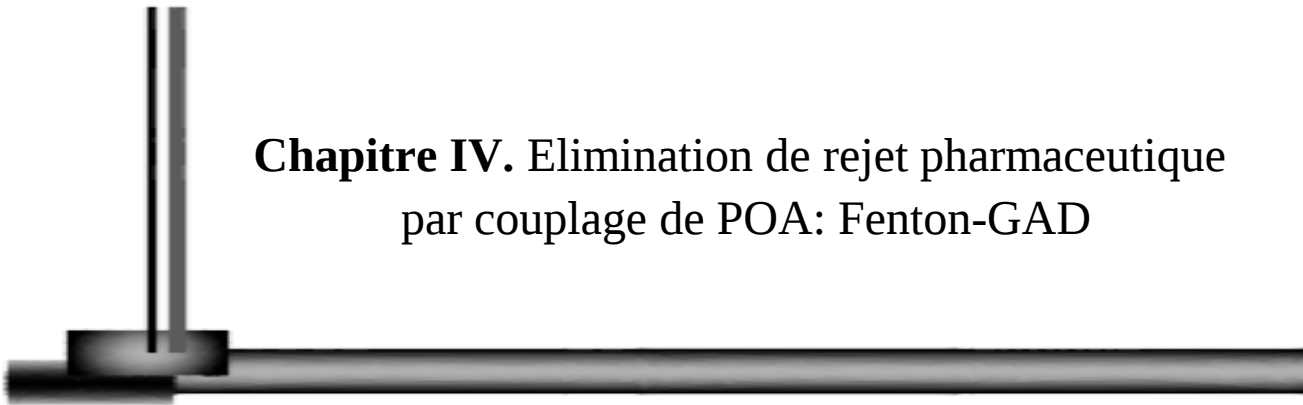
- [1] F. J. Rivas, F. J. Beltrán, O. Gimeno, et J. Frades, « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent », *J. Agric. Food Chem.*, vol. 49, n° 4, p. 1873–1880, 2001.
- [2] P. F. Khamaruddin, M. A. Bustam, et A. A. Omar, « Using Fenton's reagents for the degradation of diisopropanolamine: effect of temperature and pH », in *International Conference on Environment and Industrial Innovation*, 2011, vol. 12, p. 12–17.
- [3] J. J. Pignatello et Y. Sun, « Complete oxidation of metolachlor and methyl parathion in water by the photoassisted Fenton reaction », *Water Res.*, vol. 29, n° 8, p. 1837–1844, 1995.
- [4] H. Gallard, J. de Laat, et B. Legube, « Effect of pH on the oxidation rate of organic compounds by Fe-II/H₂O₂. Mechanisms and simulation », *New J. Chem.*, vol. 22, n° 3, p. 263–268, 1998.
- [5] P. V. Nidheesh, R. Gandhimathi, et S. T. Ramesh, « Degradation of dyes from aqueous solution by Fenton processes: a review », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 20, n° 4, p. 2099–2132, 2013.
- [6] J. Sanz, J. I. Lombrana, A. M. De Luis, M. Ortueta, et F. Varona, « Microwave and Fenton's reagent oxidation of wastewater », *Environ. Chem. Lett.*, vol. 1, n° 1, p. 45–50, 2003.
- [7] W. Z. Tang et C. P. Huang, « 2, 4-dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent », *Environ. Technol.*, vol. 17, n° 12, p. 1371–1378, 1996.
- [8] A. Babuponnusami et K. Muthukumar, « A review on Fenton and improvements to the Fenton process for wastewater treatment », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 2, n° 1, p. 557–572, 2014.
- [9] S. Malato, P. Fernández-Ibáñez, M. I. Maldonado, J. Blanco, et W. Gernjak, « Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis: recent overview and trends », *Catal. Today*, vol. 147, n° 1, p. 1–59, 2009.
- [10] V. Kavitha et K. Palanivelu, « Destruction of cresols by Fenton oxidation process », *Water Res.*, vol. 39, n° 13, p. 3062–3072, 2005.
- [11] M. A. Oturan, J.-J. Aaron, N. Oturan, et J. Pinson, « S G Degradation of chlorophenoxyacid herbicides in », *Pestic. Sci.*, vol. 55, p. 558–562, 1999.
- [12] E. Neyens et J. Baeyens, « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique », *J. Hazard. Mater.*, vol. 98, n° 1-3, p. 33–50, 2003.
- [13] M. C. Edelahi, « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées », PhD Thesis, Université de Marne la Vallée, 2004.

- [14] P. R. Gogate et A. B. Pandit, « A review of imperative technologies for wastewater treatment I: oxidation technologies at ambient conditions », *Adv. Environ. Res.*, vol. 8, n° 3-4, p. 501–551, 2004.
- [15] T.-S. Chen, K.-L. Huang, et Y.-C. Pan, « Electrochemical versus Ce (IV)-mediated electrochemical oxidation (MEO) degradation of acetaminophen in aqueous solutions », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 11191–11205, 2012.
- [16] C. Bock et B. MacDougall, « The Anodic Oxidation of p-Benzoquinone and Maleic Acid », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 146, n° 8, p. 2925–2932, 1999.
- [17] R. J. Bigda, « Consider Fentons chemistry for wastewater treatment », *Chem. Eng. Prog.*, vol. 91, n° 12, 1995.
- [18] D. Hermosilla, M. Cortijo, et C. P. Huang, « The role of iron on the degradation and mineralization of organic compounds using conventional Fenton and photo-Fenton processes », *Chem. Eng. J.*, vol. 155, n° 3, p. 637–646, 2009.
- [19] N. Villota, J. M. Lomas, et L. M. Camarero, « Study of the paracetamol degradation pathway that generates color and turbidity in oxidized wastewaters by photo-Fenton technology », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 329, p. 113–119, 2016.
- [20] R. A. Torres, F. Abdelmalek, E. Combet, C. Pétrier, et C. Pulgarin, « A comparative study of ultrasonic cavitation and Fenton's reagent for bisphenol A degradation in deionised and natural waters », *J. Hazard. Mater.*, vol. 146, n° 3, p. 546–551, 2007.
- [21] T. Ratpukdi, « Degradation of paracetamol and norfloxacin in aqueous solution using vacuum ultraviolet (VUV) process », *J. Clean Energy Technol.*, vol. 2, n° 2, p. 168–170, 2014.
- [22] B. P. Chaplin, « Critical review of electrochemical advanced oxidation processes for water treatment applications », *Environ. Sci. Process. Impacts*, vol. 16, n° 6, p. 1182–1203, 2014.
- [23] R. Balachandran, M. Zhao, B. Dong, I. Brown, S. Raghavan, et M. Keswani, « Role of ammonia and carbonates in scavenging hydroxyl radicals generated during megasonic irradiation of wafer cleaning solutions », *Microelectron. Eng.*, vol. 130, p. 82–86, 2014.
- [24] K. H. Chan et W. Chu, « Modeling the reaction kinetics of Fenton's process on the removal of atrazine », *Chemosphere*, vol. 51, n° 4, p. 305–311, 2003.
- [25] J. S. Clements, M. Sato, et R. H. Davis, « Preliminary investigation of prebreakdown phenomena and chemical reactions using a pulsed high-voltage discharge in water », *IEEE Trans. Ind. Appl.*, n° 2, p. 224–235, 1987.
- [26] S. Yu, B. Lee, M. Lee, I.-H. Cho, et S.-W. Chang, « Decomposition and mineralization of cefaclor by ionizing radiation: kinetics and effects of the radical scavengers », *Chemosphere*, vol. 71, n° 11, p. 2106–2112, 2008.

- [27] J.-K. Im *et al.*, « Enhanced ultrasonic degradation of acetaminophen and naproxen in the presence of powdered activated carbon and biochar adsorbents », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 123, p. 96–105, 2014.
- [28] I. M. Kenawi, « Density functional theory assessment of the thermal degradation of diclofenac and its calcium and iron complexes », *J. Mol. Struct.*, vol. 754, n° 1-3, p. 61–70, 2005.
- [29] M. Ravina, L. Campanella, et J. Kiwi, « Accelerated mineralization of the drug diclofenac via Fenton reactions in a concentric photo-reactor », *Water Res.*, vol. 36, n° 14, p. 3553–3560, 2002.
- [30] S. Bae, D. Kim, et W. Lee, « Degradation of diclofenac by pyrite catalyzed Fenton oxidation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 134, p. 93–102, 2013.
- [31] M. Chebchoub, J.-L. Brisset, A. Czernichowski, « Gliding arc treatment of aqueous solutions near atmospheric pressure », ISPC, Minneapolis, USA, 12, p. 801-806, 1995.
- [32] A. A. Joshi, B. R. Locke, P. Arce, et W. C. Finney, « Formation of hydroxyl radicals, hydrogen peroxide and aqueous electrons by pulsed streamer corona discharge in aqueous solution », *J. Hazard. Mater.*, vol. 41, n° 1, p. 3–30, 1995.
- [33] R. Peyrous, P. Pignolet, et B. Held, « Kinetic simulation of gaseous species created by an electrical discharge in dry or humid oxygen », *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 22, n° 11, p. 1658, 1989.
- [34] O. Mutaf-Yardimci, A. V. Saveliev, A. A. Fridman, et L. A. Kennedy, « THERMAL AND NON-THERMAL REGIMES OF GLIDING ARC DISCHARGES », *Nergy Eng.*, p. 96, 2000.
- [35] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Cheron, A. Addou, et J. L. Brisset, « Density and rotational temperature measurements of the OH and NO radicals produced by a gliding arc in humid air », *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 22, n° 4, p. 553–571, 2002.
- [36] R. Burlica, M. J. Kirkpatrick, et B. R. Locke, « Formation of reactive species in gliding arc discharges with liquid water », *J. Electrostat.*, vol. 64, n° 1, p. 35–43, 2006.
- [37] F. Abdelmalek, B. Benstaali, J. L. Brisset, et A. Addou, « Plasma degradation of dyes orange II and malachite green in water by gliding arc », *Orient. J. Chem.*, vol. 21, n° 1, p. 21, 2005.
- [38] F. Abdelmalek, S. Gharbi, B. Benstaali, A. Addou, et J. L. Brisset, « Plasmachemical degradation of azo dyes by humid air plasma: Yellow Supranol 4 GL, Scarlet Red Nylosan F3 GL and industrial waste », *Water Res.*, vol. 38, n° 9, p. 2339–2347, 2004.
- [39] M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, M. Belhadj, N. Benderdouche, et A. Addou, « Gliding arc plasma assisted photocatalytic degradation of anthraquinonic acid green 25 in solution with TiO₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 72, n° 3-4, p. 304–313, 2007.

- [40] F. Abdelmalek, R. A. Torres, E. Combet, C. Petrier, C. Pulgarin, et A. Addou, « Gliding arc discharge (GAD) assisted catalytic degradation of bisphenol A in solution with ferrous ions », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 63, n° 1, p. 30–37, 2008.
- [41] M. Kheira, « Etude de certaines propriétés fondamentales du glidarc: élimination de polluants par le système combiné Plasma/catalyse et par adsorption », PhD Thesis, Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem, 2007.
- [42] M. Belhadj, M. R. Ghezzar, F. Abdelmalek, Benahmed, B. Ouddane, et A. Addou, « Assessment of the Sediments Contamination by Heavy Metals of the Cheliff River, Algeria.. », 2006.
- [43] F. Abdelmalek, M. R. Ghezzar, M. Belhadj, A. Addou, et J.-L. Brisset, « Bleaching and degradation of textile dyes by nonthermal plasma process at atmospheric pressure », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, n° 1, p. 23–29, 2006.
- [44] M. R. Ghezzar, M. Belhadj, F. Abdelmalek, A. Rais, et A. Addou, « Non-thermal plasma degradation of wastewater in presence of titanium oxide by gliding arc discharge », *Int. J. Environ. Waste Manag.*, vol. 2, n° 4-5, p. 458–470, 2008.
- [45] H. M. Papée et G. L. Petriconi, « Formation and decomposition of alkaline ‘pernitrite’ », *Nature*, vol. 204, n° 4954, p. 142, 1964.
- [46] M. N. Hughes et H. G. Nicklin, « The chemistry of pernitrites. Part I. Kinetics of decomposition of pernitrous acid », *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, p. 450–452, 1968.
- [47] M. N. Hughes et H. G. Nicklin, « Autoxidation of hydroxylamine in alkaline solutions », *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.*, p. 164–168, 1971.
- [48] J. R. Leis, M. E. Pen, et A. Ríos, « A novel route to peroxyxynitrite anion », *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, n° 16, p. 1298–1299, 1993.
- [49] M. Manuszak et W. H. Koppenol, « The enthalpy of isomerization of peroxyxynitrite to nitrate », *Thermochim. Acta*, vol. 273, p. 11–15, 1996.
- [50] D. Bartlett, D. F. Church, P. L. Bounds, et W. H. Koppenol, « The kinetics of the oxidation of L-ascorbic acid by peroxyxynitrite », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 18, n° 1, p. 85–92, 1995.
- [51] W. A. Pryor *et al.*, « A practical method for preparing peroxyxynitrite solutions of low ionic strength and free of hydrogen peroxide », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 18, n° 1, p. 75–83, 1995.
- [52] E. J. Hart et M. Anbar, « The hydrated electron », *Mosc.*, 1973.
- [53] M. C. Gonzalez et A. M. Braun, « VUV photolysis of aqueous solutions of nitrate and nitrite », *Res. Chem. Intermed.*, vol. 21, n° 8-9, p. 837–859, 1995.
- [54] M. Anbar et H. Taube, « Interaction of nitrous acid with hydrogen peroxide and with water », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, n° 24, p. 6243–6247, 1954.

- [55] J. S. Beckman, T. W. Beckman, J. Chen, P. A. Marshall, et B. A. Freeman, « Apparent hydroxyl radical production by peroxynitrite: implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide. », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 87, n° 4, p. 1620–1624, 1990.
- [56] J. S. Beckman et W. H. Koppenol, « Nitric oxide, superoxide, and peroxynitrite: the good, the bad, and ugly », *Am. J. Physiol.-Cell Physiol.*, vol. 271, n° 5, p. C1424–C1437, 1996.
- [57] S. Goldstein, G. L. Squadrito, W. A. Pryor, et G. Czapski, « Direct and indirect oxidations by peroxynitrite, neither involving the hydroxyl radical », *Free Radic. Biol. Med.*, vol. 21, n° 7, p. 965–974, 1996.
- [58] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. H. Lützhøft, et S. Jørgensen, « Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review », *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, p. 357–393, 1998.
- [59] D. R. Merouani, F. Abdelmalek, M. R. Ghezzer, A. Semmoud, A. Addou, et J. L. Brisset, « Influence of peroxynitrite in gliding arc discharge treatment of alizarin red s and postdischarge effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 4, p. 1471–1480, 2013.
- [60] G. Kamgang-Youbi, J.-M. Herry, M.-N. Bellon-Fontaine, J.-L. Brisset, A. Doubla, et M. Naïtali, « Evidence of temporal postdischarge decontamination of bacteria by gliding electric discharges: application to *Hafnia alvei* », *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 73, n° 15, p. 4791–4796, 2007.
- [61] S. Lerouge, M. R. Wertheimer, R. Marchand, M. Tabrizian, et L. Yahia, « Effect of gas composition on spore mortality and etching during low-pressure plasma sterilization », *J. Biomed. Mater. Res. Off. J. Soc. Biomater. Jpn. Soc. Biomater. Aust. Soc. Biomater. Korean Soc. Biomater.*, vol. 51, n° 1, p. 128–135, 2000.
- [62] D. Moussa, A. Doubla, G. Kamgang-Youbi, et J.-L. Brisset, « Postdischarge long life reactive intermediates involved in the plasma chemical degradation of an azoic dye », *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 35, n° 2, p. 444–453, 2007.
- [63] D. Halima, « Etude de la post-décharge relative aux traitements plasmagènes pour différents polluants investigations coût/énergie », 2009.
- [64] J.-L. Brisset *et al.*, « Chemical reactivity of discharges and temporal post-discharges in plasma treatment of aqueous media: examples of gliding discharge treated solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 47, n° 16, p. 5761–5781, 2008.



Chapitre IV. Elimination de rejet pharmaceutique par couplage de POA: Fenton-GAD

Ce chapitre a pour objet l'amélioration de l'efficacité du traitement des solutions aqueuses du paracétamol et du diclofénac. Nous avons envisagé de combiner les deux POA, procédé Fenton et plasma Glidarc pour:

- Obtenir de meilleurs résultats que ceux obtenus sans couplage de procédé.
- Œuvrer pour la disparition complète des produits pharmaceutiques PCM, DIC et leurs sous-produits de dégradation.
- Atteindre une minéralisation quasiment totale.
- Montrer l'intérêt du couplage et la synergie entre les procédés avec économie d'énergie.

IV.1. Traitement des produits pharmaceutiques par couplage GAD/Fenton

Ce type de couplage noté **GAD/Fenton** a consisté à soumettre les échantillons (PCM et DIC) à la décharge directe aux mêmes temps de traitement t^* que précédemment, le traitement débute par le GAD. Ces échantillons ainsi sensibilisés sont mélangés au réactif Fenton puis laissés hors de la décharge (Figure IV.1). Il est essentiel de noter que la post-réaction liée au procédé Fenton n'a eu aucun effet sur le polluant PCM ou DIC. De ce fait, seule la post-décharge du plasma-GAD a agit sur les solutions. Les conditions de travail ont été maintenues identiques à celles employées dans le cas du procédé seul.

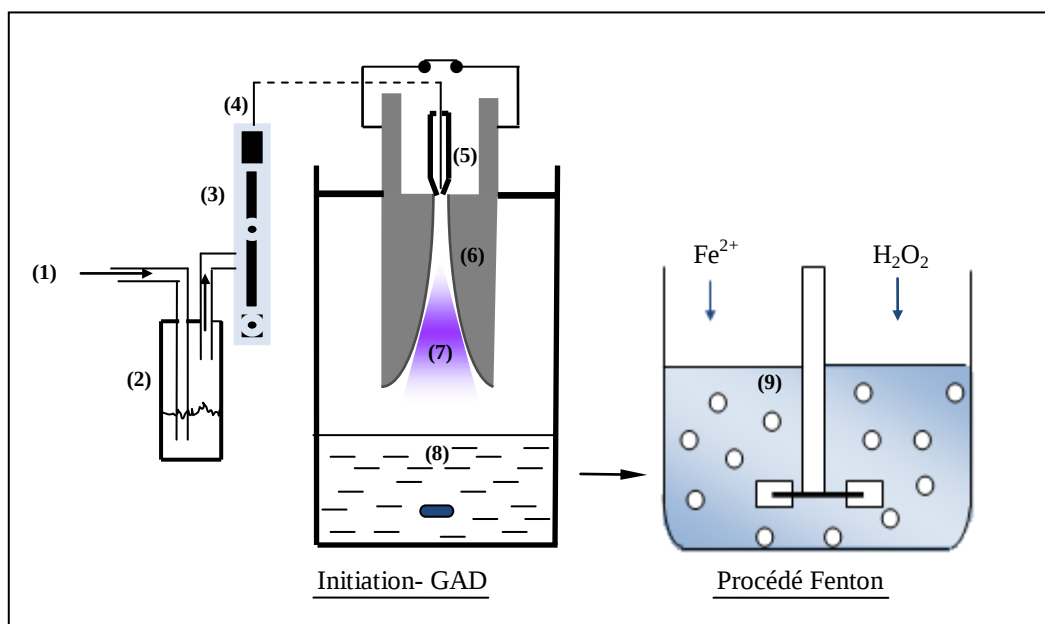


Figure IV.29. Dispositif de traitement GAD-Fenton: (1): air sec, (2) : barboteur d'eau, (3) : débitmètre, (4) : air humide, (5): buse, (6): électrode, (7): plasma, (8): PCM* et (9): PCM*+Fenton.

IV.1.1. La dégradation et la minéralisation du PCM

L'étude par HPLC a montré la dégradation complète du PCM par traitement combiné GAD/Fenton sans l'effet de la post-décharge et pour tous les temps de décharge t^* comme le montre la figure C.1 (Annexe C).

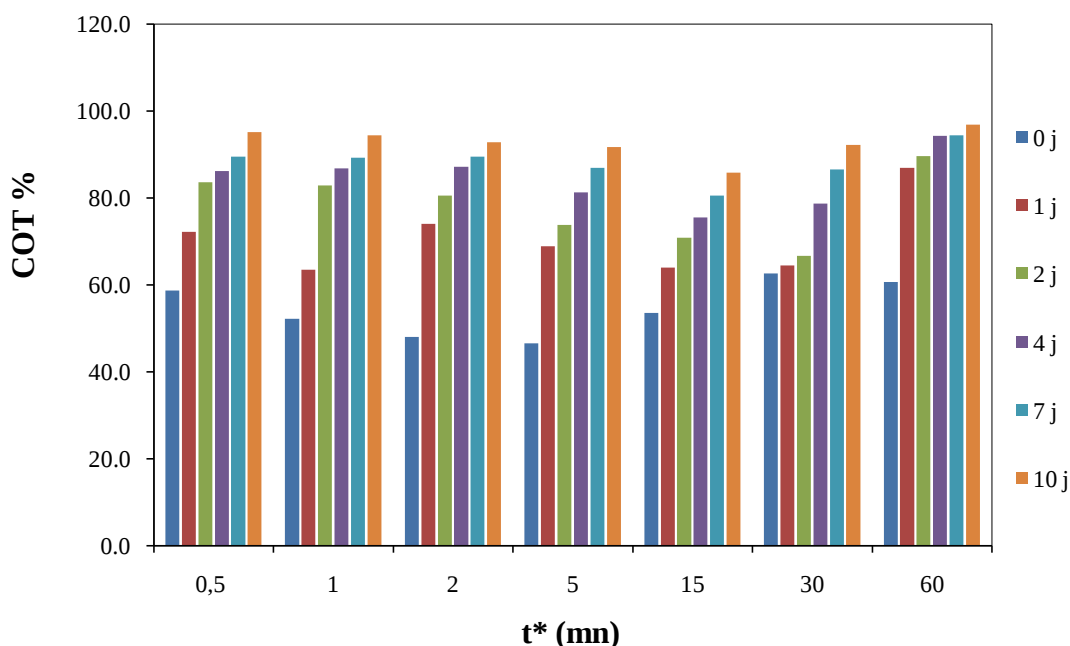


Figure IV. 30. Évolution de la minéralisation du paracétamol en post décharge traité par le système couplé GAD/Fenton

Le taux de minéralisation a augmenté considérablement, comme le montre la figure IV.2. Les résultats trouvés indiquent une augmentation très significative de la minéralisation obtenue par le couplage GAD/Fenton. Cet accroissement exprimé en %COT est donné à la figure IV.3 qui montre deux niveaux de résultats. L'un correspondant au couplage GAD/Fenton et qui a montré la diminution de COT et l'autre moins efficace relatif au traitement GAD seul.

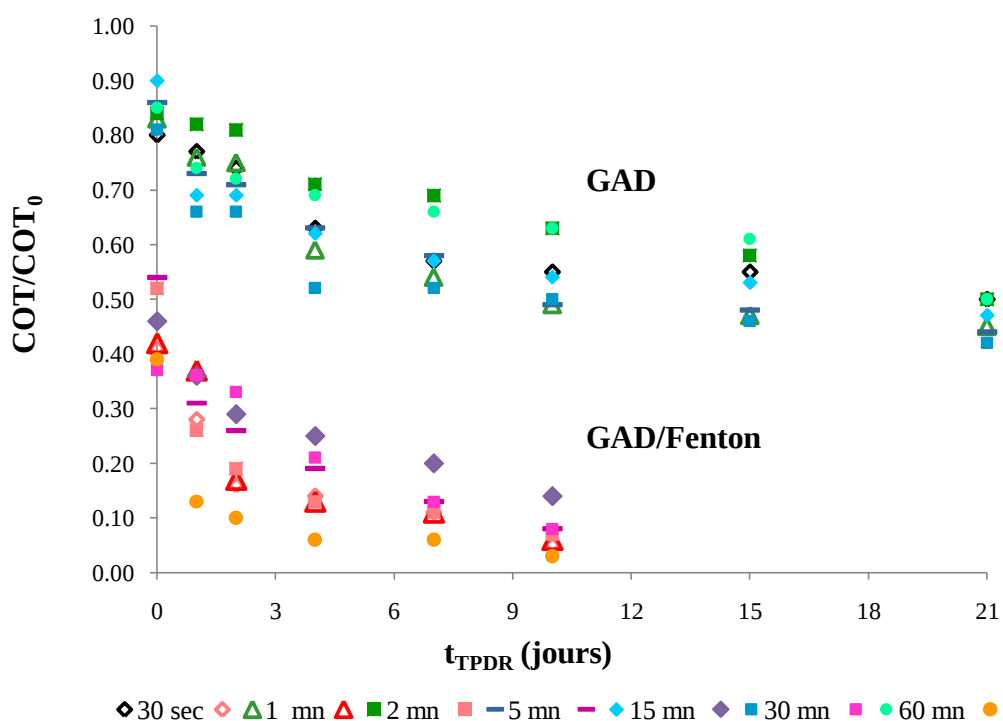


Figure IV. 31. Etude comparative de la cinétique de minéralisation du PCM au cours de la post-décharge traitée par le procédé GAD seul et GAD/Fenton ($t^*=0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 mn)

Du point de vue de la réduction du temps de traitement et de la consommation d'électricité, la dégradation dans le système combiné a montré une plus grande efficacité à des temps de traitement courts, en particulier à $t^* = 0,5$ et 1 mn.

Le concept de sensibilisation au plasma peut s'expliquer par la synergie entre le processus électrique et la réaction de Fenton. La décharge électrique courte a un effet oxydant relativement limité qui permet l'excitation de la molécule ($\text{PCM} \rightarrow \text{PCM}^*$) et / ou sa dégradation partielle ($\text{PCM} \rightarrow \text{PCM1} + \text{PCM2}$, PCM1 et PCM2 sont des fragments de PCM).

A ce stade, la molécule sera plus réactive et capable de se combiner avec des entités oxydantes telles que les radicaux hydroxyles^[1]. Le radical hydroxyle ($\cdot\text{OH}$) a été identifié dans les tests de trempe pour être responsable de la dégradation de paracétamol par les systèmes (POA) UV/TiO_2 et $\text{UV}/\text{H}_2\text{O}_2$.^[2]

L'efficacité du procédé couplé n'est pas due exclusivement aux radicaux hydroxyles issus des deux procédés GAD et Fenton, mais aussi aux autres espèces réactives, notamment celles générées par GAD telles que $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 , NO_3^- et ONOO^- .^[3]

Les radicaux hydroxyles oxydent de façon non sélective de nombreux composés toxiques^[4]. Dans notre étude, le pouvoir oxydant est renforcé par la formation du peroxyxynitrite qui donne lieu à une formation progressive de radicaux $\cdot\text{OH}$ durant le traitement.

Le peroxyxynitrite est généré selon les réactions III.12 et III.13, il serait responsable du traitement post-réactionnel par la remobilisation des radicaux hydroxyles (eq III.14) [5]. En effet, la protonation affaiblit la liaison O–O au niveau de ONOOH et conduit à un clivage homolytique formant les radicaux hydroxyles ($\cdot\text{OH}$) et le dioxyde d'azote (NO_2), les deux espèces fortement oxydantes sont responsables d'hydroxylation et de nitration. Ainsi, des radicaux $\cdot\text{OH}$ vont s'ajouter à ceux produits par le procédé Fenton

Les photographies montrent l'efficacité de couplage GAD-Fenton dans le traitement de PCM comparé au procédé GAD seul.

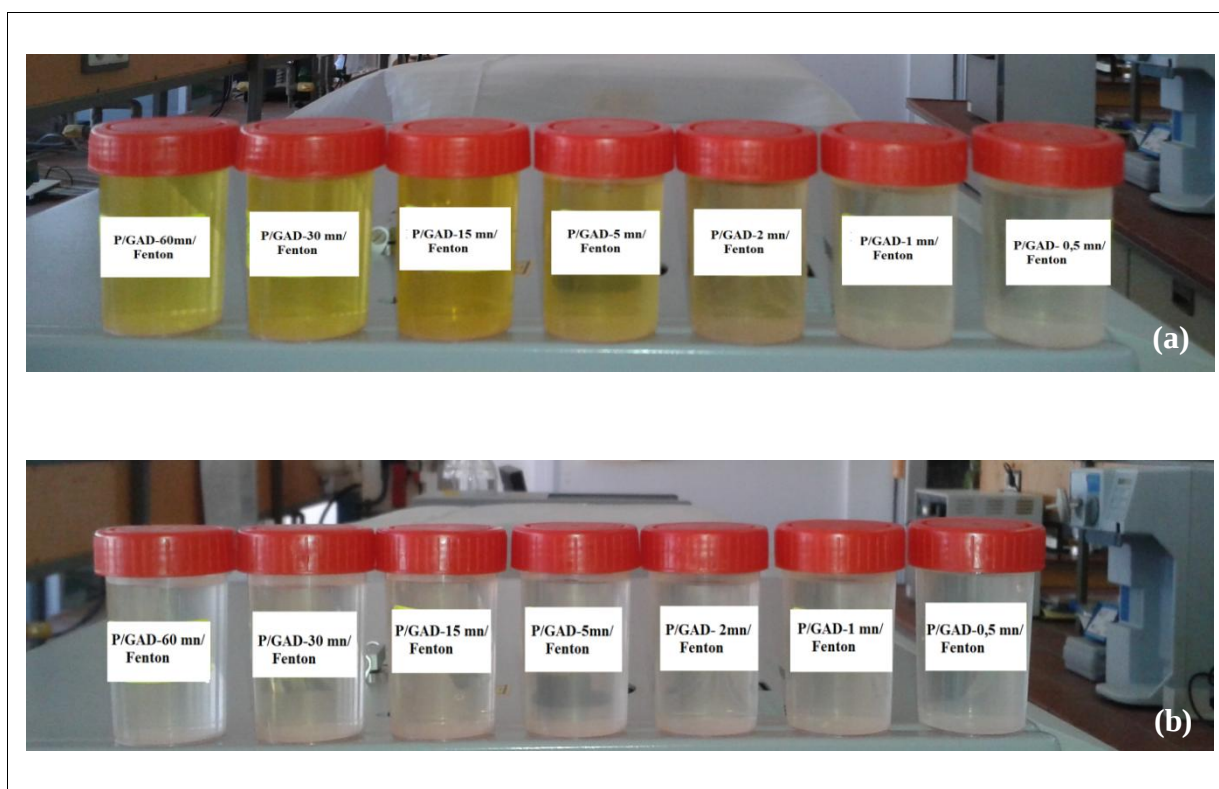


Figure IV.32. Photographie des solutions de PCM traitées par le couplage GAD/Fenton
(a): avant et (b): après la post-décharge ($t_{\text{TPDR}} = 2$ jours)

IV.1.2. La dégradation et la minéralisation du DIC

Pour le cas du DIC, nous avons exposé les échantillons à la décharge directe pendant des temps de décharge (t^*) de 0,5 et 30 minutes. Nous avons suivi la même procédure expérimentale que pour le PCM.

Les analyses chromatographiques ont montré une élimination totale du DIC par le système couplé GAD/Fenton sans l'effet de post-décharge suite à 30 minutes de décharge. Par contre pour $t^* = 0,5$ mn, l'élimination du DIC est de 81,9% juste après le décharge, cette valeur est améliorée à 100% après un jour de post-décharge comme le montre la figure C.2 (Annexe C).

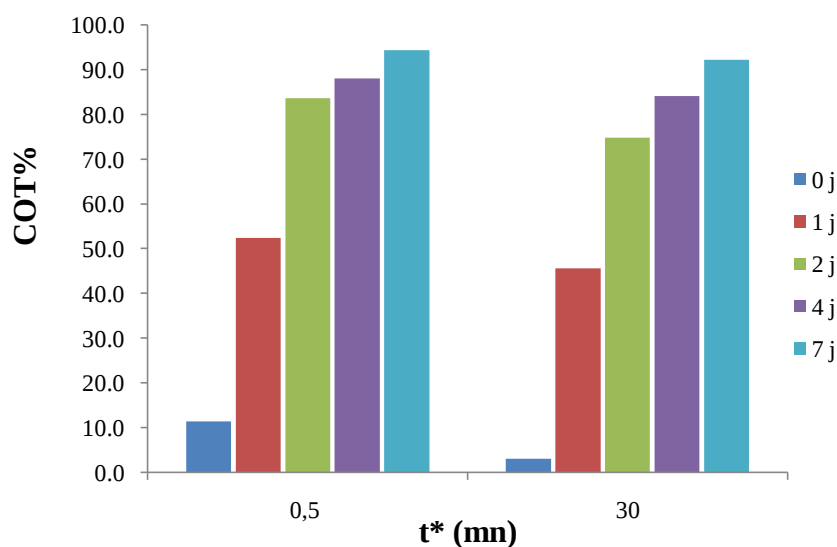


Figure IV.33. Évolution de la minéralisation en post-décharge du diclofénac traité par le système couplé GAD/Fenton

Au vu des résultats de la figure IV.4, nous avons émis deux observations:

- La première : la minéralisation du DIC par le procédé combiné GAD/Fenton est négligeable sans post-réaction et les taux de COT sont respectivement de 11,4 et 3,1% pour un t^* égal à 0,5 et 30 minutes, alors que ces taux sont 14,2 et 20,7% respectivement dans le traitement par GAD seul. Cette faible minéralisation est due à la formation du complexe $\text{Fe}(\text{DIC})_3$ en particulier lorsque le système de traitement GAD/Fenton se termine par le procédé Fenton donnant lieu à la formation des ions ferriques qui forment ce complexe avec le DIC ^[6]. Ce qui implique une disparition du DIC soit partiel pour $t^* = 0,5$ mn soit total pour $t^* = 30$ mn.
- La deuxième : une amélioration de la minéralisation en fonction du temps de post-décharge dans le cas du procédé couplé par rapport au procédé seul.

La figure IV.6 montre un accroissement maximal de la minéralisation par le procédé combiné GAD/Fenton au contraire du GAD seul qui donne lieu à une faible minéralisation.

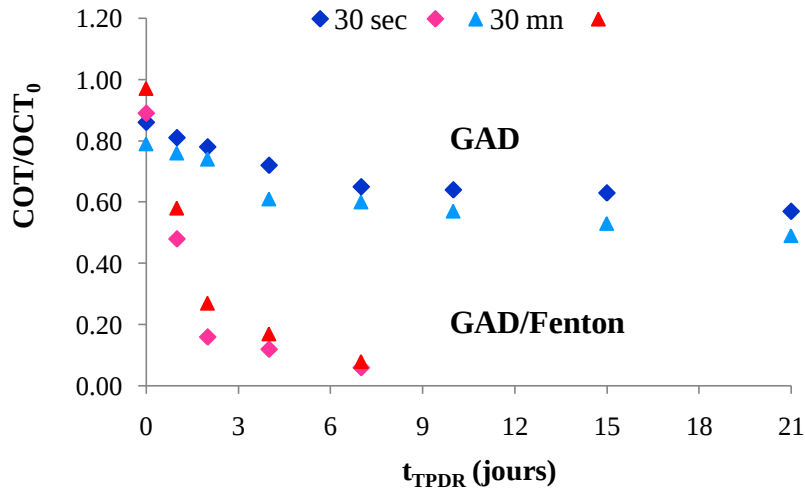


Figure IV. 34. Etude comparative de la cinétique de minéralisation du DIC sous l'effet de la post-décharge traité par le procédé GAD/Fenton ($t^* = 0,5$ et 30 mn)

Les résultats sont similaires à ceux du PCM, une diminution du COT par décharge directe supérieure de 3 à 4 fois pour le procédé combiné GAD/Fenton. En effet; pour $t^* = 0,5$ mn, le %COT varie de 18,8 à 52,4% après seulement 1 jour de post-réaction et la même tendance est constatée pour t^* égale à 30 minutes dont le taux d'abattement de COT augmente de 23,7 à 45,7%.

Ces taux sont rapidement améliorés après 2 jours de post-décharge pour $t^* = 0,5$ et 30 mn atteignant 83,7 et 74,9% respectivement. La minéralisation atteint le maximum après 7 jours de post-décharge avec 94,4 et 92,3% respectivement.

D'un autre côté, les temps courts donnent un taux de minéralisation plus important en particulier 0,5 mn, ce qui est fort intéressant en termes de gain de temps et d'énergie.

Les espèces générées par les deux procédés que ce soit par GAD ($\cdot\text{OH}$; $\text{HO}_2\cdot$; NO_3^- ; ONOO^- ; H_2O_2 ...) ou bien par Fenton ($\cdot\text{OH}$) ont contribué à une minéralisation efficace du DIC.

IV.2. Traitement des produits pharmaceutiques par couplage Fenton/GAD

Le procédé noté **Fenton/GAD** est un couplage de traitement en trois étapes: (i) Fenton, (ii) GAD, (iii) GAD_{TPDR}. La procédure consiste à traiter les échantillons des solutions aqueuses de PCM ou de DIC par le procédé Fenton, ensuite ils sont traités par plasma-GAD et finalement soumis à la post-décharge comme le montre la figure IV.7. Les paramètres optimaux de fonctionnement déterminés précédemment pour chaque processus seul ont été maintenus dans ces traitements.

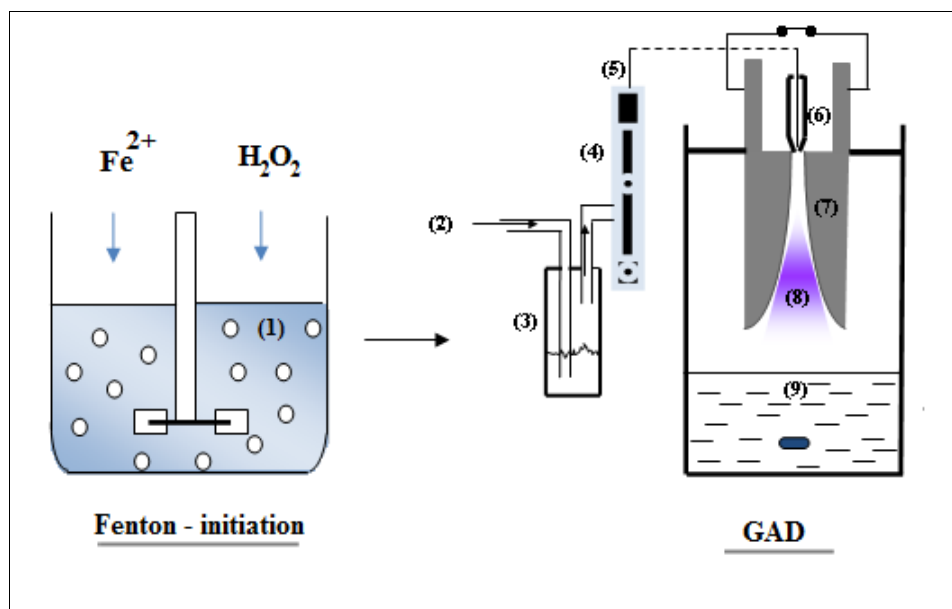


Figure IV. 35. Dispositif de traitement Fenton-GAD: (1): polluant + Fenton, (2): air sec, (3) : barboteur d'eau, (4) : débitmètre, (5) : air humide, (6): buse, (7): électrode, (8): plasma et (9): (polluant+Fenton).

IV.2.1. La dégradation et la minéralisation du PCM

Les résultats exprimés par HPLC sont illustrés par la figure C.3 (Annexe C) qui montrent une disparition quasiment totale du PCM sous l'effet de la décharge directe par le système Fenton/GAD pour tous les temps du traitement plasmagène t^* .

Ce couplage donne des résultats similaires au premier couplage GAD/Fenton, ceci est confirmé par les figures IV.8 et IV.9.

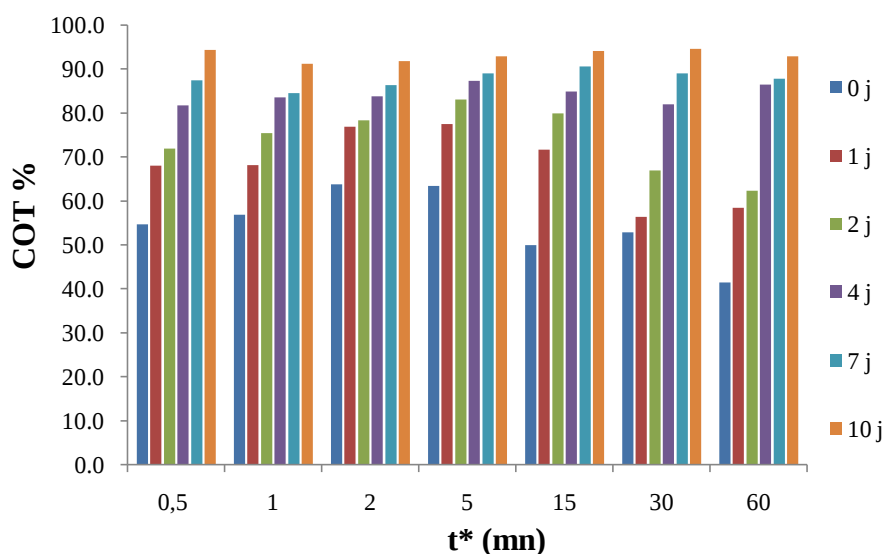


Figure IV.36. Évolution de la minéralisation du paracétamol en post-décharge traité par le système couplé Fenton/GAD

La mesure du carbone organique total montre une forte minéralisation du PCM par ce couplage par rapport aux procédés GAD seul ou Fenton. L'évolution de la minéralisation du PCM par le couplage Fenton/GAD enregistre une augmentation rapide pour tous les temps de décharge et s'améliore en fonction de la post-réaction.

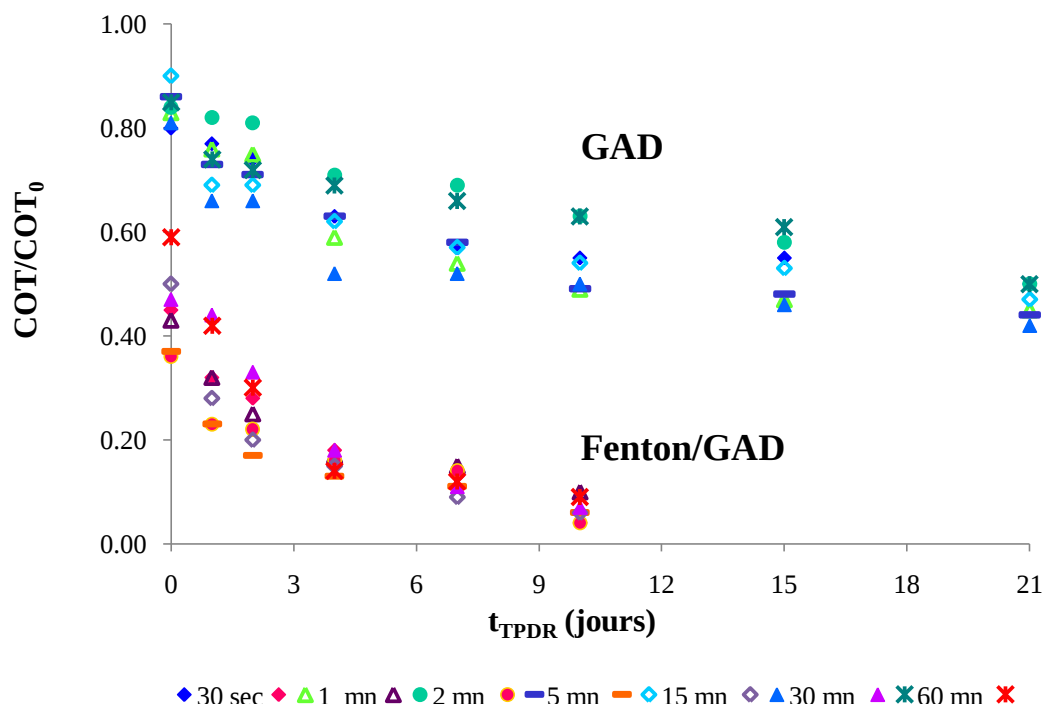


Figure IV.37. Effet de la post-décharge sur la cinétique de minéralisation du PCM traité par le procédé Fenton/GAD comparé au GAD seul ($t^* = 0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 mn)

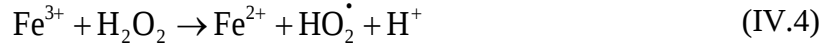
En conséquence, les taux de minéralisation sont comme suit: pour $t^* = 0,5$ mn, le taux de la COT varie de 20,1 à 54,7% et la même remarque a été enregistré pour les autres temps 1, 2, 5, 15, 30 et 60 minutes où la minéralisation passe de 17,5 à 56,8, de 15,7 à 63,8%, de 13,6 à 63,4%, de 9,5 à 49,9%, de 18,8 à 52,9% et de 14,8 à 41,5% respectivement. Ces taux ont augmenté avec la post-réaction.

Par exemple après seulement 2 jours de post-décharge, nous avons obtenu un pourcentage de COT de 71,9, 75,4, 78,3, 83, 79,9, 66,9 et 62,3% respectivement pour $t^* = 0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 mn. Après 10 jours de post-décharge la minéralisation atteint le maximum avec un 94,3, 91,1, 91,7, 92,9, 94,1, 94,5 et 92,9% respectivement pour les mêmes temps de décharge.

Ce résultat s'explique par la dégradation du PCM grâce à une double source d'espèces réactives des procédés GAD et Fenton. Les radicaux hydroxyles sont produits par les deux procédés, à cela s'ajoute les espèces plasmagènes oxygénées et azotées. Les réactions ci dessous appuient notre interprétation.



En même temps, le fer ferreux peut être régénéré à partir de la réaction entre le fer ferrique formé et le peroxyde d'hydrogène selon la réaction :



Et comme ce couplage commence par le procédé Fenton et se termine par le procédé GAD, les UV de la décharge électrique peuvent jouer un rôle important dans l'optimisation de ce couplage de procédé. En plus de la photolyse des composés, la régénération du fer ferreux peut également avoir lieu à partir des ions ferriques. Ces ions se retrouvent en grande partie sous forme de $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$; cette espèce absorbe la lumière UV nettement mieux que le Fe^{3+} et permet de produire des radicaux $\cdot\text{OH}$ supplémentaires d'une part et de catalyser la réaction de Fenton par la régénération de l'ion Fe^{2+} d'autre part selon la réaction IV.5 et IV.6.



Les photographies montrent l'efficacité de couplage Fenton-GAD dans le traitement de PCM comme pour le couplage GAD-Fenton comparé au procédé GAD seul.

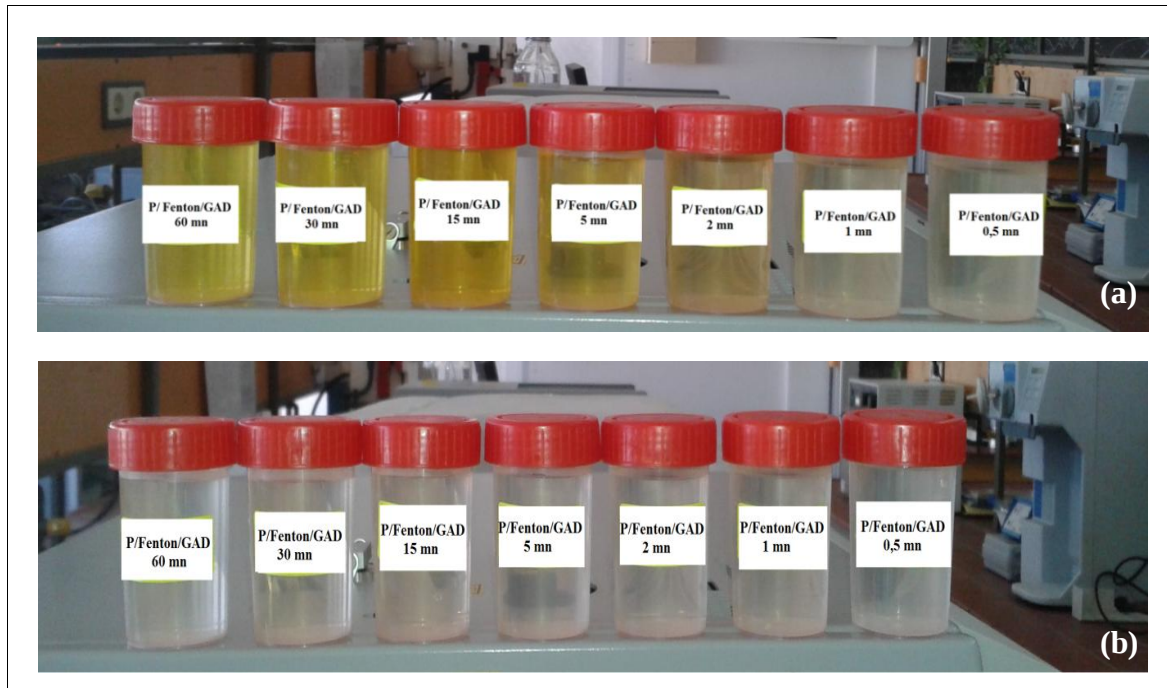


Figure IV. 38. Photographie des solutions de PCM traitées par le couplage *Fenton/GAD*
(a): avant et (b): après la post-décharge ($t_{\text{TPDR}} = 2$ jours)

IV.2.2. La dégradation et la minéralisation du DIC

Les résultats indiqués sur les figures C.4 (annexe C), IV.11 et IV.12 confirment l'efficacité de la combinaison du procédé Fenton avec le procédé plasmagène: Fenton/GAD.

Les résultats obtenus permettent de constater que la quasi-totalité du DIC a disparu pour les deux temps de traitement 0,5 et 30 mn sans effet de la post-décharge.

Un suivi de l'évolution du DIC traité a été effectué en mode post-décharge pour 1, 2, 4 et 7 jours pour évaluer l'efficacité de traitement par couplage. Les figures ci-dessous représentent l'évolution de la minéralisation et des concentrations résiduelles de DIC et des sous produits.

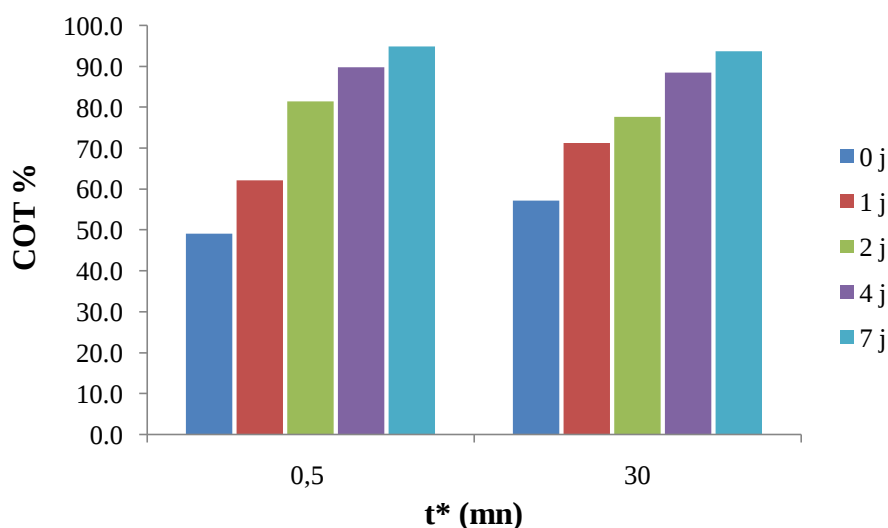


Figure IV.39. Évolution de la minéralisation en post-décharge de diclofénac traité par le système couplé Fenton/GAD

La dégradation du DIC se poursuit comme pour les expériences précédentes après arrêt de la décharge. Le COT qui était de 14,2 et 20,7% en fin de traitement par GAD seul, donne un taux de 49,2 et 57,2% pour 0,5 et 30 minutes de décharge, ce résultat est amélioré grâce au couplage Fenton/GAD.

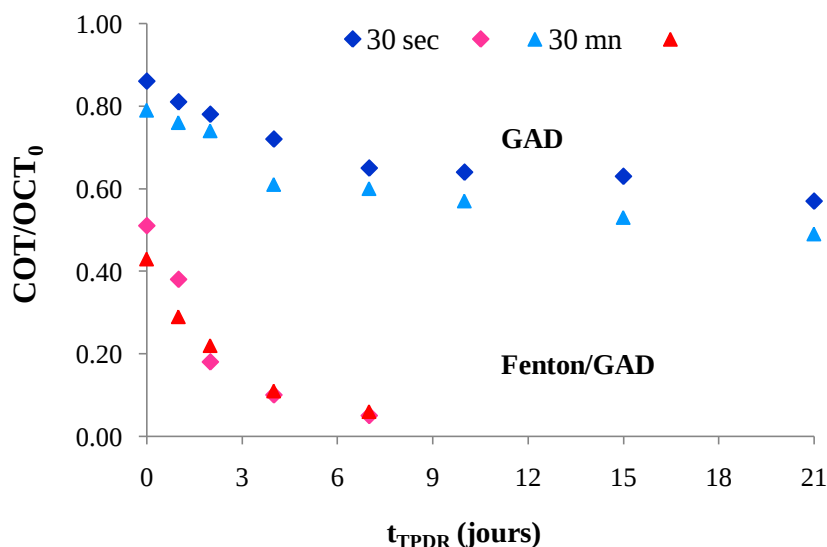


Figure IV.40. Effet de la post-décharge sur la cinétique de minéralisation du DIC traité par le procédé Fenton/GAD comparé au GAD seul ($t^* = 0,5$ et 30 mn)

La chute de COT est plus rapide pour le couplage Fenton/GAD par rapport au GAD seul. Après 2 jours de post-réaction, la minéralisation était respectivement pour $t^* = 0,5$ et 30 mn 22,4 et 26,5% pour le GAD seul, 81,5 et 77,7% pour le couplage. Les pourcentages maximaux de 94,9 et 93,7% ont été obtenus après seulement 7 jours alors que pour le traitement par GAD seul, 21 jours n'ont donné que 51,5%.

Ce qui attire notre attention, c'est que le taux de minéralisation à l'arrêt de la décharge obtenu dans le deuxième système Fenton/GAD est meilleur que celui obtenu dans le premier système GAD /Fenton. Cette observation ne concerne que le diclofénac. Il semblerait que l'ordre des procédés ait un impact sur la dégradation de certaines molécules.

IV.3. Sous-produits de dégradation des polluants

Le traitement des solution aqueuses des médicaments paracétamol et diclofénac conduit à une apparition de composés intermédiaires, lesquels ont été identifié par technique d'analyse HPLC (chapitre II, Annexe C).

Les interprétations ont été complétées par l'étude de l'évolution des sous-produits intermédiaires formés pendant les traitements des produits pharmaceutiques.

A. Paracétamol

Le procédé GAD appliqué seul a conduit à la formation d'une quantité significative de produits intermédiaires en mode post-décharge pour tous les temps t^* comme cela est montré sur la figure IV.11. Parmi les résultats obtenus nous allons nous intéresser à ceux obtenus pour $t^* = 0,5$ et 30 minutes.

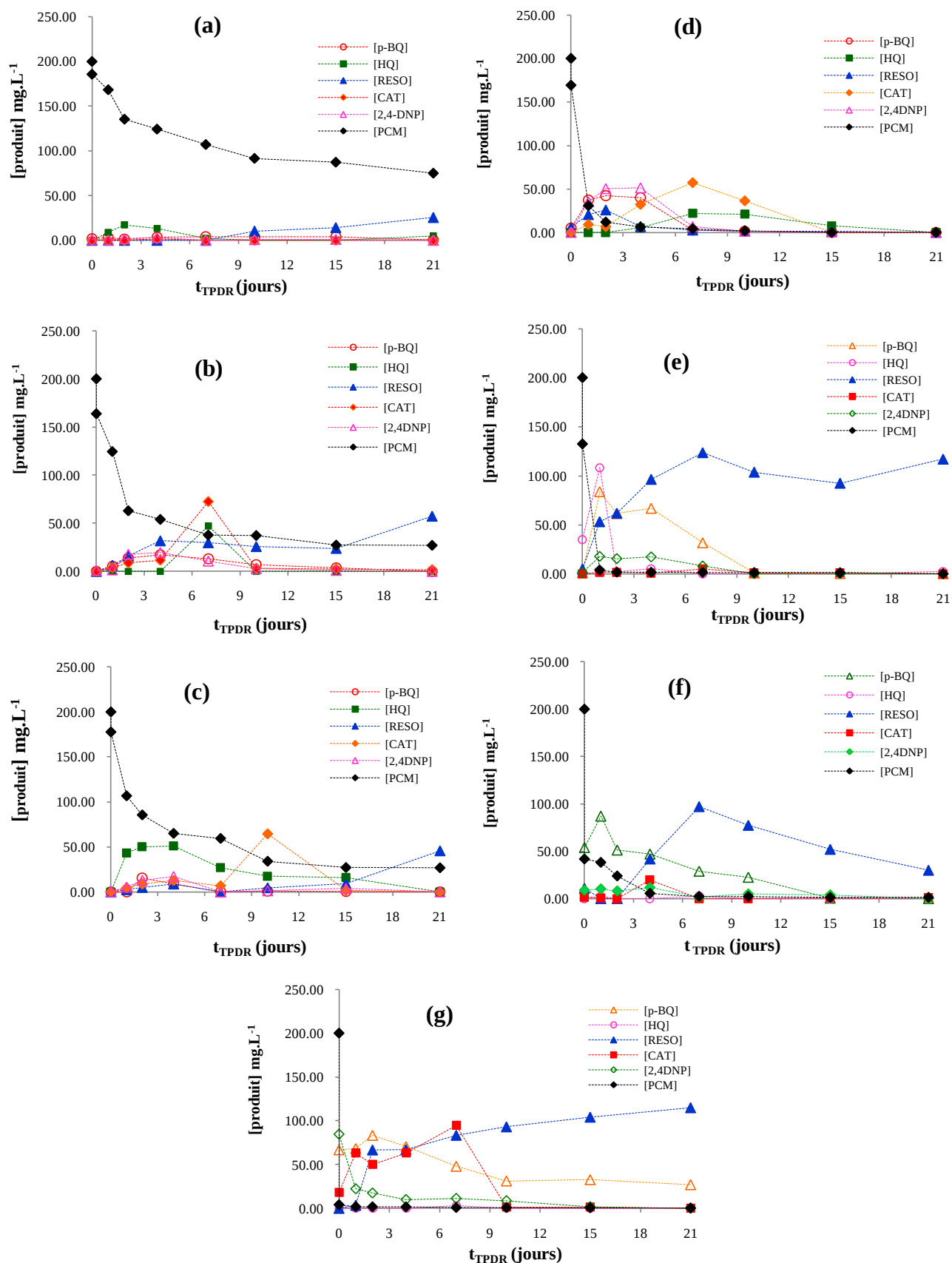


Figure IV. 41. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du PCM par GAD seul : $t^* = 0,5 \text{ mn}$ (a), 1 mn (b), 2 mn (c), 5 mn (d), 15 mn (e), 30 mn (f) et 60 mn (g).

On note que pour $t^* = 0,5$ mn, ces sous-produits sont présents à des concentrations négligeables, leur formation semble plus faible, à l'exception de l'hydroquinone ($17,1 \text{ mg.L}^{-1}$ dans les 2 jours suivant l'apparition) et du résorcinol ($25,3 \text{ mg.L}^{-1}$ dans les 21 jours suivant l'apparition). À des temps de traitement plus longs, les sous-produits ont été formés à des concentrations plus élevées.

L'échantillon traité pendant $t^* = 30$ mn a donné, après la décharge, une concentration maximale de $107,2 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le résorcinol ($t_{\text{TPDR}} = 7$ jours), de 40 mg.L^{-1} pour la p-benzoquinone ($t_{\text{TPDR}} = 4$ jours), de $19,8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour le catéchol ($t_{\text{TPDR}} = 4$ jours) et $11,8 \text{ mg.L}^{-1}$ pour 2,4 dinitrophénol ($t_{\text{TPDR}} = 4$ jours). Néanmoins, ces composés ont tous disparu pendant le procédé couplé GAD/Fenton et Fenton/GAD. Le traitement $t^* = 0,5$ mn a été grandement amélioré par la sensibilisation au plasma discutée dans la section IV.1 et IV.2.

Les tableaux IV. 1, IV.2 et IV.3 résument les différentes concentrations de PCM et de ses sous-produits pour les systèmes GAD, GAD / Fenton et Fenton/GAD.

En comparant la méthode GAD seul avec le procédé combiné, il apparaît que les intermédiaires détectés sont similaires mais leur concentration dans le traitement combiné est négligeable, ce qui explique l'abattement du COT par rapport à celui obtenu avec le GAD seul.

Il apparaît, d'après les concentrations obtenues au cours du traitement GAD, que le paracétamol est plus facilement éliminé lorsque t^* et t_{TPDR} augmentent, mais dans le cas des systèmes combinés, il est dégradé uniquement par l'effet de la décharge directe. Le même comportement est observé pour les sous-produits aromatiques déjà détectés. On peut dire que globalement, le résorcinol, le 2,4-dinitrophénol, la benzoquinone et le catéchol formés avec des concentrations plus ou moins importantes ont été complètement dégradés dans le système couplé GAD-Fenton sans post-décharge, confirmé par la diminution du COT.

Tableau IV.13. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé GAD pour tous les temps de décharge t^* .

Molécule	t_{TPDR} (jours)	[sous-produits] en mg.L ⁻¹							
		0	1	2	4	7	10	15	21
	$t^*(mn)$								
PCM	0,5	168,32	152,27	135,28	124,15	106,88	91,34	87,07	74,75
	1	163,69	124,29	62,76	53,71	37,50	36,97	26,99	26,77
	2	177,66	106,63	85,42	64,87	59,27	33,85	26,89	26,62
	5	169,16	30,75	11,87	6,20	4,17	1,94	0,00	0,00
	15	132,51	4,06	1,93	1,86	1,70	1,51	1,38	0,29
	30	41,75	38,14	23,79	5,44	2,22	2,19	1,18	1,20
	60	4,22	1,93	1,80	1,69	0,91	0,89	0,66	0,47
p-BQ	0,5	1,53	2,72	1,06	3,28	3,25	3,57	3,61	0,09
	1	0,00	5,38	13,88	17,08	13,10	6,84	3,61	0,09
	2	0,00	0,00	15,25	8,79	0,12	0,83	0,65	0,00
	5	4,82	37,05	42,26	39,85	2,70	1,45	0,00	0,00
	15	1,10	83,76	61,48	66,79	31,62	0,72	0,27	0,00
	30	53,76	87,05	51,19	47,00	28,84	22,45	0,46	0,00
	60	66,98	68,42	83,55	70,72	48,09	31,30	32,81	27,04
HQ	0,5	0,00	8,73	17,08	13,16	2,34	0,00	0,00	5,01
	1	0,00	0,00	0,00	0,00	47,08	0,00	0,00	0,00
	2	0,00	43,38	50,09	51,06	26,86	17,52	16,05	0,00
	5	0,00	0,00	0,00	5,44	21,92	20,95	7,73	0,00
	15	35,10	108,33	2,03	5,09	0,00	0,00	0,00	2,27
	30	0,00	2,15	0,00	0,00	2,75	0,00	0,00	0,00
	60	0,00	0,00	0,00	0,00	3,11	0,00	0,00	0,00
CAT	0,5	0,00	0,00	0,00	1,79	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,00	3,79	8,82	11,61	72,34	3,31	2,65	1,79
	2	0,00	4,52	8,64	12,60	6,72	64,42	1,64	0,00
	5	0,00	9,13	6,62	32,27	57,40	36,36	0,00	0,00
	15	0,00	1,75	1,66	0,92	5,19	1,16	1,17	0,00
	30	1,68	0,88	0,00	19,85	0,00	0,00	1,04	1,28
	60	18,25	63,23	50,29	63,04	94,79	1,40	1,22	0,00
RESO	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	10,17	14,07	25,27
	1	0,00	6,26	15,95	31,70	29,72	25,77	23,86	57,23
	2	0,00	2,48	4,97	8,81	0,00	4,60	9,26	45,84
	5	5,76	20,52	25,88	6,67	2,74	1,44	1,49	0,00
	15	5,18	53,40	62,01	96,03	123,72	103,82	92,56	117,12
	30	10,73	0,00	0,00	41,77	97,00	77,26	51,94	29,86
	60	0,00	3,50	66,74	67,18	83,51	93,16	104,20	114,99
2,4-DNP	0,5	0,75	0,29	1,63	3,03	0,00	0,77	1,05	0,00
	1	0,85	1,58	17,45	19,37	10,63	2,66	1,09	0,00
	2	0,37	5,31	12,79	17,06	0,00	1,19	3,81	0,00
	5	0,00	35,22	50,35	51,28	6,70	1,48	0,54	0,00
	15	1,30	17,82	15,54	17,27	7,99	0,00	0,00	0,00
	30	8,86	10,26	8,16	11,79	1,53	5,00	3,98	0,00
	60	84,65	22,33	17,50	10,08	11,37	8,77	1,89	0,00

Tableau IV.14. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé couplé GAD/Fenton pour tous les temps de décharge t^* .

Molécule	t^* (mn)	[sous-produits] en mg.L ⁻¹						
		0,5	1	2	5	15	30	60
	t_{TPDR} (jours)							
PCM	0	1,59	0,91	1,96	1,56	0,00	0,98	0,00
	1	0,38	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	0,28	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,23	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
p-BQ	0	0,14	0,00	0,00	0,08	0,00	0,15	0,07
	1	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,03	0,00	0,00	0,00	0,18	0,00	0,00
	4	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
HQ	0	0,00	0,00	4,35	0,00	3,05	4,64	0,00
	1	0,00	0,00	0,00	0,00	4,02	0,00	0,00
	2	1,06	0,00	0,00	0,00	3,84	0,00	0,00
	4	0,19	0,19	2,68	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	1,23	1,28	0,00	0,00	0,00	0,00
CAT	0	4,36	0,00	0,81	3,94	4,13	9,12	1,93
	1	0,00	0,00	0,22	0,35	0,00	0,00	0,42
	2	0,00	0,00	0,00	1,23	0,00	0,17	0,00
	4	0,00	1,34	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
RESO	0	0,57	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,00	0,00	0,00	0,00	11,42	0,35	0,00
	2	0,00	0,18	0,81	0,00	3,14	3,60	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,72	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,4-DNP	0	0,29	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	1	0,00	0,13	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00
	2	0,00	0,12	0,00	1,20	1,06	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	2,21	0,25	0,08	0,24	0,00
	7	0,00	0,00	0,00	1,20	0,00	0,00	0,00

Tableau IV.15. Evolution de la dégradation du PCM par le procédé couplé Fenton/GAD pour tous les temps de décharge t^* .

Molécule	t^* (mn)	[sous-produits] en mg.L ⁻¹						
		0,5	1	2	5	15	30	60
	t_{TPDR} (jours)							
PCM	0	0,97	0,00	1,89	0,00	0,00	0,00	0,17
	1	0,14	0,00	0,13	0,11	0,91	0,00	0,00
	2	0,00	0,00	0,34	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0	0,07	0,23	0,00	0,00	0,09	0,00	0,06
p-BQ	1	0,02	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,04
	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	0,05	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0	0,00	11,00	0,00	0,00	0,00	24, 82	0,00
HQ	1	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,15	0,00	0,00	0,00
	7	1,67	0,00	0,00	0,00	0,42	3,16	1,37
	0	3,48	8,21	25,22	2,09	2,11	7,34	6,10
CAT	1	1,30	3,16	0,00	0,00	7,43	2,60	2,11
	2	0,60	0,48	6,91	1,62	0,19	0,59	1,11
	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	1,71	0,00	0,00	0,00	0,00	1,05	0,00
	0	0,00	0,00	86,43	0,00	0,00	0,00	0,00
RESO	1	0,10	0,00	20,13	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,00	0,00	0,00	2,69	0,00	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,04	0,63
	7	1,60	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	0	0,00	0,39	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,4-DNP	1	0,00	0,00	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00
	2	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	4	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	7	0,50	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

➤ **Mécanisme réactionnel de la dégradation du PCM**

Le mécanisme proposé sur la figure IV.14 est en accord avec les nombreux travaux qui sont basés sur l'hydroxylation du paracétamol [7]–[14].

L'hydroxylation des cycles benzéniques est due aux réactions de collisions des radicaux $\cdot\text{OH}$, $\text{HO}_2\cdot$, H_2O_2 et d'autres espèces plasmagènes [15]. L'attaque initiale de $\cdot\text{OH}$ sur la liaison C – N de ce composé donne l'acétamide, de l'hydroquinone et d'autres produits de l'hydroxylation cyclique benzénique: hydroquinone, catéchol, résorcinol. Une oxydation plus poussée de l'hydroquinone conduit à la p-benzoquinone [10], [14], [16], le paracétamol subit un clivage du cycle benzénique et se décompose en un mélange d'acides [17]: les acides kétomalonique, formique et acétique sont transformés en acide oxalique minéralisé en CO_2 et H_2O par $\cdot\text{OH}$ [10]–[12], [14], [18].

Le dinitrophénol ($\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_5$) a été formé à partir des réactions de nitration entre le PCM et les NO_2^- et NO_2^* générées suite à l'utilisation de l'air comme gaz plasmagène [18]. Ce composé est ensuite dégradé en en p-BQ.

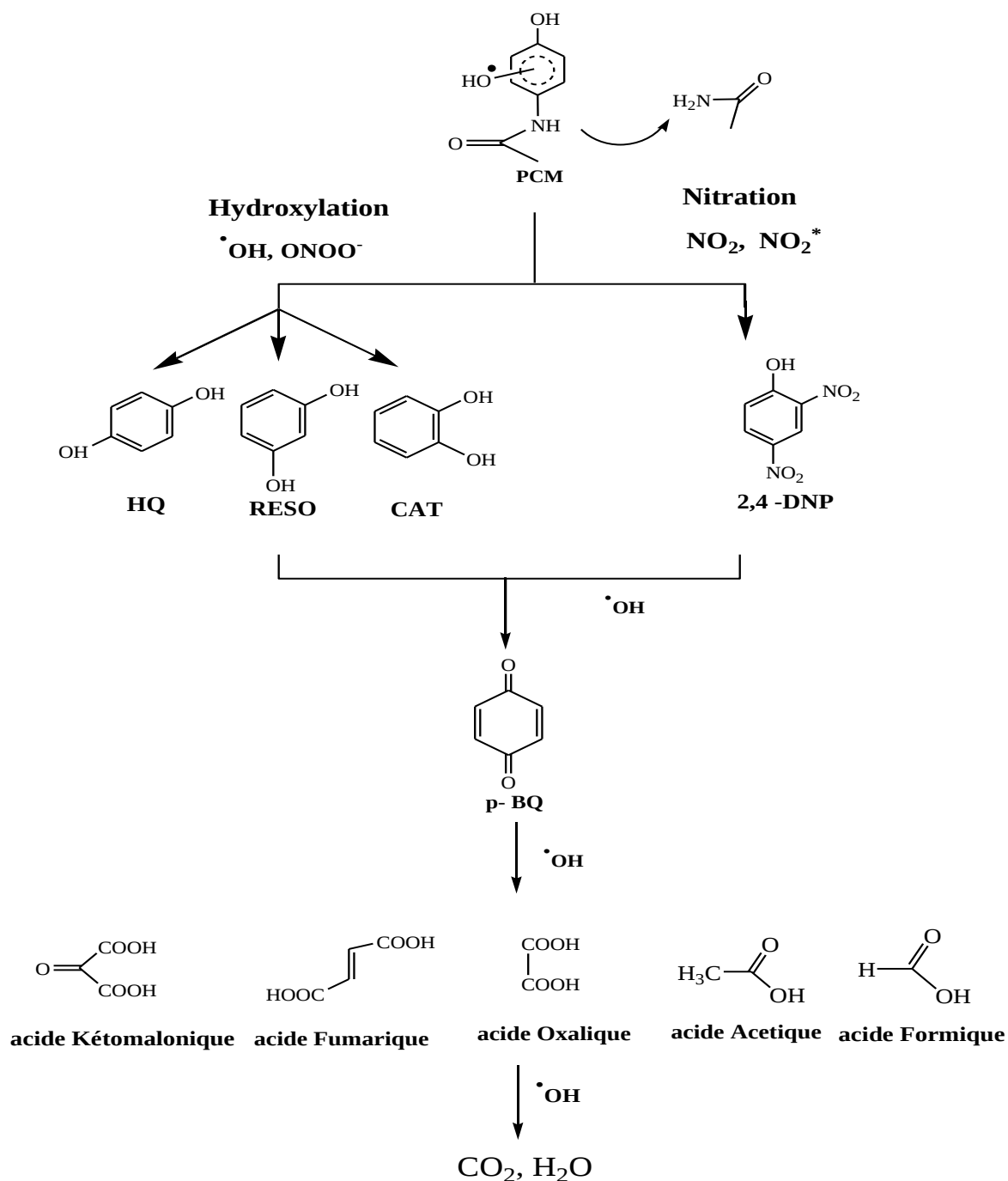


Figure IV.42. Mécanisme proposé pour la dégradation de PCM

B. Diclofenac

Le traitement par GAD seul a donné lieu à une formation importante d'intermédiaires pendant la post-décharge, voir la figure IV.13 pour les deux temps de décharge 0,5 et 30 minutes.

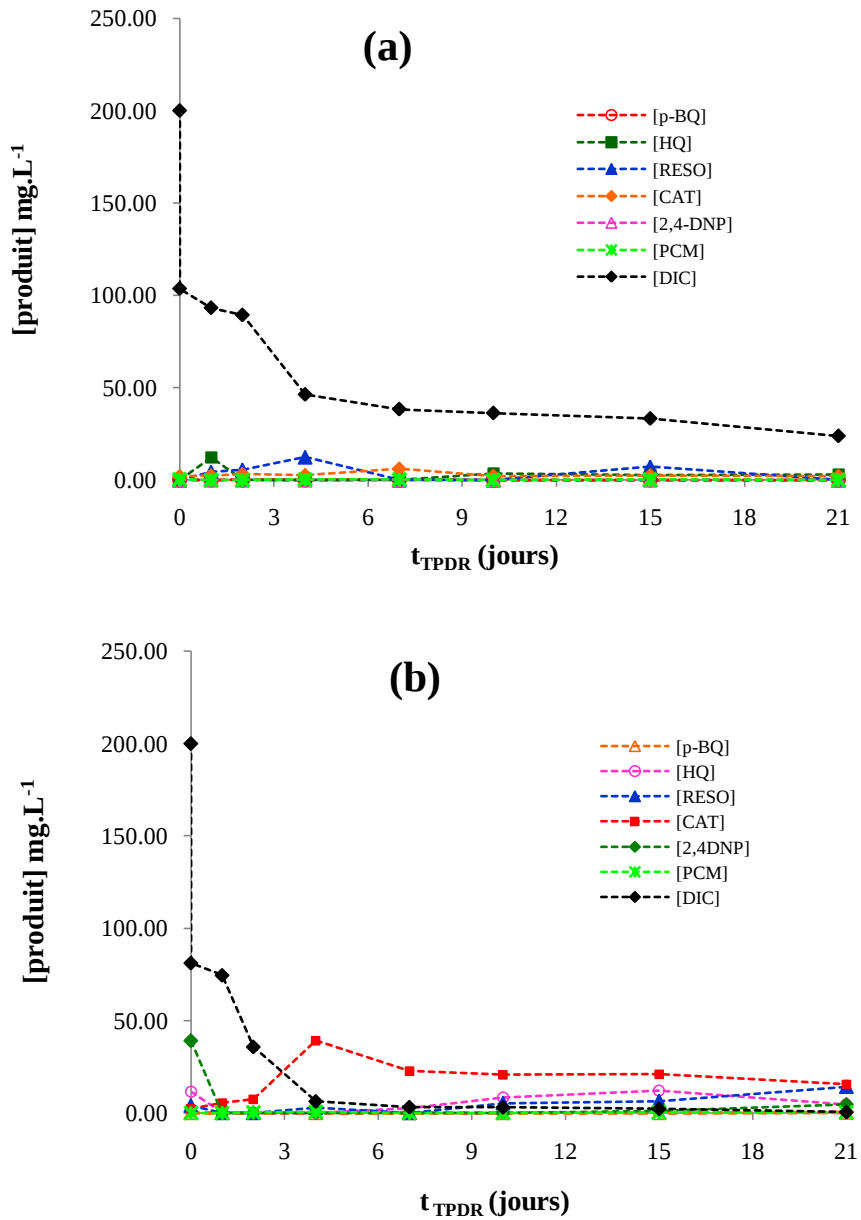


Figure IV.43. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du DIC par le traitement GAD seul : t* = 0,5 mn (a) et 30 mn (b).

On remarque que pour $t^* = 0,5$ mn, les sous-produits sont présents à des concentrations négligeables, leur apparition semble être plus faible, en particulier l'hydroquinone ($12,1 \text{ mg L}^{-1}$ en 1 jour de post-décharge) et le résorcinol ($12,4 \text{ mg L}^{-1}$ en 4 jours de post-décharge). A $t^* = 30$ mn, ces sous-produits se sont formés à des concentrations plus importantes, l'effet de la post-décharge a donné les concentrations maximales de $14,2 \text{ mg.L}^{-1}$ en résorcinol ($t_{\text{TPDR}} = 21$ jours), $39,1 \text{ mg.L}^{-1}$ en catéchol ($t_{\text{TPDR}} = 4$ jours) et 39 mg L^{-1} en 2,4 dinitrophénol sans l'effet de post-décharge. Toutefois, ces composés ont disparu pendant le traitement par les procédés combinés GAD/Fenton et Fenton/GAD, comme pour le PCM.

En comparant le procédé GAD seul au procédé combiné, nous aboutissons aux mêmes conclusions que pour le PCM. Le couplage a un effet radical sur la dégradation des molécules (PCM et DIC).

Les traitements mentionnés dans le tableau IV.4 et IV.5 montrent l'évolution des intermédiaires aromatiques. On remarque que pour GAD seul, on doit prolonger le traitement pour dégrader le diclofenac et faire apparaître ses sous-produits aromatiques, le traitement à $t^* = 0,5$ mn ne semble pas performant. Par contre, les systèmes couplés GAD/Fenton et Fenton/GAD révèlent que les deux temps t^* aboutissent à une dégradation quasiment totale. Dans ce cas, le traitement $t^* = 0,5$ mn a été fortement amélioré grâce à la plasma-sensibilisation évoquée dans la section précédente.

Les tableaux IV.4 et IV.5 montrent que les sous-produits aromatiques ont été efficacement dégradés par le système combiné GAD-Fenton par rapport au GAD seul. Il apparaît selon les concentrations obtenues lors du traitement par GAD que le diclofénac est plus facilement éliminé quand t^* et t_{TPDR} augmentent mais dans le cas du système combiné, comme précédemment constaté. DIC est dégradé sous l'effet de la décharge directe seulement par le couplage Fenton/GAD et après un jour de post-décharge par le système GAD/Fenton. cela pourrait s'expliquer par la formation du complexe $\text{Fe}(\text{DIC})_3$ qui nous avons déjà évoqué dans les interprétations antérieures. Même constatation pour les sous-produits aromatiques qui ont été détectés. On peut affirmer que globalement, le résorcinol, le 2,4 dinitrophenol, la benzoquinone et le catéchol formés à des concentrations plus ou moins importantes sont totalement dégradés dans les systèmes GAD/Fenton et Fenton/GAD sans l'effet de post-décharge dont l'effet s'est révélé déterminant dans l'abattement du COT.

Tableau IV.16. Evolution de la dégradation du DIC par le procédé GAD durant la décharge directe t^* .

Molécule	t_{TPDR} (jours)	[sous-produits] en mg.L ⁻¹							
		0	1	2	4	7	10	15	21
	t^* (mn)								
DIC	0,5	103,54	93,14	89,23	46,20	38,23	36,14	33,16	23,73
	30	81,13	74,51	35,74	6,25	3,12	2,97	2,16	0,41
PCM	0,5	0,22	0,00	0,06	0,15	0,26	0,09	0,13	0,11
	30	0,00	0,04	0,28	0,56	0,00	0,11	0,42	0,27
p-BQ	0,5	0,13	0,00	0,14	0,00	0,10	0,06	0,06	0,06
	30	0,00	0,10	0,08	0,00	0,00	0,00	0,00	0,20
HQ	0,5	0,00	12,07	0,00	0,00	0,00	3,44	2,72	2,92
	30	11,36	0,21	0,00	0,00	2,44	8,17	11,97	4,49
CAT	0,5	1,99	2,36	3,08	2,53	5,99	2,05	2,35	2,06
	30	2,13	5,43	7,30	39,14	22,74	20,64	20,93	15,46
RESO	0,5	0,00	4,45	5,62	12,40	0,00	0,00	7,18	0,00
	30	4,00	0,00	0,00	2,78	0,00	5,25	6,39	14,15
2,4-DNP	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	30	38,95	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,29	4,47

Tableau IV.17. Evolution de la dégradation du DIC par les procédés combinés GAD-Fenton durant la décharge directe t^* .

Molécule	[sous-produits] en mg.L ⁻¹								
	GAD/Fenton				Fenton/GAD				
	t _{TPDR} (jours)	0	1	2	4	0	1	2	4
	t* (mn)								
DIC	0,5	36,31	0,28	0,11	0,00	0,81	0,00	0,00	0,00
	30	0,00	0,00	0,00	0,00	1,48	0,15	0,00	0,00
PCM	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	30	0,41	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
p-BQ	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	5,86	0,00	0,00	0,00
	30	2,78	0,00	0,00	0,00	4,07	0,00	0,06	0,00
HQ	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	30	0,00	0,00	0,00	0,00	2,05	0,00	0,00	0,00
CAT	0,5	0,00	17,99	0,00	0,00	8,59	10,40	0,00	0,00
	30	0,45	0,93	0,25	0,00	4,41	1,58	0,00	0,00
RESO	0,5	0,00	2,72	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00
	30	1,47	0,22	0,00	0,00	0,00	0,94	0,46	0,00
2,4-DNP	0,5	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,77	0,00
	30	32,42	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,14

➤ **Mécanisme réactionnel de la dégradation du DIC**

Au vu des résultats du tableau IV.4, on remarque que le PCM figure parmi les sous-produits intermédiaires formés durant le traitement du diclofenac par plasma Glidarc, même s'il apparaît à des faibles concentrations. En effet, on peut proposer deux chemins du mécanisme réactionnel du DIC:

- Le premier où le diclofenac se décompose pour donner le paracétamol qui disparaît au moment où plusieurs composés aromatiques apparaissent, pour finalement atteindre la minéralisation en CO₂ et H₂O comme pour le mécanisme réactionnel du PCM.
- Le deuxième, est en accord avec plusieurs travaux ^{[19]-[22]}, l'hydroxylation des cycles benzéniques, conduit à la formation des dérivés de l'acide phénylacétique. Une oxydation puissante de ces composés donne lieu à l'hydroxylation du cycle aromatique: l'hydroquinone, catéchol, résorcinol et ensuite para- benzoquinone. Le clivage du cycle aromatique conduit à des acides carboxyliques qui sont minéralisés en CO₂, H₂O et HCl ^{[10]-[12], [18], [21]}.

La nitration des dérivés du diclofenac par les espèces plasmagènes donne des composés de type nitrophénol, en l'occurrence le 2,4-dinitrophénol qui est aussi dégradé en para-benzoquinone. (Figure. IV.16).

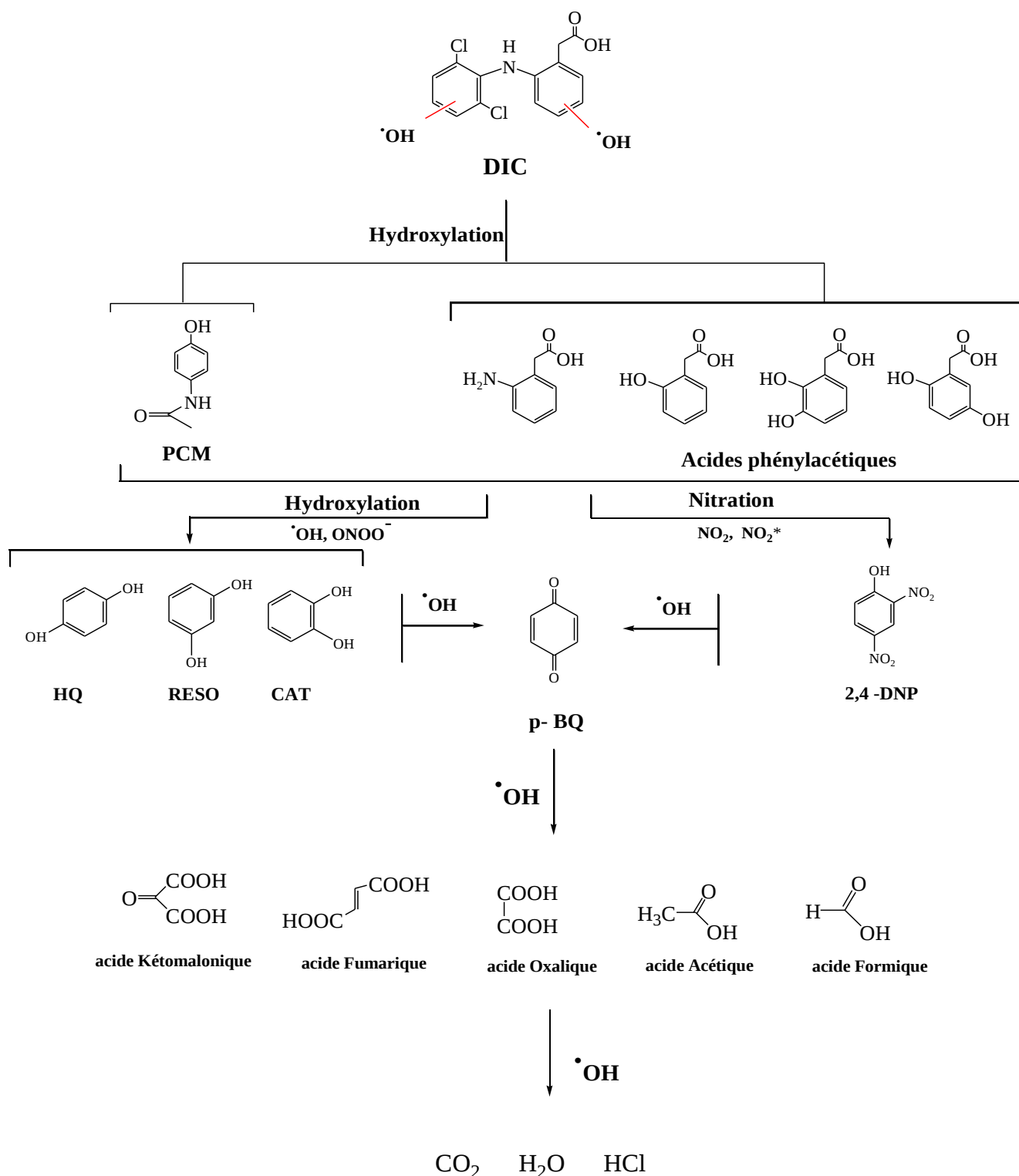


Figure IV.44. Mécanisme proposé pour la dégradation de DIC

Il ressort de tous ces résultats que le couplage entre les deux POA procédé Fenton et le procédé plasma Glidarc (GAD) est efficace pour dégrader et minéraliser les composés pharmaceutiques (PCM ou DIC) et cela quelque soit l'ordre des POA. Il est impératif de gagner en temps et en énergie. Les espèces plasmagènes de courte ou longue durée de vie, ajoutées aux radicaux hydroxyles formées par le procédé Fenton sont capables de minéraliser des molécules organiques polluantes. Le couplage de procédé représente une excellente alternative dans le traitement des eaux.

Références bibliographiques:

- [1] E. B. Benidris, M. R. Ghezzar, A. Ma, Baghdad Ouddane, et Ahmed Addou, « Water purification by a new hybrid plasma-sensitization-coagulation process », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 178, p. 253–260, 2017.
- [2] C. Tan, N. Gao, S. Zhou, Y. Xiao, et Z. Zhuang, « Kinetic study of acetaminophen degradation by UV-based advanced oxidation processes », *Chem. Eng. J.*, vol. 253, p. 229–236, 2014.
- [3] D. R. Merouani, F. Abdelmalek, M. R. Ghezzar, A. Semmoud, A. Addou, et J. L. Brisset, « Influence of peroxyxynitrite in gliding arc discharge treatment of alizarin red s and postdischarge effects », *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 52, n° 4, p. 1471–1480, 2013.
- [4] A.-M. Abdel-Wahab, A.-S. Al-Shirbini, O. Mohamed, et O. Nasr, « Photocatalytic degradation of paracetamol over magnetic flower-like $\text{TiO}_2/\text{Fe}_2\text{O}_3$ core-shell nanostructures », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 347, p. 186–198, 2017.
- [5] J. S. Beckman, T. W. Beckman, J. Chen, P. A. Marshall, et B. A. Freeman, « Apparent hydroxyl radical production by peroxyxynitrite: implications for endothelial injury from nitric oxide and superoxide. », *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 87, n° 4, p. 1620–1624, 1990.
- [6] I. M. Kenawi, « Density functional theory assessment of the thermal degradation of diclofenac and its calcium and iron complexes », *J. Mol. Struct.*, vol. 754, n° 1-3, p. 61–70, 2005.
- [7] I. Sirés, J. A. Garrido, R. M. Rodríguez, F. Centellas, C. Arias, et E. Brillas, « Electrochemical degradation of paracetamol from water by catalytic action of Fe^{2+} , Cu^{2+} , and UVA light on electrogenerated hydrogen peroxide », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 1, p. D1–D9, 2006.
- [8] A. G. Trovo, R. F. P. Nogueira, A. Agüera, A. R. Fernandez-Alba, et S. Malato, « Paracetamol degradation intermediates and toxicity during photo-Fenton treatment using different iron species », *Water Res.*, vol. 46, n° 16, p. 5374–5380, 2012.
- [9] E. Villaroel, J. Silva-Agredo, C. Petrier, G. Taborda, et R. A. Torres-Palma, « Ultrasonic degradation of acetaminophen in water: effect of sonochemical parameters and water matrix », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, n° 5, p. 1763–1769, 2014.
- [10] J. A. Garrido, E. Brillas, P. L. Cabot, F. Centellas, C. Arias, et R. M. Rodríguez, « Mineralization of drugs in aqueous medium by advanced oxidation processes », *Port. Electrochimica Acta*, vol. 25, n° 1, p. 19–41, 2007.
- [11] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, et C. Montalvo, « Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 130–138, 2012.

- [12] L. Yang, L. E. Yu, et M. B. Ray, « Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 2, p. 460–465, 2008.
- [13] M. D. G. de Luna, M. L. Veciana, C.-C. Su, et M.-C. Lu, « Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell », *J. Hazard. Mater.*, vol. 217, p. 200–207, 2012.
- [14] S. Slamani, F. Abdelmalek, M. R. Ghezzer, et A. Addou, « Initiation of Fenton process by plasma gliding arc discharge for the degradation of paracetamol in water », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 359, p. 1–10, 2018.
- [15] J. Yan *et al.*, « Plasma chemical degradation of phenol in solution by gas–liquid gliding arc discharge », *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, n° 4, p. 637, 2005.
- [16] H. A. Valdez, G. G. Jiménez, S. G. Granados, et C. P. de León, « Degradation of paracetamol by advance oxidation processes using modified reticulated vitreous carbon electrodes with TiO₂ and CuO/TiO₂/Al₂O₃ », *Chemosphere*, vol. 89, n° 10, p. 1195–1201, 2012.
- [17] T.-S. Chen, K.-L. Huang, et Y.-C. Pan, « Electrochemical versus Ce (IV)-mediated electrochemical oxidation (MEO) degradation of acetaminophen in aqueous solutions », *Int J Electrochem Sci*, vol. 7, p. 11191–11205, 2012.
- [18] M. Houshmand, A. Jabbari, H. Heli, M. Hajjizadeh, et A. A. Moosavi-Movahedi, « Electrocatalytic oxidation of aspirin and acetaminophen on a cobalt hydroxide nanoparticles modified glassy carbon electrode », *J. Solid State Electrochem.*, vol. 12, n° 9, p. 1117–1128, 2008.
- [19] P. Calza *et al.*, « Photocatalytic degradation study of diclofenac over aqueous TiO₂ suspensions », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 67, n° 3-4, p. 197–205, 2006.
- [20] J. Hofmann, U. Freier, M. Wecks, et S. Hohmann, « Degradation of diclofenac in water by heterogeneous catalytic oxidation with H₂O₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 70, n° 1-4, p. 447–451, 2007.
- [21] J. Hartmann *et al.*, « Degradation of the drug diclofenac in water by sonolysis in presence of catalysts », *Chemosphere*, vol. 70, n° 3, p. 453–461, 2008.
- [22] X. Zhao, Y. Hou, H. Liu, Z. Qiang, et J. Qu, « Electro-oxidation of diclofenac at boron doped diamond: kinetics and mechanism », *Electrochimica Acta*, vol. 54, n° 17, p. 4172–4179, 2009.



Conclusion générale

Ce travail rentre dans le cadre général du traitement des eaux usées, il porte sur la dégradation de deux substances pharmaceutiques qui sont largement consommés dans le monde, le paracétamol (PCM) et le diclofénac (DIC). Leur traitement a été effectué par les procédé d'oxydation avancée (POA), l'oxydation Fenton et le plasma-Glidarc, ainsi que le couplage de ces deux POA. Le suivi analytique a été assuré essentiellement par la demande chimique en oxygène (DCO), la chromatographie liquide (HPLC) et la mesure du carbone organique total (COT).

Notre intérêt pour les POA a pour objectif d'améliorer les résultats de la minéralisation des polluants pharmaceutiques obtenus par les POA appliqués séparément (seuls), procédé Fenton ou plasma-Glidarc. Aussi enrichir le milieu réactionnel en radicaux hydroxyles par le couplage des deux POA pour atteindre une minéralisation complète des polluants traités.

L'oxydation Fenton des substances pharmaceutiques a été étudiée en premier, nous avons d'abord optimisé les réactifs de Fenton (fer ferreux et peroxyde d'hydrogène). Le rapport molaire ($R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$) obtenu pour PCM et DIC est de 2,8 et 20,8 respectivement. Dans ces conditions, nous avons obtenu une forte dégradation (abattement de la DCO) des polluants, une disparition complète du PCM, ainsi que du DIC en une heure de traitement. La minéralisation des deux composés est hélas faible 34 et 48,6% respectivement pour PCM et DIC.

Concernant les composés inhibant l'oxydation dits « scavengers » comme l'urée et le tert-butanol, les résultats obtenus montrent une influence des inhibiteurs sur la dégradation et la minéralisation des rejets pharmaceutiques. Plus la concentration des scavengers augmente plus l'inhibition est forte. Ce qui permet d'affirmer que l'efficacité des traitements est tributaire de la composition chimique des rejets.

Nous avons ensuite appliqué le plasma-Glidarc pour la dégradation du paracétamol et du diclofénac. Les solutions ont été suivies analytiquement après exposition à la décharge ($t^* = 0,5, 1, 2, 5, 15, 30$ et 60 minutes) et pendant $1, 2, 4, 7, 10, 15$ et 21 jours de post-décharge. Les résultats obtenus ne diffèrent pas beaucoup que ceux trouvés dans le cas du procédé Fenton. Une augmentation du taux d'élimination des polluants (PCM, DIC) en fonction du temps de décharge et de post-décharge a été obtenue, une apparition croissante des sous-produits de dégradation accompagnée d'une faible minéralisation.

En mode post-décharge, l'abattement du COT atteint une valeur stable de 46% et 47% respectivement pour PCM et DIC.

La troisième expérience que nous avons réalisée est celle du couplage des deux techniques précédentes pour obtenir le système GAD-Fenton en appliquant le procédé plasma-GAD en premier « GAD/Fenton » (voir figure) et l'inverse « Fenton/GAD ».

L'étude repose sur deux points essentiels, le premier en rapport avec la disparition des polluants et le second concerne la dégradation des sous-produits d'oxydation.

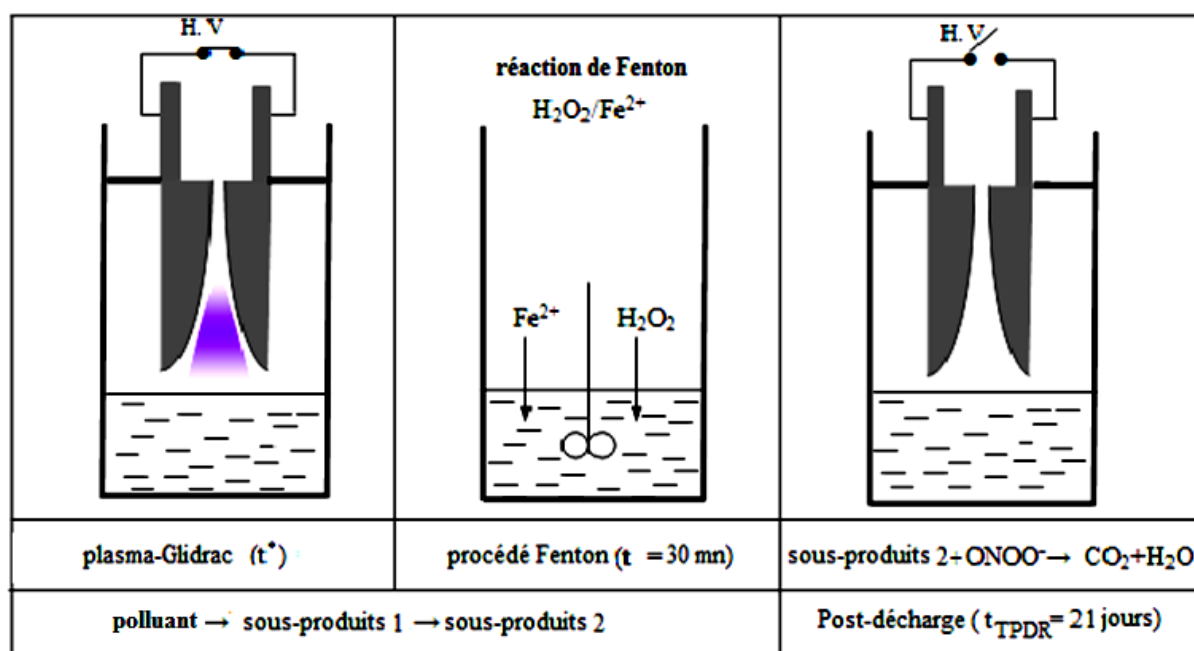


Figure 45. Traitement des polluant par couplage POA GAD-Fenton

Cette combinaison de POA, nous a permis d'obtenir de très bons résultats avant et durant les premiers jours de post-décharge.

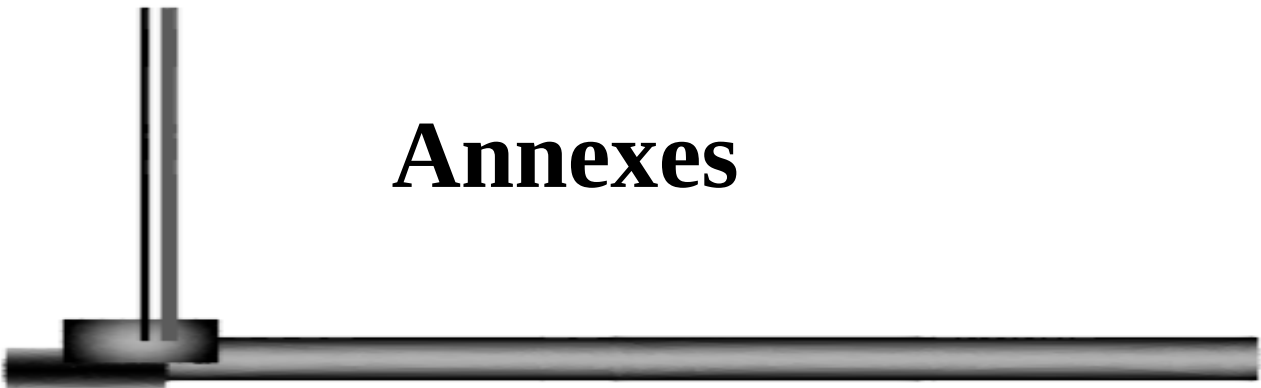
Sur la base des résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être tirées:

- Procédé Fenton seul, sous les conditions optimales (rapport molaire et temps de réaction = 30 mn):
 - Une élimination totale des polluants PCM et DIC,
 - Minéralisation faible
 - Formation de composés aromatiques et aliphatiques intermédiaires

- Procédé plasma-GAD, le traitement est assuré par une exposition directe à la décharge et après l'arrêt de la décharge, c'est le mode post-décharge:
 - Une élimination progressive de PCM et de DIC suivie par HPLC
 - Une diminution progressive du COT
 - Formation de composés aromatiques intermédiaires

- Combinaison du procédé Fenton avec le plasma-GAD:
 - Une disparition rapide des PCM et DIC
 - Obtention de taux de minéralisation importants
 - Elimination de tous les composés aromatiques intermédiaires

La sensibilisation du procédé Fenton par plasma-GAD pendant 30 secondes a donné des résultats satisfaisants. Les systèmes couplés GAD-Fenton représentent une source importante d'espèces radicalaires réactives, telles que les radicaux hydroxyles. Ce système couplé est optimisé par le phénomène de post-décharge assuré par des espèces de durée de vie relativement longues. Cette technique est un outil oxydant puissant rentrant dans le cadre de la chimie verte doté de forte synergie vis à vis des autres méthodes de traitement.



Annexes

Tableau A.18. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur les DCO et le taux d'oxydation de PCM par procédé Fenton

[Fe^{2+}] (mM)	1		3		5		7		10	
temps (mn)	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO
0	360	00,0	360	00,0	360	00,0	360	00,0	360	00,0
5	163,2	54,7	144,0	60,0	105,6	70,7	115,2	68,0	105,6	70,7
15	134,4	62,7	129,6	64,0	81,6	77,3	100,8	72,0	91,2	74,7
30	120,0	66,7	105,6	70,7	72,0	80,0	76,8	78,7	81,6	77,3
60	134,4	62,7	100,8	72,0	67,2	81,3	76,8	78,7	81,6	77,3

Tableau A.19. Influence de la concentration de H_2O_2 sur les DCO et le taux d'oxydation de PCM par procédé Fenton

[H_2O_2] (mM)	5,54		13,85		27,7		55,4		138,5	
temps (mn)	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO
0	360	00,0	360	00,0	360	00,0	360	00,0	360	00,0
5	168,0	53,3	57,6	84,0	105,6	70,7	81,6	77,3	129,6	64,0
15	120,0	66,7	38,4	89,3	81,6	77,3	76,8	78,7	120,0	66,7
30	115,2	68,0	33,6	90,7	72,0	80,0	67,2	81,3	110,4	69,3
60	110,4	69,3	28,8	92,0	67,2	81,3	62,4	82,7	86,4	76,0

Tableau A.20. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur le taux d'oxydation coagulation de PCM

[Fe^{2+}] (mM)		1	3	5	7	10
Coagulation	DCO (mg/l)	326,4	297,6	292,8	283,2	273,6
	%DCO	09,3	17,3	18,7	21,3	24,0
Oxydation	DCO (mg/l)	134,4	129,6	81,6	100,8	91,2
	%DCO	62,7	64,0	77,3	72,0	74,7

Tableau A. 21: Évolution de concentration du PCM et du taux de dégradation par procédé Fenton ($[H_2O_2]/[Fe^{2+}] = 2,8$).

t (mn)	0	5	15	30	60
[PCM] (mg.L ⁻¹)	200	51,9	29,8	6,1	6,0
Dégradation%	00,0	74,0	85,1	97,0	97,0

Tableau A.22. Effet des substances scavengers (Urée, t-But) sur le taux d'oxydation de PCM par procédé Fenton.

	t (mn)	0	5	15	30	60
PCM	DCO (mg/L)	360	57,6	38,4	33,6	28,8
	%DCO	00,0	84,0	89,3	90,7	92,0
PCM + Urée (a)	DCO (mg/L)	321,6	86,4	76,8	62,4	57,6
	%DCO	00,0	73,1	76,1	80,6	82,1
PCM + Urée (b)	DCO (mg/L)	326,4	105,6	81,6	76,8	67,2
	%DCO	00,0	67,6	75,0	76,5	79,4
PCM + t-But (c)	DCO (mg/L)	1248	321,6	292,8	264,0	244,8
	%DCO	00,0	74,2	76,5	78,8	80,4
PCM + t-But (d)	DCO (mg/L)	1344	691,2	662,4	624,0	600,0
	%DCO	00,0	48,6	50,7	53,6	55,4

(a) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (1000 mg.L⁻¹)(b) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (2000 mg.L⁻¹)

(c) : PCM (1,32 mM), t-But (6,6 mM)

(d) : PCM (1,32 mM), t-But (13,2 mM)

Tableau A.23. Effet des substances scavengers (Urée, t-But) sur le taux de minéralisation du PCM par procédé Fenton.

	t (mn)	0	5	15	30	60
PCM	COT (ppm)	137,52	105,02	103,22	94,69	90,72
	%COT	00,0	23,6	24,9	31,1	34,0
Urée (a*)	COT (ppm)	196,32	195,82	181,52	177,52	160,92
	%COT	00,0	00,6	07,5	09,6	18,0
PCM + Urée (a)	COT (ppm)	372,02	311,02	298,72	278,52	275,72
	%COT	00,0	16,4	19,7	25,1	25,9
Urée (b*)	COT (ppm)	397,52	319,82	312,62	305,22	304,72
	%COT	00,0	19,5	21,4	23,2	23,3
PCM + Urée (b)	COT (ppm)	505,92	479,82	437,52	418,82	401,22
	%COT	00,0	05,2	13,5	17,2	20,7
t-But (c*)	COT (ppm)	371,52	305,72	298,22	296,22	274,82
	%COT	00,0	17,7	19,7	20,3	26,0
PCM + t-But (c)	COT (ppm)	478,72	436,92	396,77	371,27	349,37
	%COT	0,0	08,7	17,1	22,4	27,0
t-But (d*)	COT (ppm)	609,22	488,52	468,92	458,22	423,58
	%COT	00,0	19,8	23,0	24,8	30,5
PCM + t-But (d)	COT (ppm)	783,00	665,37	659,00	641,00	627,75
	%COT	00,0	15,0	15,8	18,1	19,8

(a) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (1000 mg.L⁻¹)(a*) : Urée (1000 mg.L⁻¹)(b) : PCM (200 mg.L⁻¹), Urée (2000 mg.L⁻¹)(b*) : Urée (2000 mg.L⁻¹)

(c) : PCM (1,32 mM), t-But (6,6 mM)

(c*) : t-But (6,6 mM)

(d) : PCM (1,32 mM), t-But (13,2 mM)

(d*) : t-But (13,2 mM)

Tableau A.24. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur les DCO et taux d'oxydation de DIC par procédé Fenton

[Fe^{2+}] (mM)	1		3		5		7		10	
temps(mn)	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO
0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0
5	316,8	05,7	297,6	11,4	268,8	20,0	288,0	14,3	316,8	05,7
15	297,6	11,4	268,8	20,0	220,8	34,3	249,6	25,7	268,8	20,0
30	240,0	28,6	230,4	31,4	192,0	42,9	211,2	37,1	211,2	37,1
60	211,2	37,1	201,6	40,0	163,2	51,4	172,8	48,6	182,4	45,7

Tableau A.25. Influence de la concentration de H_2O_2 sur les DCO et taux d'oxydation de DIC par procédé Fenton

[H_2O_2] (mM)	10,4		20,8		41,6		104		208	
temps (mn)	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO	DCO (mg/l)	%DCO
0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0	336,0	00,0
5	316,8	05,7	268,8	20,0	268,8	20,0	249,6	25,7	297,6	11,4
15	292,8	12,9	220,8	34,3	201,6	40,0	182,4	45,7	273,6	18,6
30	235,2	30,0	192,0	42,9	144,0	57,1	124,8	62,9	196,8	41,4
60	201,6	40,0	163,2	51,4	105,6	68,6	76,8	77,1	163,2	51,4

Tableau A.26. Influence de la concentration de Fe^{2+} sur le taux d'oxydation coagulation de DIC

[Fe^{2+}] (mM)		1	3	5	7	10
Coagulation	DCO (mg/l)	307,2	268,8	220,8	192,0	163,2
	%DCO	08,6	20,0	34,3	42,9	51,4
Fenton	DCO	297,6	268,8	211,2	268,8	259,2
	%DCO	11,4	20,0	37,1	20,0	22,9

La figure A.1 présente le suivi spectrophotométrique et le taux d'élimination du DIC ($R_{\text{élim}}$)

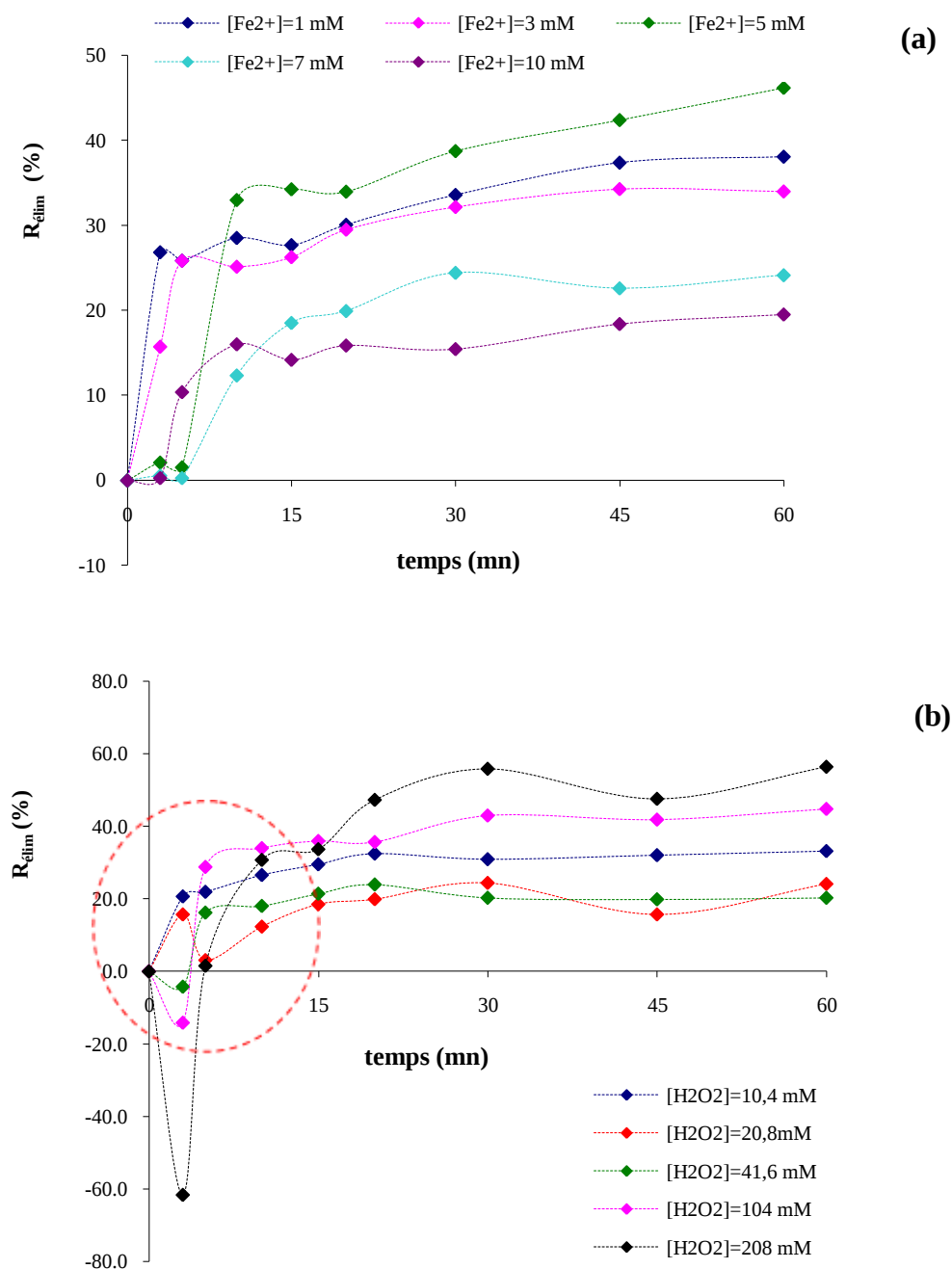


Figure A.46. Effet de la concentration de: **(a):** Fe^{2+} ; **(b):** H_2O_2 sur l'élimination de DIC par procédé Fenton ($[DIC] = 0,629 \text{ mM}$ (200 mg.L^{-1}); $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$; $pH=3$).

Les figures A.1 et A.2 confirment la formation du complexe $\text{Fe}(\text{DIC})_3$ dès les première minutes (5 minutes).

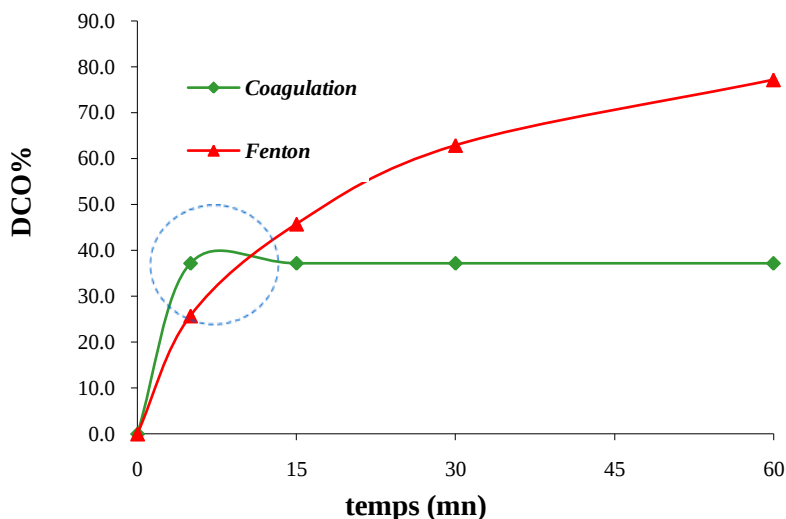


Figure A.47. Évolution de dégradation du DIC par procédé Fenton
 $([\text{DIC}] = 200 \text{ mg.L}^{-1} ; ([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}])_{\text{opt}} = 20,8 ; \text{pH} = 3)$

Tableau A.27. Évolution de la concentration du DIC par procédé Fenton $([\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Fe}^{2+}] = 20,8)$

t (mn)	0	5	15	30	60
[DIC] (mg.L ⁻¹)	200	10,3	3,1	0,9	0,0

Tableau A.28. Effet des substances scavengers (Urée, t-But) sur le taux d'oxydation de DIC traité par procédé Fenton.

	t (mn)	0	5	15	30	60
DIC	DCO (mg/L)	336	249,6	182,4	124,8	76,8
	%DCO	00,0	25,7	45,7	62,9	77,1
DIC + Urée (a)	DCO (mg/L)	244,8	201,6	177,6	158,4	139,2
	%DCO	00,0	17,6	27,5	35,3	43,1
DIC + Urée (b)	DCO (mg/L)	302,4	288	264	216	192
	%DCO	00,0	04,8	12,7	28,6	36,5
DIC + t-But (c)	DCO (mg/L)	2880	2304	2136	2064	2064
	%DCO	00,0	20,0	25,8	28,3	28,3
DIC + t-But (d)	DCO (mg/L)	3024	2712	2640	2544	2472
	%DCO	00,0	10,3	12,7	15,9	18,3

(a) : DIC (200 mg.L⁻¹), Urée (1000 mg.L⁻¹)

(b) : DIC (200 mg.L⁻¹), Urée (2000 mg.L⁻¹)

(c) : DIC (0,629 mM), t-But (3,145 mM)

(d) : DIC (0,629 mM), t-But (6,29 mM)

Tableau A.29. Effet des substances scavengers (Urée, t-But) sur le taux de minéralisation du DIC par procédé Fenton.

	t (mn)	0	5	15	30	60
DIC	COT (ppm)	116,25	103,07	80,69	67,99	59,8
	%COT	00,0	11,3	30,6	41,5	48,6
Urée ^(a*)	COT (ppm)	196,32	195,82	181,52	177,52	160,92
	%COT	00,0	00,6	07,5	09,6	18,0
DIC + Urée ^(a)	COT (ppm)	332,94	305,79	254,65	226,44	211,64
	%COT	00,0	08,2	23,5	32,0	36,4
Urée ^(b*)	COT (ppm)	397,52	319,82	312,62	305,22	304,72
	%COT	00,0	19,5	21,4	23,2	23,3
DIC + Urée ^(b)	COT (ppm)	529,06	495,74	436,44	417,74	400,14
	%COT	00,0	06,3	17,5	21,0	24,4
t-But ^(c*)	COT (ppm)	163,34	146,93	131,10	116,06	112,08
	%COT	00,0	10,0	19,7	28,9	31,4
DIC + t-But ^(c)	COT (ppm)	302,64	279	253,39	236	232,48
	%COT	00,0	07,8	16,3	22,0	23,2
t-But ^(d*)	COT (ppm)	319,78	276,71	248,5	209,26	201,17
	%COT	00,0	13,5	22,3	34,6	37,1
DIC + t-But ^(d)	COT (ppm)	454,35	435,21	411,14	394,21	381,01
	%COT	00,0	04,2	09,5	13,2	16,1

(a) : DIC (200 mg.L⁻¹), Urée (1000 mg.L⁻¹)(b) : DIC (200 mg.L⁻¹), Urée (2000 mg.L⁻¹)

(c) : DIC (0,629 mM), t-But (3,145 mM)

(d) : DIC (0,629 mM), t-But (6,29 mM)

(a*) : Urée (1000 mg.L⁻¹)(b*) : Urée (2000 mg.L⁻¹)

(c*) : t-But (3,145 mM)

(d*) : t-But (6,29 mM)

Analyse chromatographique

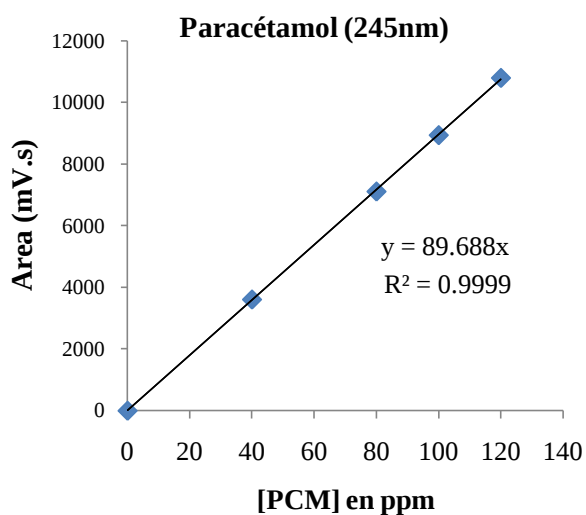


Figure B.48. Courbe d'étalonnage de PCM

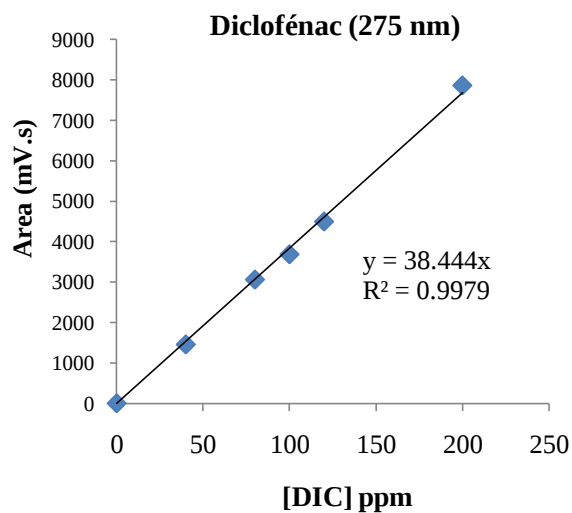


Figure B. 49. Courbe d'étalonnage de DIC

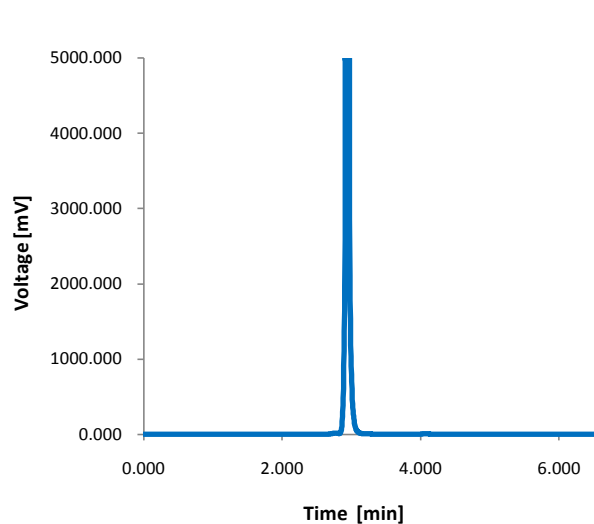


Figure B.50. Chromatogrammes HPLC de solution aqueuses de PCM (200 mg.L⁻¹)

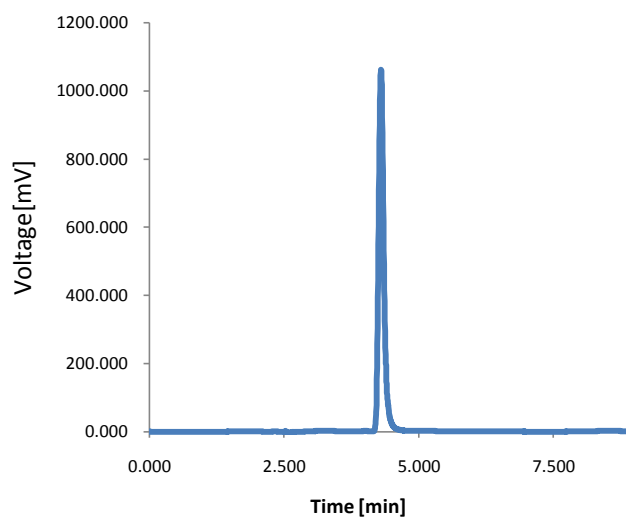


Figure B.51. Chromatogrammes HPLC de solution aqueuses de DIC (200 mg.L⁻¹)

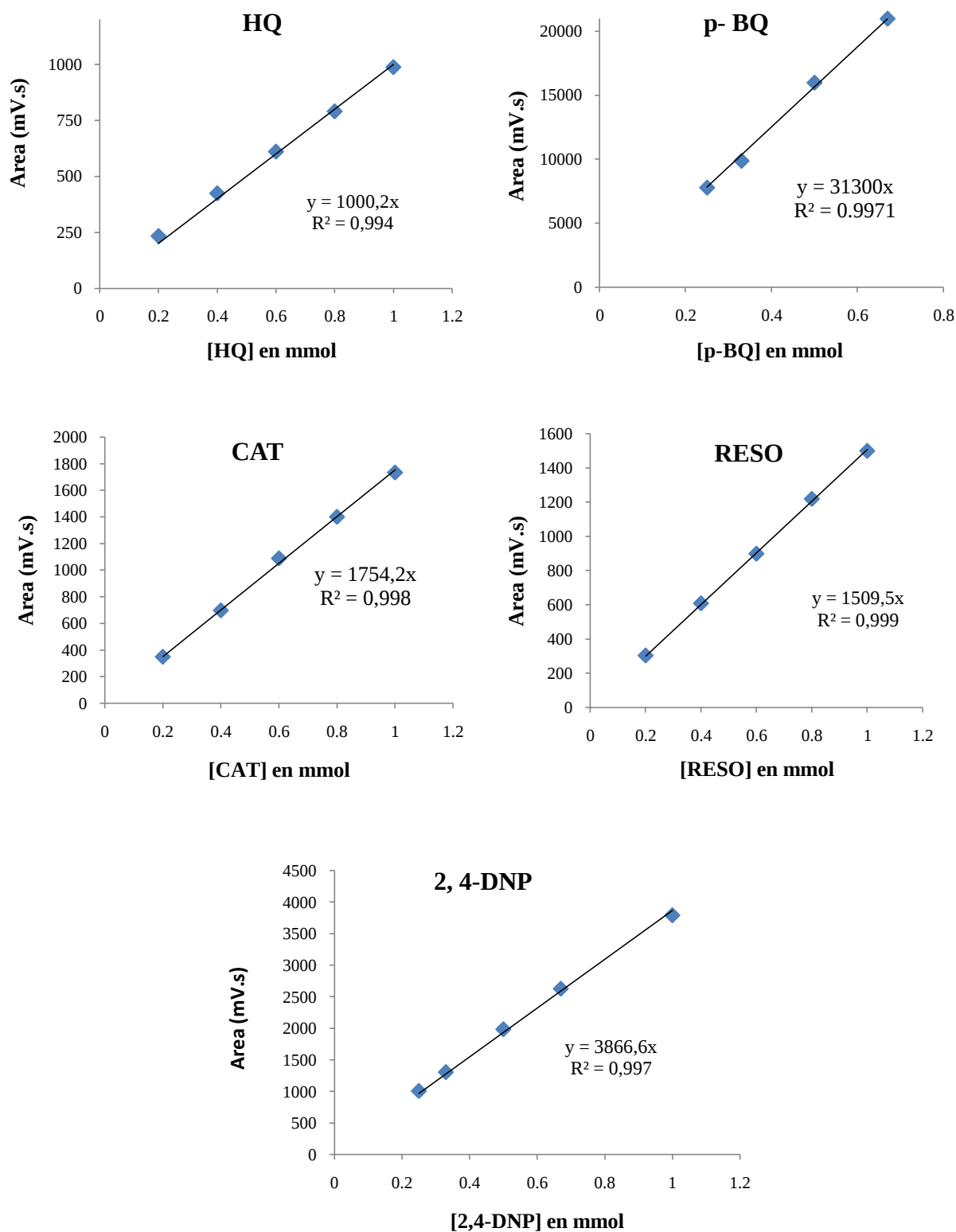
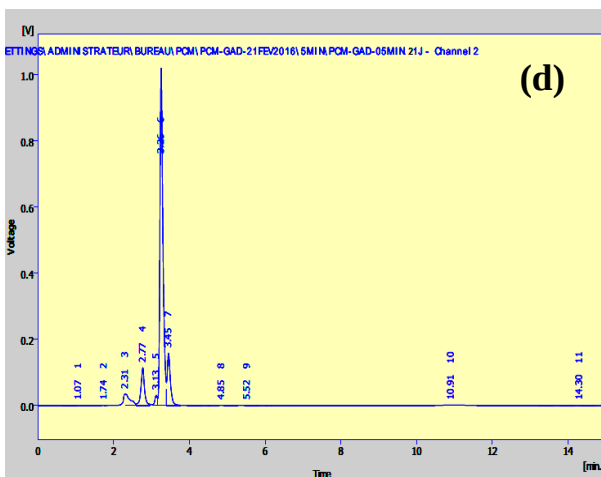
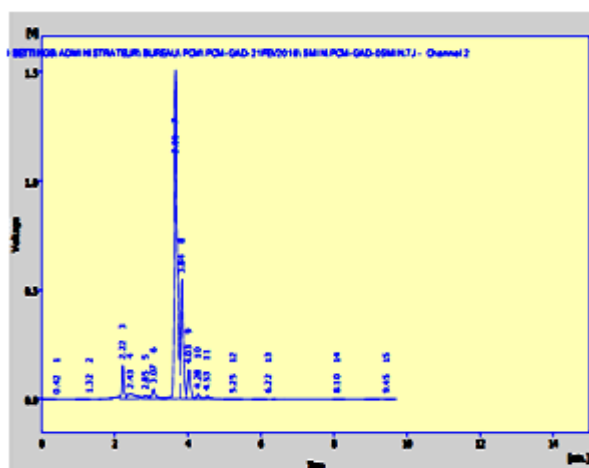
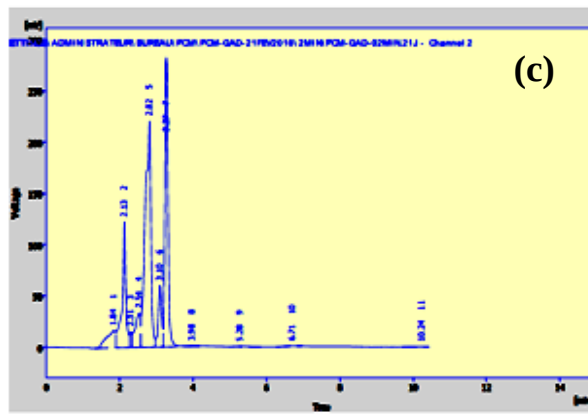
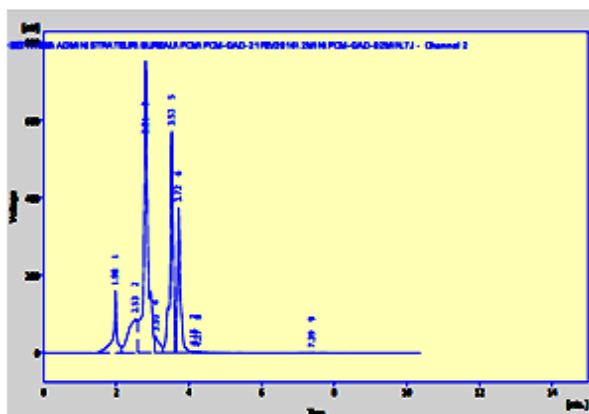
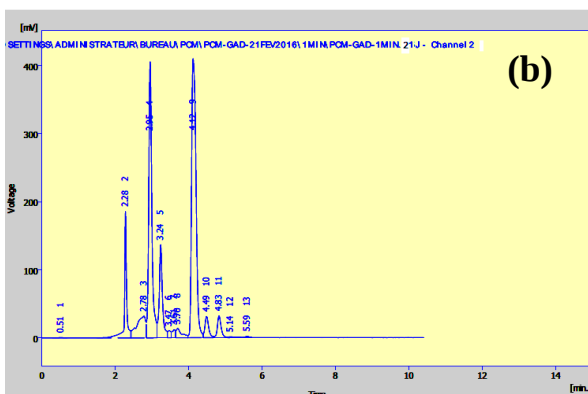
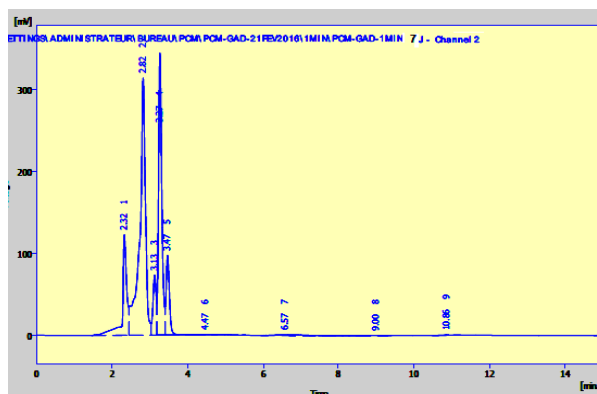
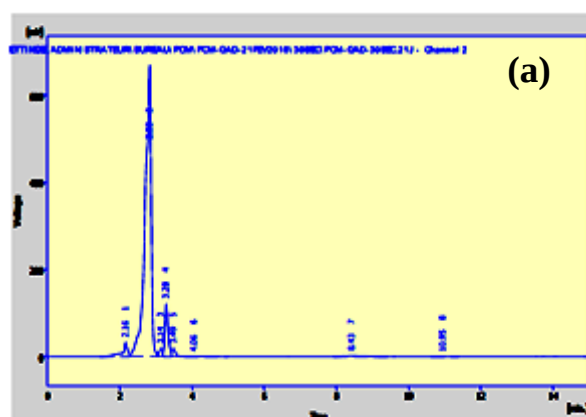
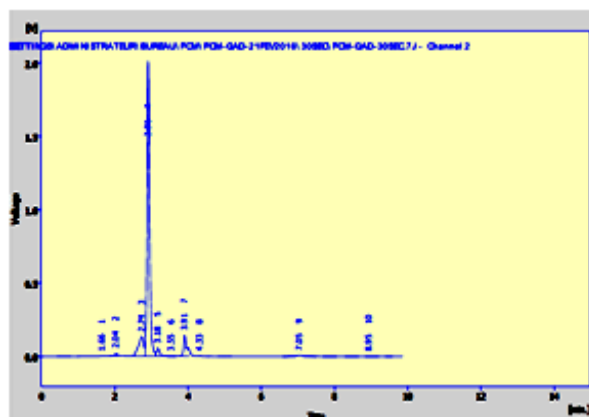


Figure B.52. Courbe d'étalonnage des sous-produits: HQ (289nm), p-BQ (245 nm), CAT (270 nm), RESO (270 nm) et 2,4-DNP(245 ou 245 nm)



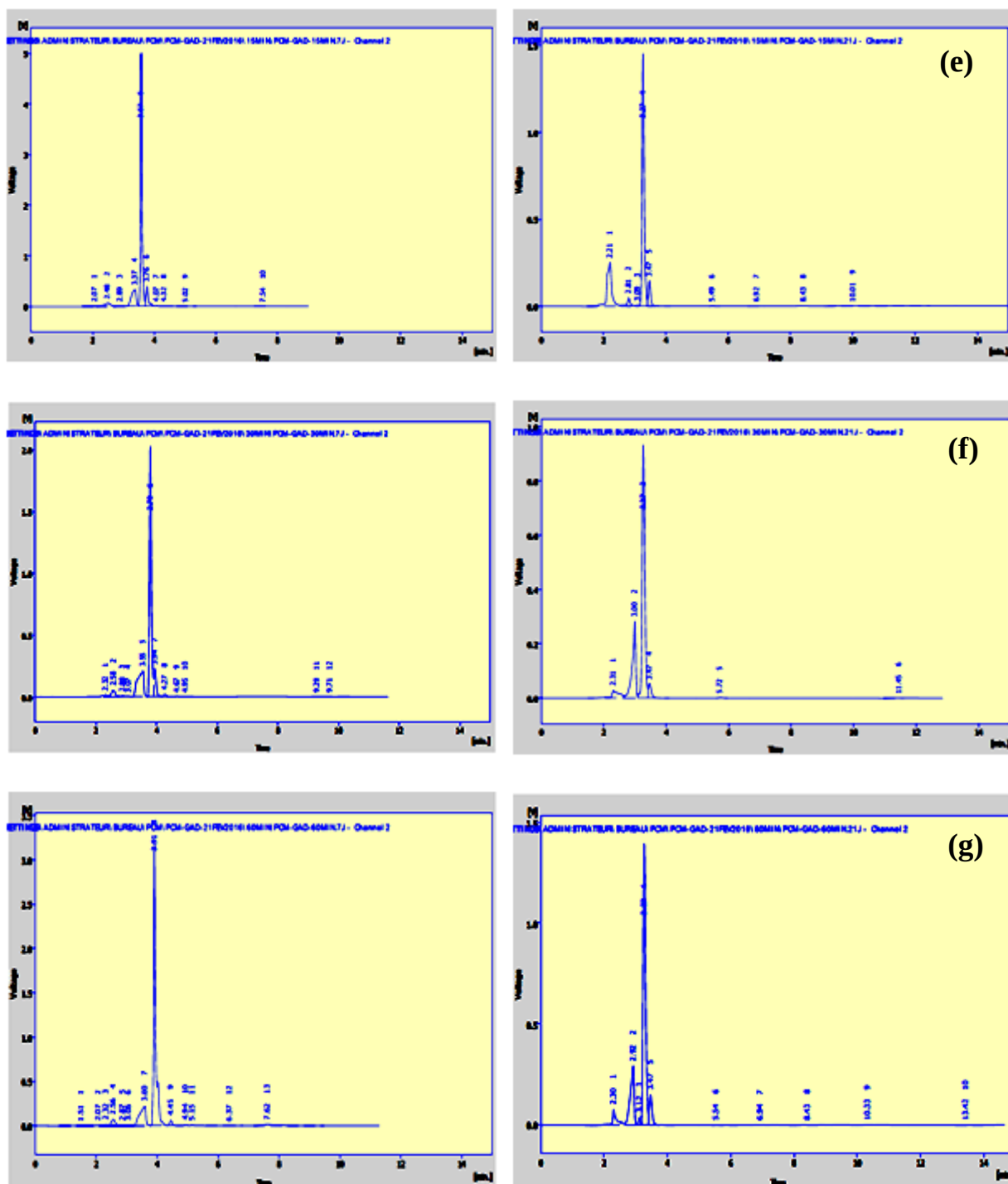


Figure B.53. Chromatogrammes HPLC des solutions aqueuses de PCM traités par GAD durant les jours de post-décharge ($t_{PDR} = 7$ et 21j) pour :
 $t^* = 0,5$ mn (a), 1 mn (b), 2 mn (c), 5 mn (d), 15 mn (e), 30 mn (f) et 60 mn (g).

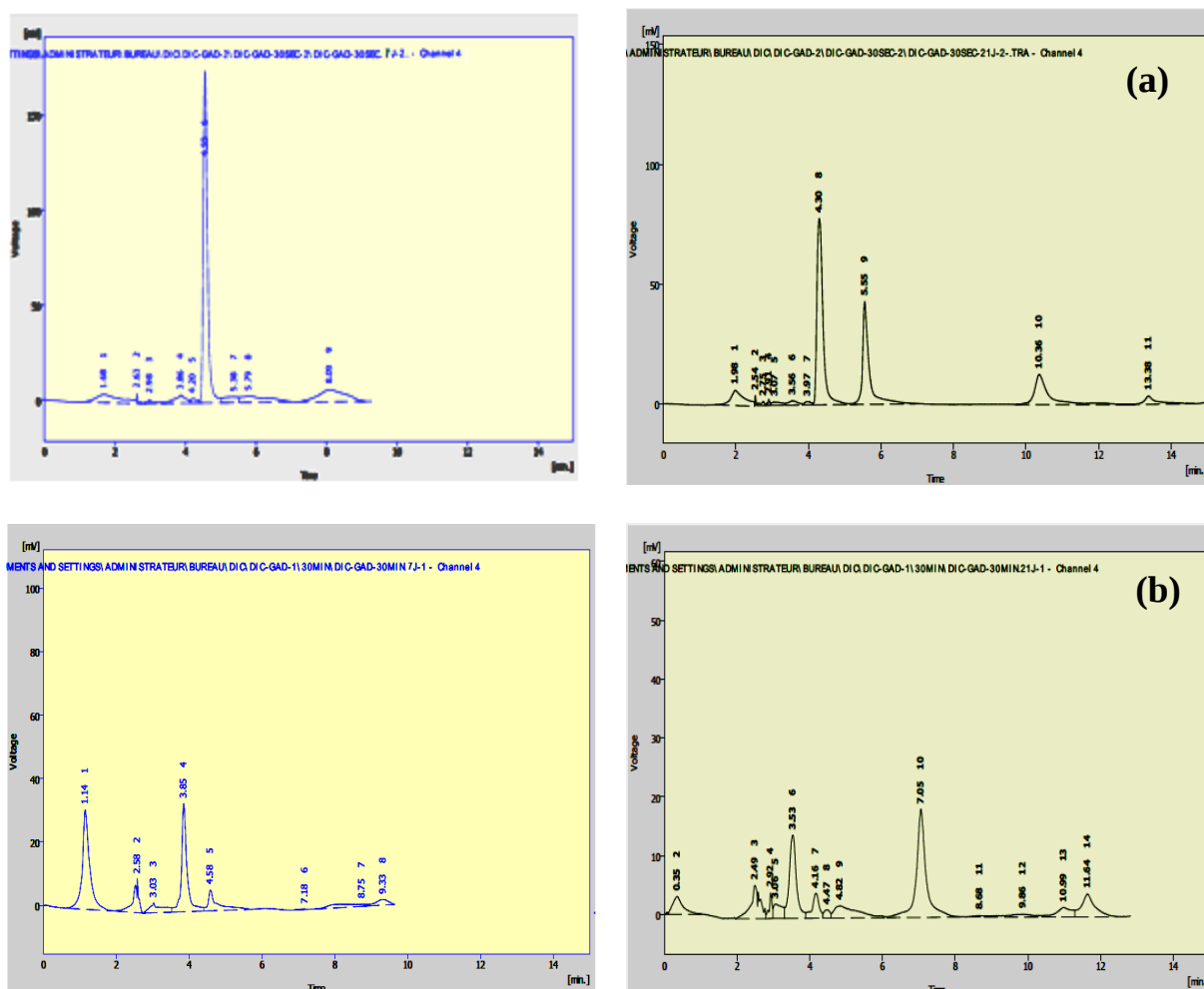


Tableau B.31. Évolution des taux de dégradation en mode post-décharge du PCM traité par GAD.

t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10	15	21
t^* (mn)								
0,5	7,1	15,8	32,4	37,9	46,6	54,3	56,5	62,6
1	12,2	37,9	68,6	73,1	81,2	81,5	86,5	86,6
2	11,2	46,7	57,3	67,6	70,4	83,1	86,6	86,7
5	15,4	84,6	94,1	96,9	97,9	99,0	100	100
15	33,7	98,0	99,0	99,1	99,2	99,2	99,3	99,9
30	79,1	80,9	88,1	97,3	98,9	98,9	99,4	99,4
60	97,9	99,0	99,1	99,2	99,5	99,6	99,7	99,8

Tableau B. 3. Évolution de COT du PCM durant la post-décharge

t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10	15	21
t^* (mn)								
0,5	109,92	106,34	101,84	86,17	78,54	75,25	75,58	69,33
1	113,52	104,94	103,67	80,89	73,98	67,25	64,62	62,47
2	115,92	112,74	111,03	97,45	95,32	86,81	79,66	69,19
5	118,82	100,94	98,14	86,16	80,10	67,89	66,66	60,94
15	124,42	95,49	95,23	85,27	78,54	73,86	72,96	63,95
30	111,72	91,45	90,17	72,13	71,90	68,17	62,86	57,47
60	117,12	102,24	99,67	95,02	90,7	86,82	83,81	69,34

Tableau B.32. Évolution du COT durant le traitement du diclofénac par GAD en mode post-décharge (t_{TPDR}).

t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10	15	21
t^* (mn)								
0,5	99,79	94,44	90,24	83,76	75,12	73,93	72,95	66,81
30	92,14	88,7	85,49	70,75	69,74	66,59	61,62	56,54

Tableau C.33. Évolution du taux de dégradation du PCM par le procédé couplé GAD/Fenton durant la décharge directe (t^*).

t^* (mn) \ t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7
0,5	99,2	99,8	99,8	99,9	99,9
1	99,5	100	100	100	100
2	99,0	100	100	100	100
5	99,2	100	100	100	100
15	100	100	100	100	100
30	99,5	100	100	100	100
60	100	100	100	100	100

Tableau C.34. Évolution de la minéralisation en post décharge du PCM traité par le système couplé GAD/Fenton

t^* (mn)	t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10
0,5	COT (ppm)	56,8	38,23	22,56	19,14	14,49	06,68
	%COT	58,7	72,2	83,6	86,1	89,5	95,1
1	COT (ppm)	65,89	50,39	23,64	18,11	14,88	07,65
	%COT	52,1	63,4	82,8	86,8	89,2	94,4
2	COT (ppm)	71,5	35,79	26,79	17,79	14,64	09,96
	%COT	48,0	74,0	80,5	87,1	89,4	92,8
5	COT (ppm)	73,59	42,92	36,09	25,83	18,00	11,46
	%COT	46,5	68,8	73,8	81,2	86,9	91,7
15	COT (ppm)	63,89	49,62	40,20	33,82	26,82	19,57
	%COT	53,5	63,9	70,8	75,4	80,5	85,8
30	COT (ppm)	51,38	48,91	46,00	29,40	18,50	10,69
	%COT	62,6	64,4	66,6	78,6	86,5	92,2
60	COT (ppm)	54,12	17,96	14,29	07,97	07,71	04,43
	%COT	60,6	86,9	89,6	94,2	94,4	96,8

Tableau C.3. Évolution de taux de dégradation du PCM par le procédé couplé Fenton/GAD durant les temps de décharge t^* .

t^* (mn) \ t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7
0,5	100	100	100	100	100
1	100	100	100	100	100
2	99,1	99,9	99,9	100	100
5	99,6	99,9	100	100	100
15	99,5	100	100	100	100
30	100	100	100	100	100
60	99,9	100	100	100	100

Tableau C.4. Évolution de la minéralisation en post décharge de PCM traité par le système couplé Fenton/GAD.

t^* (mn)	t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7	10
0,5	COT (ppm)	62,26	44,06	38,66	25,22	17,35	07,82
	%COT	54,7	68,0	71,9	81,7	87,4	94,3
1	COT (ppm)	59,45	43,81	33,80	22,73	21,25	12,23
	%COT	56,8	68,1	75,4	83,5	84,5	91,1
2	COT (ppm)	49,80	31,73	29,87	22,28	18,82	11,38
	%COT	63,8	76,9	78,3	83,8	86,3	91,7
5	COT (ppm)	50,38	31,09	23,33	17,43	15,15	09,74
	%COT	63,4	77,4	83,0	87,3	89,0	92,9
15	COT (ppm)	68,96	39,02	27,65	20,72	12,89	08,18
	%COT	49,9	71,6	79,9	84,9	90,6	94,1
30	COT (ppm)	64,77	60,00	45,49	24,85	15,09	07,62
	%COT	52,9	56,4	66,9	81,9	89,0	94,5
60	COT (ppm)	80,49	57,22	41,80	18,65	16,75	09,75
	%COT	41,5	58,4	69,6	86,4	87,8	92,9

Tableau C.5. Évolution de taux de dégradation du DIC par les procédés couplés Fenton-GAD durant la décharge directe (t^*).

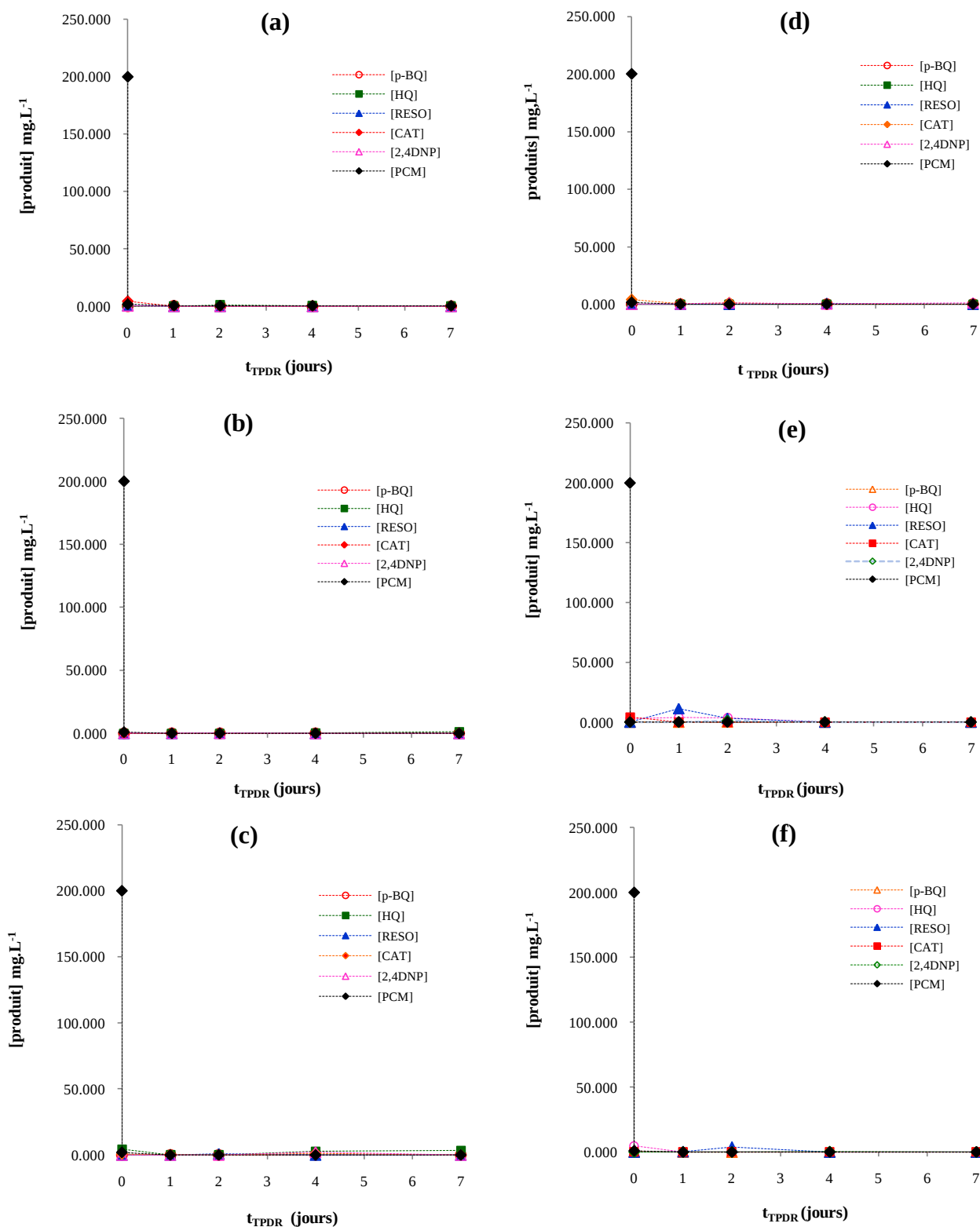
Procédé	t_{TPDR} (jours)				
	t^* (mn)	0	1	2	4
GAD/Fenton	0,5	81,8	99,9	99,9	100
	30	100	100	100	100
Fenton/GAD	0,5	99,6	100	100	100
	30	99,3	99,9	100	100

Tableau C.6. Évolution de la minéralisation en post décharge de DIC traité par le système couplé GAD/Fenton

t^* (mn)	t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7
0,5	COT (ppm)	102,95	55,35	18,98	13,82	06,51
	%COT	11,4	52,4	83,7	88,1	94,4
30	COT (ppm)	112,65	67,48	31,13	19,72	09,62
	%COT	03,1	45,7	74,9	84,1	92,3

Tableau C.7. Évolution de la minéralisation en post décharge de DIC traité par le système couplé Fenton/GAD.

t^* (mn)	t_{TPDR} (jours)	0	1	2	4	7
0,5	COT (ppm)	59,07	43,98	21,49	11,87	05,97
	%COT	49,2	62,2	81,5	89,8	94,9
30	COT (ppm)	49,79	33,38	25,90	13,35	07,36
	%COT	57,2	71,3	77,7	88,5	93,7



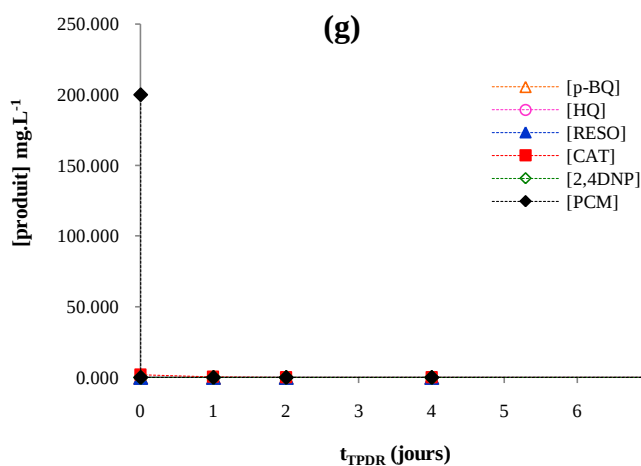


Figure C. 55. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du **PCM** par le traitement **GAD/Fenton** : $t^* = 0,5$ mn (a), 1 mn (b), 2 mn (c), 5 mn (d), 15 mn (e), 30 mn (f) et 60 mn (g).

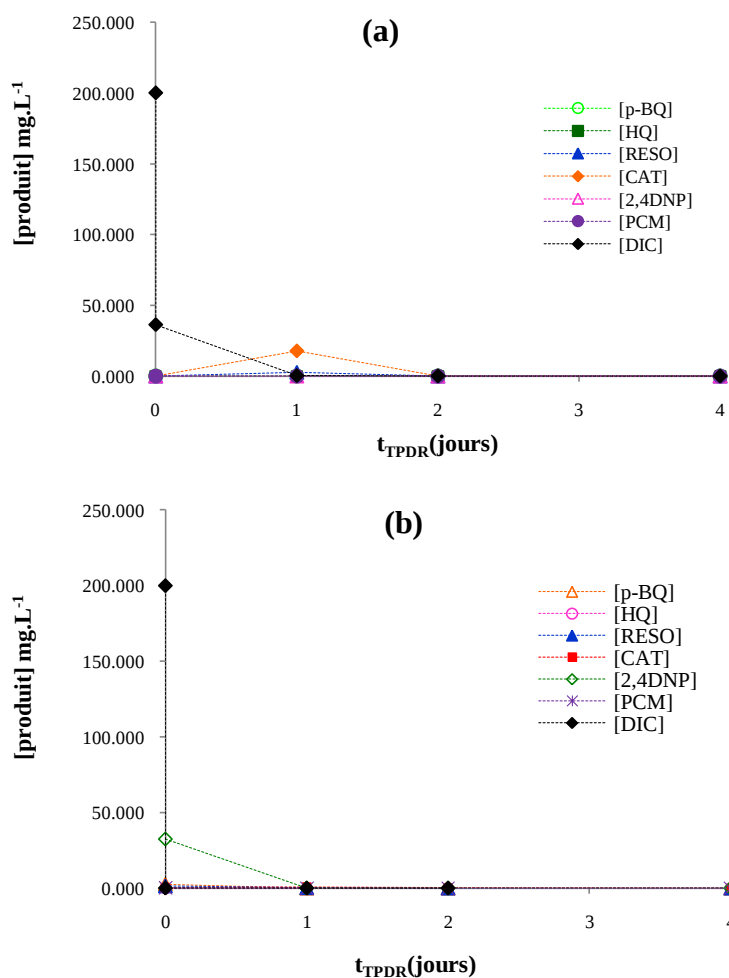
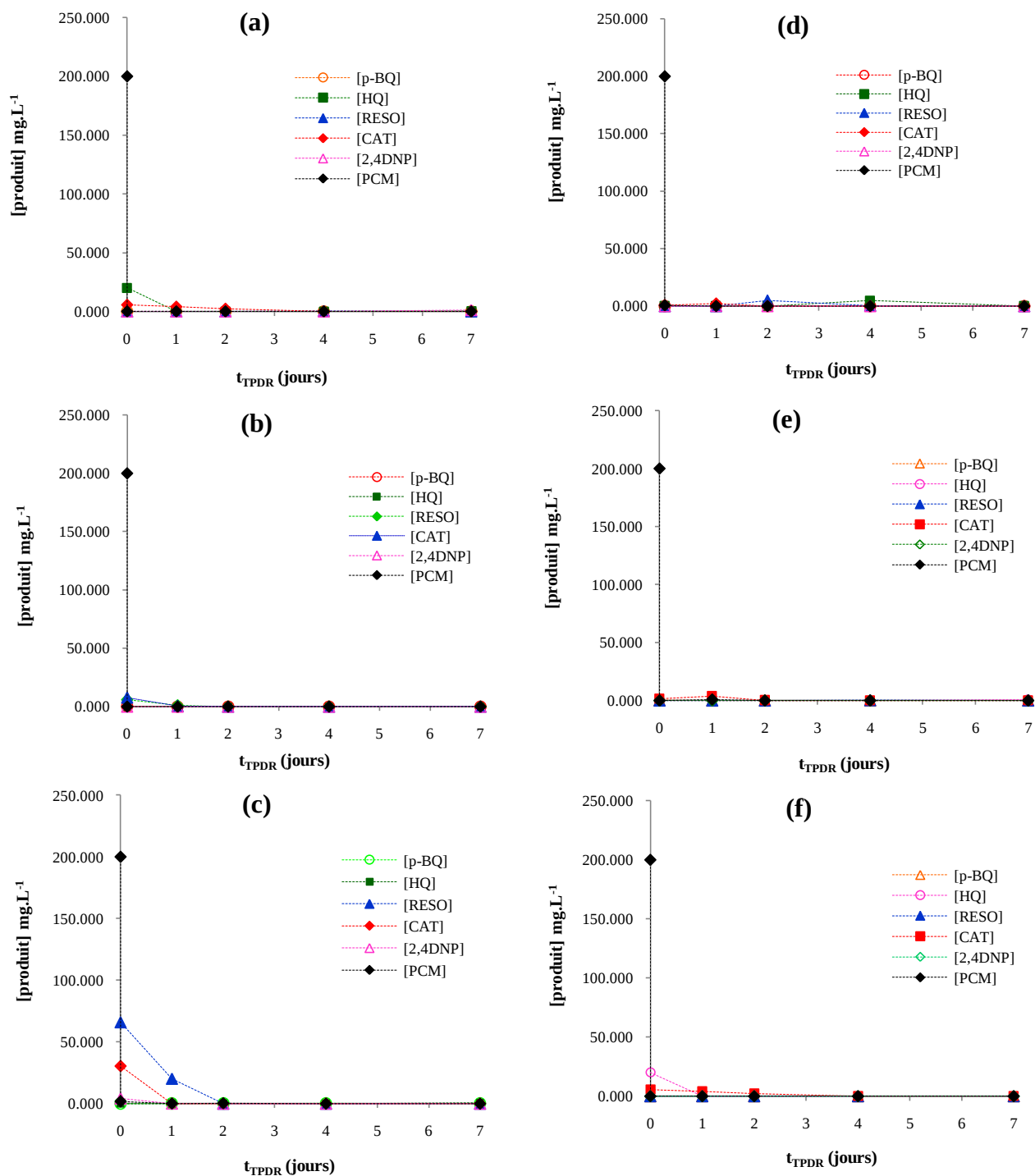


Figure C. 56. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du **DIC** par traitement **GAD/Fenton** : $t^* = 0,5$ mn (a) et 30 mn (b)



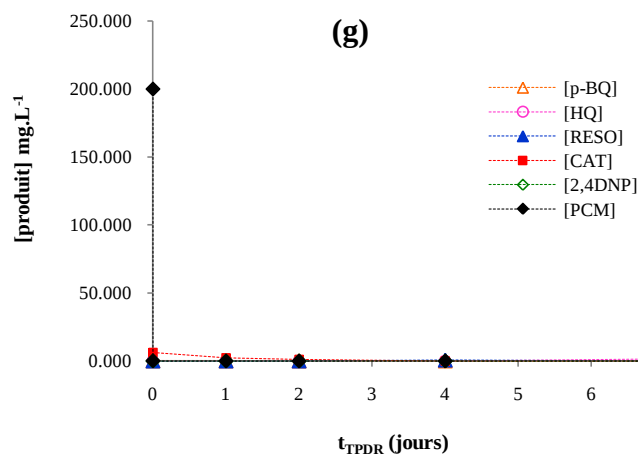


Figure C.57. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du **PCM** par traitement **Fenton/GAD** : $t^* = 0,5$ mn (a), 1 mn (b), 2 mn (c), 5 mn (d), 15 mn (e), 30 mn (f) et 60 mn (g).

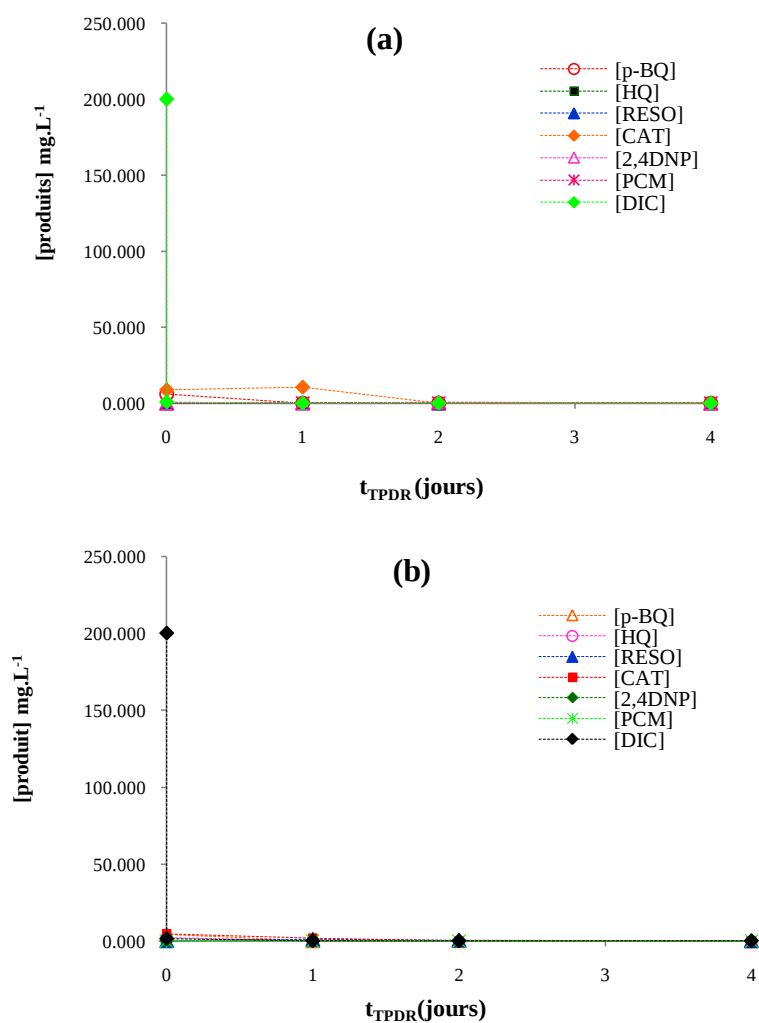


Figure C. 58. Profil de concentration des intermédiaires aromatiques formés à partir de la dégradation du **DIC** par traitement **Fenton/GAD** : $t^* = 0,5$ mn (a) et 30 mn (b).