

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS**

**Spécialité : Génie chimique**

***Conception d'un procédé photo-électro  
Fenton pour le traitement des rejets  
pharmaceutiques***

Présenté par :

BOUTEMAK Rabéa Abir

GUITTON Khouloud

Encadré par :

M.Aoudj Salahddine

Année universitaire 2020/2021

# SOMMAIRE

---

<b>Résumé</b>	
<b>Remercîment</b>	
<b>Dédicace</b>	
<b>Table de matière</b>	
<b>Liste des figures</b>	
<b>Liste des tableaux</b>	
<b>Liste des Symbole et des abréviations</b>	
<b>Introduction générale .....</b>	<b>1</b>
<b>Partie 1 : Etude bibliographique</b>	
<b>CHAPITRE I : Généralités sur le diclofénac</b>	
<b>I.1 INTRODUCTION.....</b>	<b>3</b>
<b>I.2 Généralités sur le diclofénac .....</b>	<b>3</b>
<b>I.3 propriétés physicochimiques.....</b>	<b>4</b>
<b>I.4 Rejet dans l'environnement .....</b>	<b>5</b>
<b>I.5 Consommation mondial et algérienne de diclofénac.....</b>	<b>5</b>
<b>I.6 Source de contamination de l'environnement .....</b>	<b>6</b>
<b>I.7Effet du diclofénac .....</b>	<b>10</b>
<b>I.8 Méthode de traitement de diclofénac .....</b>	<b>6</b>
<b>I.8.1 Minéralisation accélérée du médicament Diclofénac via des réactions au Fenton dans une photo réacteur concentrique .....</b>	<b>6</b>
<b>I.8.2 Adsorption de diclofénac à partir d'une solution aqueuse utilisant du carbone activé à base de tubercules de Cyclamen persicum(CTAC.....</b>	<b>7</b>
<b>I.9 Comparaison des déférent procédés de dégradationavancée pour l'élimination des compose pharmaceutique diclof énac et carbamazépine des solutions liquide.....</b>	<b>9</b>
<b>I.10 Elimination de diclofénac dans les rejets aqueux .....</b>	<b>7</b>
<b>I.10.1 Elimination de diclofénac par les stations d'épuration.....</b>	<b>8</b>
<b>I.10.2 Elimination de diclofénac par les traitements de potabilisation.....</b>	<b>8</b>
<b>I.11Conclusion .....</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre II : Les procédés d'oxydation avancés</b>	
<b>II.1Introduction.....</b>	<b>12</b>

## SOMMAIRE

---

<b>II.2 Définition et principe de base des POA.....</b>	<b>12</b>
<b>II.3 L'utilisation des procédés d'oxydation avancés.....</b>	<b>14</b>
<b>II.4 Les radicaux hydroxyles.....</b>	<b>14</b>
<b>II.4.1 Descriptions et caractéristiques.....</b>	<b>14</b>
<b>II.4.2 Réactivité des radicaux OH• .....</b>	<b>15</b>
<b>II.4.3 Mécanisme de dégradation .....</b>	<b>16</b>
<b>II.5 Les différents procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>17</b>
<b>II.5.1 L'ozonation simple (O<sub>3</sub>).....</b>	<b>17</b>
<b>II.5.2 La peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>) .....</b>	<b>18</b>
<b>II.5.3 Les procédés photochimiques.....</b>	<b>19</b>
<b>II.5.4 photo catalyse.....</b>	<b>21</b>
<b>II.5.5 procédés électrochimique .....</b>	<b>22</b>
II.5.5.1 oxydation électrochimique direct .....	22
II.5.5.2 oxydation électrochimique indirect.....	23
<b>II.6 procédé Fenton (Fe<sup>2+</sup>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>23</b>
<b>II.6.1 Mécanisme réactionnel d'élimination de l'effluent .....</b>	<b>24</b>
<b>II.6.2 Les paramètres influencent l'efficacité de procédé .....</b>	<b>25</b>
II.6.2.1 Effet de pH du milieu .....	25
II.6.2.2 Effet de concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	25
II.6.2.3 Effet de la température.....	25
II.6.2.4 Effet de concentration de polluant .....	26
<b>II.7 procédés photo Fenton.....</b>	<b>26</b>
<b>II.8 Avantages et Inconvénients de procédé Fenton .....</b>	<b>28</b>
<b>II.9 Conclusion .....</b>	<b>28</b>
<b>Partie 2 : Etude expérimentales</b>	
<b>Chapitre III : Matières et méthodes</b>	
<b>III.1 Introduction.....</b>	<b>29</b>
<b>III.2 produit chimique et préparation des solutions.....</b>	<b>29</b>
<b>III.3 Matériels utilisés.....</b>	<b>30</b>

## SOMMAIRE

---

III.3.1 Le dispositif expérimentale.....	30
<b>III.4 Les électrodes utilise .....</b>	<b>31</b>
<b>III.5 Détermination du logeur d'onde maximale .....</b>	<b>31</b>
<b>III.6 Méthodes d'analyse .....</b>	<b>32</b>
<b>III.8 Description des essais d'oxydation de diclofénac.....</b>	<b>32</b>
<b>III.9 Conclusion .....</b>	<b>33</b>
<b>Chapitre IV : Résultats et discussions</b>	
<b>IV.1 Introduction.....</b>	<b>34</b>
<b>IV.2 Description visuelle de procédés.....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3 Elimination de diclofénac par procédés d'oxydation avances photo- électro-Fenton.....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3.1 Comparaison entre les procédés .....</b>	<b>34</b>
<b>IV.3.2 Effet de l'intensité de courant .....</b>	<b>35</b>
<b>IV.3.3 Effet de la teneur en peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) .....</b>	<b>36</b>
<b>IV.3.4 Effet du PH initiales .....</b>	<b>37</b>
<b>IV.3.5 Effet de la concentration initiale de diclofénac sodique .....</b>	<b>38</b>
<b>IV.5 Conclusion .....</b>	<b>40</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

### **I.1. Introduction :**

Depuis les années 1980, de nombreuses molécules pharmaceutiques ont été détectées dans l'environnement, leur présence dans les effluents et les boues de stations d'épuration urbaines, le milieu aquatique et les sols, entraînent des risques majeurs pour la vie aquatique et la santé humaine. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976 [5].

Les substances pharmaceutiques sont des molécules utilisées dans le but d'induire un effet biologique favorable à la santé dans l'organisme animal ou humain. Elles possèdent des propriétés curatives, préventives ou administrées en vue d'établir un diagnostic [5]. Elles peuvent être considérées comme des polluants émergents compte tenu du récent intérêt dont elles font l'objet, et sont souvent classées dans une catégorie que l'on qualifie de (micropolluants) car les concentrations retrouvées dans les milieux aquatiques sont de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre [5].

Persistants du fait de leur rejet continu dans l'environnement et, parfois de leurs propriétés intrinsèques [6].

Un membre de ce groupe est le diclofénac, un des médicaments les plus détectés dans les environnements aquatiques du monde entier. Le diclofénac est souvent reconnu comme le médicament le plus populaire pour la douleur est également l'AINS le plus utilisé, avec une part de marché proche de celle des trois médicaments les plus populaires suivants (ibuprofène, acide méfénamique, naproxène). Un nombre croissant de publications confirme que le rejet de diclofénac dans l'environnement a un impact sur la faune, les écosystèmes et la santé humaine, il semble être le composé ayant la plus haute toxicité aiguë [6].

### **I.2. Généralité :**

Le diclofénac est une substance active anti-inflammatoire de la famille des non-stéroïdiens (AINS). Les caractéristiques générales de cette substance et de ses principaux dérivés sont présentées dans le Tableau 1 ci-dessous (Commission Européenne, 2009 et chemicalBook2). A noter que les anti-inflammatoires non stéroïdiens sont des médicaments aux propriétés analgésiques, antipyrétiques (pour combattre la fièvre) et anti-inflammatoires [6].

Le diclofénac a d'abord été synthétisé par Alfred Sallmann et Rudolf Pfister et breveté en 1965 [6]. Il a été introduit sous le nom de Voltaren par Ciba-Geigy une entreprise pharmaceutique suisse (aujourd'hui fusionnée à Novartis) en 1973, aujourd'hui par Glaxo Smith Kline [6].

Il a été approuvé pour la première fois par la FDA (Food and Drug Administration) en juillet 1988 sous le nom commercial de Voltaren, commercialisé par Novartis [6].

Le diclofénac est fréquemment détecté dans les milieux aquatiques à des teneurs diverses. Il semble relativement plus stable au cours du traitement des eaux usées [5].

Au cours de ce chapitre, nous fournirons des informations générales sur le diclofénac, sa présence dans l'environnement, les sources de pollution qui en sont la cause, ainsi que ses effets nocifs sur la santé et l'environnement.

### I.3. Définition du diclofénac sodique :

Le diclofénac sodique est un médicament anti-inflammatoire non stéroïde (AINS) doté de propriétés analgésique et anti-inflammatoires [7]. Il existe sous forme de comprimés, granules, suppositoires, collyres, gels et emplâtres. Il est contenu dans plusieurs spécialités dont le Voltarene, l'Artotec, le Xenid, le Flector et le Voldal [7].

Le diclofénac est recommandé dans les pathologies inflammatoires chroniques telles que la polyarthrite chronique et l'arthrose, ainsi que dans le traitement des douleurs aiguës musculo-squelettiques. Il est souvent prescrit dans le traitement des maladies rhumatismales et utilisé comme analgésique. Il est constaté qu'il soulage la douleur, diminue l'enflure et la sensibilité, et augmente la mobilité [8].

### I.4. Propriétés physico-chimiques de diclofénac sodique :

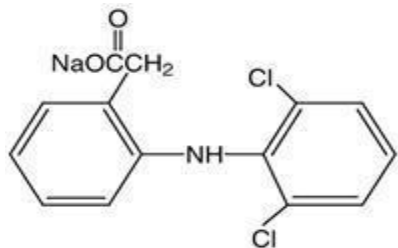
Dénomination chimique	Sel mono sodique de l'acide 2-[(2,6-dichlorophényl)amino] benzène acétique [1].
Formule brute	$C_{12}H_{10}NNaO_2$ [1]
Structure [5]	
Aspect	Poudre cristalline Blanche ou faiblement jaunâtre Faiblement hygroscopique
La solubilité	Peu soluble dans l'eau (2.37mg/l) à T=25°C. Peu soluble dans l'acétone. Très soluble dans l'alcool. Non soluble dans l'éther.
Pka	4.2 [5].
Masse molaire	M=318.13 (g/mol) [4].
Coefficient de partage	Log Kow=0.70 [4].
Point de fusion	284.0 C° [6].
Longueur d'onde	276 nm [6].

Tableau I.1 : les propriétés physico-chimiques du diclofénac sodique

### I.5. Effet indésirable de diclofénac :

Ils sont essentiellement digestifs et sont communs aux autres anti-inflammatoires non stéroïdiens. La prise de diclofénac augmente le risque de survenue de maladies cardiovasculaires et d'insuffisance rénale. Ainsi, le risque d'incident cardiovasculaire de personnes qui commencent leur traitement à base de diclofénac augmente de 50 % par rapport à ceux qui ne prennent rien. Antécédents d'allergie ou d'asthme déclenchés par la prise de diclofénac ou de substances d'activité proche [10].

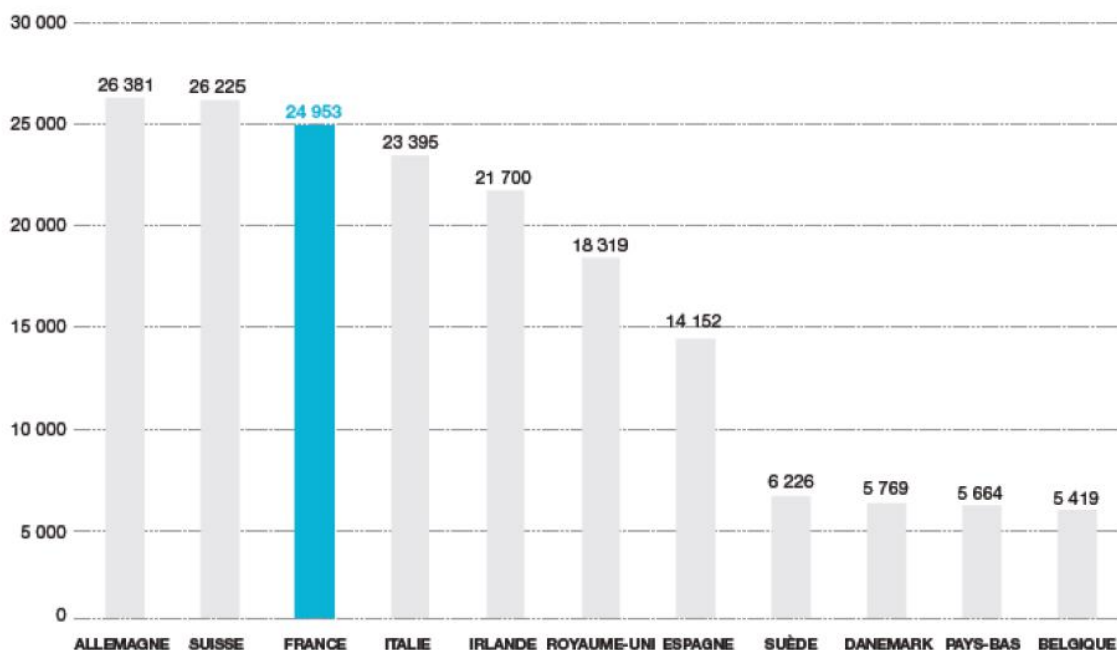
### I.5. Rejet du diclofénac dans l'environnement :

Il existe différents voies de rejet des médicaments dans l'environnement (Dulio et Morin, 2009 ; Académie de Pharmacie, 2008) :

- Les rejets lors des procédés industriels de fabrication des substances (source Mineure) ;
- Les rejets directs des médicaments non utilisés via les déchets ménagers ou via les Réseaux d'assainissement (source non négligeable) ;
- Les rejets par excrétion suite à l'utilisation par le patient (source principale de contamination) . [11].

### I.6. Consommation mondiale et algérienne de diclofénac :

Selon l'académie Nationale de Pharmacie, Le paracetamol, le diclofenac et la carbamazepine sont parmi les composés pharmaceutiques les plus utilisés dans les pays industrialisés dont les Etats Unis, le Japon, l'Allemagne et la France sont les quarts premiers consommateurs des médicaments [8].



**Figure I.1.** Production pharmaceutique en Europe : principaux pays producteurs européens en 2009 (en millions d'euros) (LEEM, 2011b).

En Algérie, il existe sous les noms suivants : Biofenac, Clofenal, Diclofenal,

Voltarène, Votrex, Voltum

La consommation algérienne annuelle en médicaments est estimée à 420 millions de boîtes sur un total de 730 millions de boîtes produites. L'Algérien consomme annuellement près de 80 Dollars de médicaments, tandis que, la moyenne mondiale est de 127 Dollars, a fait savoir le président de l'UNOP.

Les raisons de la pénurie des médicaments sont dues, selon ses explications, aux restrictions des importations décidées par le Gouvernement depuis 2014 suite à la baisse des recettes financières, l'explosion démographique en Algérie avec près d'un million de naissances par an, et l'augmentation de l'espérance de vie chez les algériens. Il a indiqué que, l'industrie pharmaceutique algérienne qui date d'une quinzaine d'année, dispose de 90 usines qui forment leurs main d'œuvres et non pas l'université (Algérie écho).

Une enquête menée par l'INPS en 2007 a indiqué que l'hypertension artérielle vient en tête des pathologies chroniques les plus fréquentes pour les Algériens avec un taux de 24.58% suivi du diabète qui constitue un problème de santé publique dans les pays en voie de développement de par sa fréquence et ses complications socio-sanitaire et économiques représentant (12.33%), puis l'asthme (9%) et les rhumatismes (8.15%), troubles du métabolisme et les rhinites allergiques. Devant une production nationale limitée, l'importation des médicaments constitue la meilleure solution afin de couvrir la consommation algérienne en médicaments avec 70% du marché algériens en médicaments [12].

**I.7. Source de contamination de l'environnement :**

Les résidus de médicaments dans l'environnement ont pour origine les effluents des hôpitaux, les eaux usées domestiques, les rejets des industries pharmaceutiques ainsi que les résidus vétérinaires. Les résidus médicamenteux humains sont traités dans la station d'épuration avant de rejoindre le milieu aquatique. Avec le développement des techniques analytiques, la quantification de ces substances est réalisable dans les divers compartiments environnementaux tels que les eaux usées urbaines, les boues des stations d'épuration, les effluents d'élevage, les sols amendés par ces produits, les eaux de surface, les eaux souterraines, les eaux potables et les eaux estuariennes et côtières (figure2) [10].

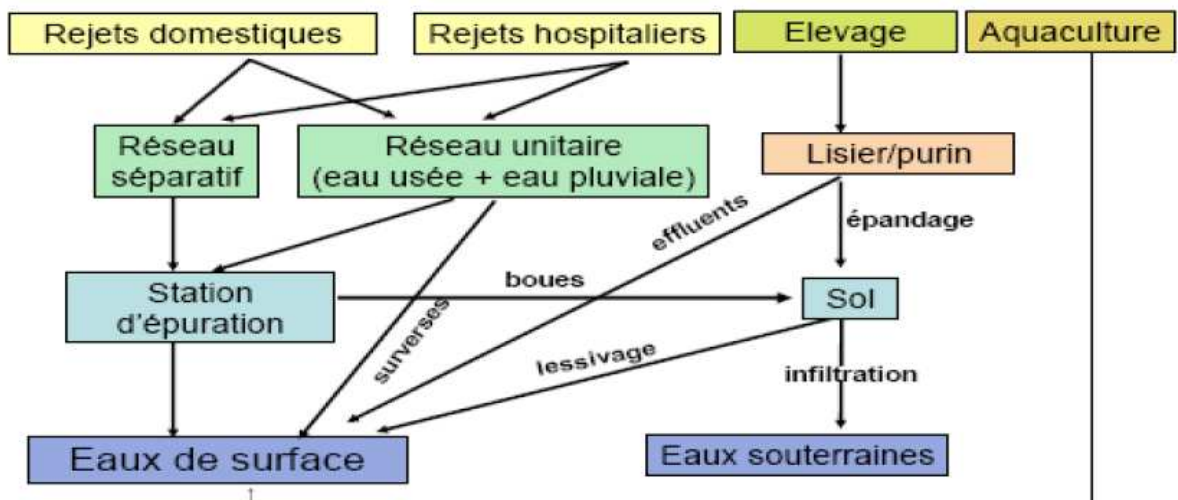


Figure I.2 - Les différentes sources de contamination par les Médicaments (Collette-Bregand et al. 2009).



### **I.8. Elimination de diclofénac :**

Les trois principaux processus d'élimination des substances actives dans l'environnement sont généralement l'adsorption, la biodégradation et la photo dégradation (Meisel et al., 2009). La dégradation d'un médicament est caractérisée par sa demi-vie ( $t_{1/2}$ ), c'est à dire, le temps nécessaire pour que la transformation du médicament se produise de 50%. Quand la dégradation est incomplète, les résidus de médicaments peuvent se transformer dans des produits de transformation intermédiaires (Heidler et Halden 2008 ; cités par Casellas et al., 2010). Le diclofénac est réputé non persistant dans le milieu aquatique, avec une demi-vie moyenne de moins d'un jour et facilement photodégradable ( $t_{1/2} = 4$  h) (Buser et al., 1998 et Ayscough et al., 2000; cités par Ashton et al., 2004). D'autres auteurs parlent d'une demie-vie de 8 jours (Tixier et al., 2003; cités par Garric et Ferrari, 2005) ou 5 jours (Andreozzi et al., 2003). Buser et al. (1998) corroborent une haute dégradation photolytique dans un lac en Suisse (Buser et al., 1998b; cités par Heberer, 2002). Dans tous les cas, la lumière solaire a induit une photodégradation significative du diclofénac. La photodégradation dépend de l'irradiation, mais aussi d'autres paramètres comme les conditions d'eutrophie, la quantité de matières en suspension ou la profondeur du cours d'eau (Heberer, 2002).

#### **I.8.1. Elimination du diclofénac par les stations d'épurations :**

Le diclofénac est plus faiblement éliminé dans les STEP que d'autres AINS, avec des taux d'élimination variables, à savoir entre 17% et 70% [19].

Heberer (2002) obtient un taux d'élimination de seulement 17%, en démontrant une haute persistance du diclofénac après la STEP [14]. D'autres auteurs rapportent un même taux d'élimination en STEP [14], à l'exception de Ternes (1998a) qui arrive à 69% d'élimination [14]. Comme le diclofénac peut être dégradé de manière importante par la lumière Solaire, il est possible que ces différences aient comme origine une photo dégradation plus ou moins favorisée [13].

#### **I.8.2. Elimination du diclofénac par les traitements de potabilisation**

- **Filtration par sable**

L'efficacité de ce traitement se situe autour de 0,1 à 20% pour le diclofénac. Selon un essais en laboratoire, l'élimination du diclofénac par filtration avec sable sous conditions aérobies naturelles et anoxiques dans le traitement des eaux destinées à la consommation s'est avérée non significative [10]. Nous en déduisons que l'élimination du diclofénac par filtre de sable se produit notamment par biodégradation (en conditions d'aérobiose) plutôt que par adsorption.

- **Charbon actif**

L'efficacité de ce procédé pour le diclofénac est assez conséquent, avec plus de 80% d'élimination par charbon actif en poudre (CAP) et jusqu'à 99,7% par charbon actif en grains (CAG) [13].

- **Traitements membranaires (osmose inverse et nano filtration)**

Ce procédé permet une élimination efficace du diclofénac et d'autres résidus de médicaments [14]. Toutefois, l'efficacité relative dépendra de la membrane utilisée [16].

Un désavantage de cette technique est qu'elle utilise une très grande quantité d'énergie [17], à cause de la grande pression à appliquer. De plus, elle élimine des sels minéraux de l'eau et par conséquent, l'eau nécessite une reminéralisation postérieure (AnP, 2008).

- **Ozonation**

Le diclofénac est efficacement éliminé par ozonation, avec des concentrations d'ozone supérieures à 0,5 mg d'O<sub>3</sub>/l [11]. Le taux d'élimination du diclofénac par ozonation peut atteindre 90% (Ternes et al., 2002). Le couplage ozone/peroxyde d'hydrogène comporte une meilleure efficacité d'élimination du diclofénac [11]. L'oxydation du diclofénac par traitement par ozonation peut induire la formation de sous produits d'ozonation.

Des études plus approfondies concernant la formation de métabolites toxiques seraient nécessaires [18]. En effet, pour certaines molécules, les traitements d'oxydation comme la désinfection par ozone, mais aussi par chlore ou dioxyde de chlore peuvent induire la formation de produits de transformation bioréactifs. Selon la réactivité du résidu de médicament, les doses et le temps de contact, les nouvelles molécules formées (ozonides, organochlorés... ) vont être plus ou moins importantes [16].

- **Les rayonnements UV**

Les rayonnements UV sont parfois utilisés pour la désinfection des eaux [16]. Les risques de formation des produits de transformation induits par des réactions secondaires sont très faibles voire nuls. Les composés plus photosensibles vont se dégrader plus facilement [16]. L'efficacité de ce traitement pour le diclofénac peut atteindre 59,4% [15].

## I.9. Méthodes de traitement du diclofénac :

- **Minéralisation accélérée du médicament Diclofenac via des réactions au Fenton dans un photo réacteur concentrique :**

la minéralisation complète des solutions concentrées de diclofenac (2-[(2,6-dichlorophényle) amino]benzène-acide acétique) sel de sodium  $C_{14}H_{10}Cl_2NO_2Na$  a été effectuée dans un photo réacteur concentrique à immersion cylindrique en mode discontinu. L'irradiation au moyen d'une lampe émettant une lumière à 254 nm (400 W) a permis d'obtenir une minéralisation totale des solutions de diclofenac en moins d'une heure. La minéralisation a été effectuée par traitement photo-assisté Fenton. Une détermination des paramètres de la solution a été effectuée afin d'optimiser le temps de prétraitement du Diclofenac, Le type et l'intensité de la source lumineuse, l'effet des concentrations d'ions Fe et de l'oxydant ajouté dans la solution et le taux de recirculation du réacteur. La disparition du diclofenac a été surveillée par chromatographie haute pression liquide (HPLC). Parallèlement, les intermédiaires aromatiques et aliphatiques ont également été surveillés sous irradiation lumineuse basse énergie (36W) à 366 nm afin de pouvoir détecter les intermédiaires par HPLC dans l'échelle de temps minutes [20].

La diminution de la demande chimique en oxygène a été suivie pendant la dégradation du diclofenac. L'énergie d'activation pour la minéralisation de Diclofenac a été déterminée à 4,02 Kcal /mol.

- **Adsorption de diclofenac à partir d'une solution aqueuse utilisant du carbone activé à base de tubercules de *Cyclamen persicum* (CTAC) :**

L'étude de Jodeh et Abdelwahab [17], vise à utiliser les tissus des tubercules de *Cyclamen persicum* pour préparer le carbone activé (CTAC) par différentes méthodes, puis à mettre en place une étude thermodynamique de l'adsorption pharmaceutique du diclofenac sodique (DCF) de la solution aqueuse sur ce carbone activé. Le pourcentage optimal

D'élimination du DCF était de 72 % lorsque la dose de CTAC était de 0,25 g et la concentration de DCF de 72 % lorsque la dose de CTAC était de 0,25 g et la concentration de DCF de 50 mg/l. Le pourcentage d'élimination du DCF augmente lorsque la concentration de DCF augmente le pourcentage maximal d'élimination atteignant 81 % lorsque la concentration de DCF était de 70 mg/l et de 0,7 g CTAC et le pH variant de 6 à 2. Le modèle de Freundlich décrit l'isotherme d'adsorption efficace du DCF sur le CTAC avec n égale à

1.398 dont la valeur indique une adsorption favorable. Cette constatation valide l'hypothèse d'un processus d'adsorption physique multicouche du DCF. Les résultats ont montré que le DCF était physiquement adsorbé sur le CTAC, comme le confirment les valeurs de DH mineur de plus de 40 KJ/mol. Comme le DG avait une charge négative, le processus d'adsorption est exothermique et le processus d'adsorption du DCF sur le CTAC est spontané, selon la température.

#### **I.10. Comparaison des différents processus de dégradation avancés pour l'élimination des composés pharmaceutiques diclofenac et carbamazépine des solutions liquides :**

Pour Cafodaglio et Bojanowska-Czajka. [20], la carbamazépine et le diclofenac sont deux exemples de médicaments dont la prolifération géographique et environnementale est très répandue et qui sont peu éliminés par les procédés traditionnels de traitement des eaux usées. Des procédés d'oxydation avancés (POAs) ont été proposés comme méthodes alternatives pour éliminer ces composés en solution. Les POA reposent sur une vaste

gamme de technologies puissantes, notamment le rayonnement ultraviolet, l'ozone, le peroxyde d'hydrogène, le procédé Fenton, l'oxydation catalytique par voie humide du peroxyde, la photocatalyse hétérogène, l'oxydation électrochimique et leurs combinaisons, sonolyse et micro-ondes applicables à l'eau et aux eaux usées. De plus, les procédés reposent sur la production de radicaux oxydants ( $\text{OH}\cdot$  et autres) en solution pour décomposer les polluants actuels. Les procédés basés sur la radiolyse de l'eau, qui sont une alternative à la première, impliquent l'utilisation d'énergie concentrée (faisceaux d'électrons accélérés ou  $\gamma$ -rayons) pour diviser les molécules d'eau, produisant des oxydants forts et des réducteurs (radicaux) en même temps. Dans leur travail, la dégradation de la carbamazépine et du diclofénac au moyen de tous ces processus a été discutée et comparée, les questions liées à l'énergie et à la production de sous-produits ont été également abordées.

### **I.11. Toxicité du diclofénac :**

#### **I.11.1. Toxicité du diclofénac comme polluant:**

Suite à son importante utilisation, le diclofénac est considéré comme l'un des résidus pharmaceutiques les plus détectés dans les effluents des stations d'épuration, les estuaires, les rivières, les eaux de surface, les eaux souterraines et même l'eau potable à des concentrations plus faibles, tels que les nano grammes par litre à micro grammes par litre [6]. De ce fait, il peut exister des risques pour l'environnement associés à l'utilisation, le stockage et le rejet de ce médicament que ce soit par les industries pharmaceutiques ou par les consommateurs [6].

Le diclofénac a été confirmé comme un polluant persistant en raison de sa faible biodégradabilité, il peut se transformer en métabolites et augmente la présence des polluants organiques chlorés hautement toxiques et peuvent difficilement être éliminées par des procédés de traitement des eaux usées par conversion. Même un mélange de diclofénac avec d'autres produits pharmaceutiques peut augmenter l'effet de la toxicité dans un environnement aquatique [6].

Plusieurs études ont révélé que la présence de diclofénac dans les milieux aquatiques peut entraîner l'empoisonnement et le déclin des populations de poissons, de créatures aquatiques et des oiseaux. Il peut également influencer les fonctions biochimiques des poissons et conduire aux lésions tissulaires [6]. Eawag a montré qu'une fois dans les cours d'eau, des petits crustacés transforment le diclofénac en un ester méthylé, un

métabolite qui présente une toxicité aiguë plus élevée que la substance mère [6].

Le diclofénac est extrêmement toxique pour les vautours, Son utilisation sur le bétail a anéanti a menacé les populations de vautours en Inde, au Pakistan et au Népal, car les vautours consomment les carcasses de bétail [6], et son ingestion même à de très faibles concentrations, entraîne une insuffisance rénale aiguë suivie de la mort [6].

L'effet néfaste potentiel du diclofénac dans l'environnement aquatique a été révélé par de nombreuses études qui sont restées, cependant, à l'échelle du laboratoire.

### **I.12. CONCLUSION :**

Le diclofénac est considéré comme l'un des anti-inflammatoire non stéroïdien le plus consommé au niveau mondial, il est également détecté dans tous les compartiments du milieu aquatique. La toxicité de ce médicament pour les poissons, les vautours et les phytoplanctons a été mise en évidence via des multiples recherches. La nécessité de l'élimination du diclofénac du milieu aqueux s'avère indispensable afin de protéger l'écosystème et préserver la santé publique.

Ce chapitre porte les propriétés physico-chimiques, utilisations, source de contamination de l'environnement et toxicité. Pour la suite de nos travaux, il sera question d'éliminer ce produit pharmaceutique photodégradation, en utilisant le procédé d'oxydation avancée photo electro-Fenton.

## II.1 Introduction

L'oxydation chimique devient nécessaire lorsque la solution à traiter contient des polluants non biodégradables réfractaires aux traitements conventionnels de dépollution.

L'oxydation peut être réalisée par des procédés traditionnels (oxydation chimique, catalytique ou électrochimique) utilisant un oxydant tel que ( $\text{Cl}_2$ ,  $\text{ClO}_2$  ou  $\text{O}_3$ ), ou par des procédés d'oxydation avancés (POA) utilisant une espèce hautement oxydante telle que le radical hydroxyle.

Les POA sont capables d'éliminer complètement les polluants par une minéralisation totale. Il existe de nombreux POA qui utilisent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. [2]

Ces procédés sont présentement en pleine expansion dans le domaine des technologies environnementales, ceci afin d'améliorer les systèmes existants de traitement des eaux usées municipales et industrielles, ou à remplacer les technologies conventionnelles peu efficaces pour l'enlèvement de contaminants organiques réfractaires, inorganiques et microbiens. [6]

## II.2 Définition et principe de base de POA

Les POA sont des méthodes de traitement qui font appel au traitement efficace d'espèces oxydantes hautement réactives à température et pression ambiantes. La création de POA pour le traitement de l'eau contaminée par des matières organiques est une tentative de tirer parti de la non-sélectivité et de l'accélération de la réaction de l' $\text{OH}\cdot$ . Ces méthodes sont souvent utilisées pour traiter les eaux usées avec de fortes concentrations de contaminants non biodégradables et / ou toxiques.

Puisqu'il remplit un certain nombre de conditions, y compris la non-sélectivité, le radical hydroxyle présente de nombreux avantages par rapport à d'autres oxydants forts qui peuvent être utilisés pour réguler la contamination de l'eau. En réalité, tous les POAs sont axés sur le développement et l'utilisation in situ d'un oxydant très fort, le radical hydroxyle ( $\text{HO}\cdot$ ), qui peut être obtenu par quatre procédés différents. [2]:

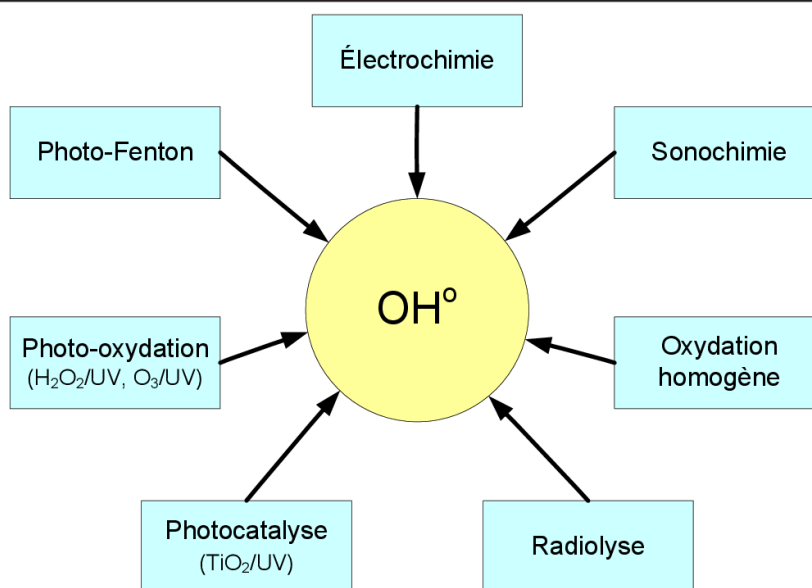
- POA basés sur la photolyse (UV, UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ ),
- POA basés sur l'ozonation ( $\text{O}_3$ ,  $\text{O}_3/\text{UV}$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ),
- POA basés sur la réaction de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ,  $\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ , électro Fenton),

- POA basés sur l'utilisation de semi-conducteurs (TiO<sub>2</sub>/UV). [2]  
Ces POA peuvent être classés selon la phase de réaction (homogène ou hétérogène) ou selon les méthodes employées pour produire des radicaux OH° (produit chimique, électrochimique, sono chimique ou photochimique). [3]

Les POA sont fondés sur le même principe de base qui est : générer les espèces radicalaires très oxydantes pour dégrader les polluants organiques [4], elles sont caractérisées par la production des radicaux HO•.

**Tableau II.1** : présente quelques avantages et inconvénients des procédés d'oxydation Avancées. [5]

Avantages	Inconvénients
Minéralisation complète des polluants Dans des nombreux cas consommer moins d'énergie Production catalytique de l'entité oxydante (OH°) Pas de pollution secondaire Posséder un fort pouvoir oxydant avec des taux de réaction rapides	Tout les processus ne peuvent pas être adaptés aux besoins industriels Problèmes économique Dans certains cas, il faut contrôler la concentration en oxydant et la correction de pH La limitation est également liée aux changements de pH.



**Figure II. 1** : Principaux procédés d'oxydation avancés (POA) [6]

### II.3 L'utilisation des POA

Les POA sont utilisés :

- Pour oxyder des composés minéraux toxiques (oxydation des cyanures provenant des effluents de traitements de surface par exemple).
- Pour oxyder des composés toxiques ou inhibiteurs vis-à-vis des micro-organismes.
- En prétraitement avant un traitement biologique pour augmenter la biodégradabilité
- Ou pour minéraliser des polluants organiques dans le cas d'effluents à forte teneur en DCO (plusieurs centaines de g/L) [3]

### II.4 Les radicaux hydroxyles OH•

#### II.4.1 Descriptions et caractéristiques

Le radical hydroxyle (OH•) est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Contrairement aux ions, les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente, c'est-à-dire que les deux électrons mis en jeu lors de cette liaison sont également partagés, un électron pour chaque atome.

En effet, le radical hydroxyle (OH•) ( $E^\circ = 2,8 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) est un oxydant plus puissant que le peroxyde radical d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( $E^\circ = 1,77 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ) ou l'ozone  $\text{O}_3$  ( $E^\circ = 2,07 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Le tableau I-2 résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ\text{C}$ ). Dans le tableau on montre le potentiel d'oxydation de quelque oxydants utilisé en milieu aqueux.



**Tableau II.2 :** présente le Potentiel d'oxydation de quelque oxydants utilisé en milieu aqueux.

Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ ESH)
OH	2,80
$O_3$	2,07
$H_2O_2$	1,77
$HO_2$	1,70
$MnO_4^-$	1,67
$ClO_2$	1,50
$Cl_2$	1,36

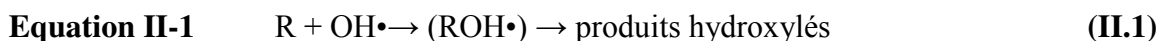
Le radical  $OH\bullet$  a attiré l'attention de la plupart de développeurs des technologies d'oxydation avancées, car ce radical est un oxydant extrêmement puissant, non sélectif et réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, notamment avec les alcènes et les composés aromatiques. [10]. La forte réactivité de ce radical implique une durée de vie et des concentrations instantanées très faible dans le milieu, leur constante cinétique d'ordre deux est généralement comprise entre  $10^7$  et  $10^{10} L.mol^{-1}$  en solution aqueuse [29]. Le radical hydroxyle peut réagit avec les différents composées organiques comme suit [6]:

- réagit plus rapidement avec les composés insaturés (éthyléniques et aromatiques) qu'avec Les composés aliphatiques.
- présente une assez faible réactivité avec les composés aliphatiques tels que les acides Organiques (carboxyliques), qui sont des sous-produits d'oxydation.
- réagit plus rapidement avec les composés organiques que l'ozone moléculaire.
- réagit plus rapidement avec les aromatiques porteurs de groupements activant ( $-OH$ ,  $-NH_2$ ) qu'avec ceux présentant des groupements désactivant ( $NO_2$ ,  $-COOH$ ).
- réagit plus vite avec les aromatiques monosubstitués que les poly substitués.

#### II.4 Réactivité des radicaux $OH\bullet$

Les réactions d'oxydation impliquant les radicaux hydroxyles en présence de substrats organiques (en milieu aqueux) sont principalement des réactions d'addition électrophile et des réactions d'abstraction d'hydrogène. Les équations (II.1) et (II.2) ont été proposées par Striolo (1992) pour décrire ces réactions d'addition et d'abstraction :

- 1<sup>er</sup> cas : addition du radical OH• sur le composé organique R



- 2<sup>ème</sup> cas : élimination d'un atome d'hydrogène



Les radicaux organiques sont générés dans les deux cas, qui peuvent alors réagir avec d'autres radicaux (réaction de terminaison) ou même un oxydant moléculaire en solution (réaction de propagation). La génération de radicaux hydroxyles se produit lorsque l'oxydant moléculaire est activé pour la première fois (réaction d'initiation).

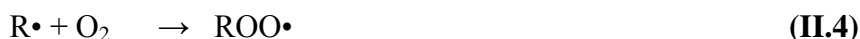
#### II.4.3 Mécanisme de dégradation :

Les radicaux hydroxyles sont très réactifs et ont une courte durée de vie. Ils sont souvent, bien que si, sélectifs. Il existe trois types de réactions sur les substances. [8]

❖ arrachement d'un atome d'hydrogène ;



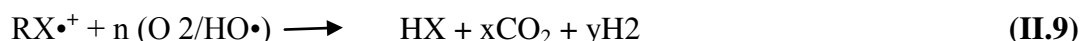
Le radical libre R • interagit alors avec l'oxygène moléculaire pour former le radical peroxyde ROO •, déclenchant une chaîne de réaction de dégradation oxydative qui conduit à la minéralisation complète du polluant. [8] :



❖ addition sur une double liaison éthylénique ou aromatique ;



❖ et transfert d'électron.



Ces réactions sont très rapides à cause de constantes de vitesse qui sont très élevées [9].

**Tableau II.3:** Mode d'action du radical HO• sur les composés organiques et minéraux (étapes initiales) [9].

Mode de réaction	Exemple	k (M <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
Arrachement d'un atome d'hydrogène	$RH + HO\bullet \longrightarrow R\bullet + H_2O$	$10^7 - 10^9$
Addition sur des liaisons non saturées	$\begin{array}{c} H & & H \\ & \backslash & / \\ & C = C \\ & / & \backslash \\ H & & H \end{array} + HO\bullet \longrightarrow OH-$ $CH_2=CH\bullet_3$	$10^9 - 10^{10}$
Transfert d'électron	$Fe^{2+} + HO\bullet \longrightarrow Fe^{3+} + HO^-$	$7.5 \cdot 10^9$
	$CO_3^{2-} + HO\bullet \longrightarrow HO^- + CO_3^{\bullet-}$	$3.8 \cdot 10^8$

## II.5 Les différents procédés d'oxydation avancée

Les classes des procédés d'oxydation avancées sont :

### II.5.1 L'ozonation simple (O<sub>3</sub>)

L'ozone est un oxydant puissant ( $E^\circ=2,07$  eV) qui se décompose rapidement en dioxygène et oxygène atomique (Eq. II.8) et doit être produit impérativement sur le site avant son utilisation, grâce à l'émission d'une décharge électrique sous haute tension sous un air sec. Sous une atmosphère humide, l'atome d'oxygène réagit avec l'eau pour former des radicaux hydroxyles (Eq. II.9), en phase aqueuse, par la suite, l'oxygène se recombine pour produire du peroxyde d'hydrogène (Eq. II.10). L'ozone dégrade les substances organiques dissoutes par attaque électrophile très sélective sur les liaisons insaturées des alcènes et composés aromatiques ou par réaction indirecte des radicaux libres. [10]



Les réactions directes par O<sub>3</sub> sont hautement sélectives et relativement lentes (de l'ordre de la minute) alors que les réactions radicalaires sont extrêmement rapides (quelques microsecondes) et non sélectives. Les sous-produits formés seront éventuellement différents selon qu'ils ont été produits par ozonation directe ou par oxydation radicalaire.

Ainsi, en raison du pouvoir oxydant très élevé des radicaux hydroxyles, une oxydation plus avancée est généralement observée par les mécanismes radicalaires. [3]

L'ozonation est largement utilisée pour désinfecter l'eau potable et son efficacité à l'oxydation des matières organiques est déjà bien établie. L'utilisation pratique de l'ozonation pour le traitement des eaux usées, cependant, est limitée par sa demande d'énergie élevée. Malgré son pouvoir oxydant élevé, une minéralisation complète par ozonation est très difficile [12]. De plus l'ozonation est limitée par la très faible solubilité de O<sub>3</sub> dans l'eau : environ 0,1 mM à 293 K et son transfert de masse est un facteur limitant [11]. Toutefois, la faible réactivité de l'ozone avec certains polluants organiques (composés saturés, composés chlorés, pesticides, etc....) a conduit au développement scientifique puis industriel (dans les années 80) de plusieurs procédés nouveaux à base d'ozonation pour améliorer le pouvoir oxydant de cette technique conduisant à la réduction du temps de réaction nécessaire et une diminution de ses coûts d'énergie. Ceux-ci ont généralement consisté à activer l'ozone, soit en augmentant le pH du milieu, soit en ajoutant du peroxyde d'hydrogène, ou encore en l'irradiant par UV. Dans les trois cas, le but recherché (et atteint) est la production de radicaux hydroxyle fortement oxydants et moins sélectifs. Plusieurs approches ont été prises

### II.5.2 La peroxonation (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/ O<sub>3</sub>) :

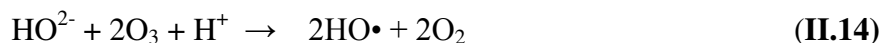
Pour améliorer l'oxydation à l'ozone, des études ont montré qu'il est possible de lui associer le peroxyde d'hydrogène. L'interaction entre ces deux réactifs permet de produire les radicaux hydroxyles comme suit :



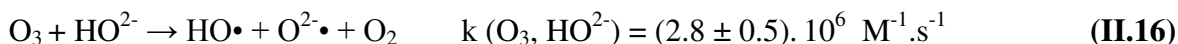
La combinaison du peroxyde d'hydrogène avec l'ozone permet d'accélérer la décomposition de l'ozone en espèces radicalaires, très réactives et peu sélectives et, ainsi, de favoriser la voie d'oxydation indirecte de l'ozone sur les composés organiques. [2]

Ce procédé reste limité à cause de la vitesse lente de la réaction en plus de la faible solubilité d'O<sub>3</sub> et la forte consommation énergétique

Le bilan de la réaction laisse donc apparaître une production théorique d'une mole de radical hydroxyle par mole d'ozone et par demi-mole de peroxyde d'hydrogène :



Pour des valeurs faibles de pH, la molécule de  $H_2O_2$  n'est pas dissociée et réagit lentement avec l'ozone. Quand le pH augmente, la concentration en anion  $HO^{2-}$  augmente dans le milieu. A partir d'un pH de 5, la vitesse de décomposition de l'ozone est nettement accélérée en présence de peroxyde d'hydrogène, comme le montrent les constantes de vitesse ci-dessous.



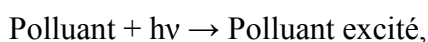
Même si ce procédé est plus efficace que l'ozonation grâce aux radicaux hydroxyles, son efficacité est limitée par la vitesse de réaction entre  $O_3$  et  $H_2O_2$ . Ce système est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation à savoir la faible solubilité de  $O_3$ , la forte consommation énergétique et dépend de nombreuses paramètres tels que le pH, la température, les réactions parasites consommant les  $HO\bullet$  et le type de polluant. En revanche, l'ozonation et la peroxydation présentent l'avantage par rapport aux procédés avec irradiation UV, de pouvoir fonctionner dans une eau à forte turbidité, car le système ne dépend pas de la transmittivité des rayonnements dans l'effluent [14].

### II.5.3 Les procédés photochimiques :

Les rayonnements ultraviolets sont de plus en plus utilisés dans le traitement des eaux, soit seuls (notamment en désinfection), soit combinés avec des oxydants chimiques, (principalement peroxyde d'hydrogène et ozone), des catalyseurs (principalement dioxyde de titane) ou les deux (principalement réactif de Fenton). Les rayonnements ultraviolets peuvent être subdivisés en UV-A (400-315 nm), UV-B (315-280 nm), UV-C (280-200 nm) et UV vacuum (200-100 nm). A partir d'une longueur d'onde inférieure à 380 nm (dans la zone UV-A), le rayonnement UV peut activer les réactions photo catalytiques (par exemple avec  $TiO_2$ ). Les UV-B et UV-C peuvent être utilisés dans le domaine de la désinfection de l'eau et de l'air.

#### a) Photolyse directe :

Les réactions photochimiques directes sont initiées par absorption de la lumière UV ou visible par le polluant étudié. On peut schématiser de la manière suivante les principales étapes du procédé : [3]



Polluant excité, → Photo produits

**b) Photolyse de l'ozone :**

Ce procédé est utilisé largement dans le traitement des eaux potables pour l'élimination des polluants organiques toxiques et réfractaires. Le procédé d'oxydation par O<sub>3</sub>/UV est plus complexe, parce que les radicaux HO • sont produits à travers différents chemins réactionnels.

La photolyse de l'ozone en solution aqueuse génère H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq.II.17) qui initialise sa décomposition en radicaux hydroxyles (Eq.II.18). Ainsi l'irradiation UV accroît la dégradation des polluants par formation des radicaux HO • (Eq.II.19). L'efficacité de ce procédé dépend de la quantité d'ozone utilisée et des longueurs d'onde d'irradiation appliquées [15].



Le coefficient d'absorption molaire  $\epsilon$  de O<sub>3</sub> égal à 3600 L<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> est largement supérieur à celui de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (18,6 L<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>) à 254 nm. Donc, la photolyse de l'ozone ne possède pas les mêmes limitations qu'offre la photolyse du peroxyde d'hydrogène lorsqu'on utilise une lampe UV à basse pression de mercure. Aux inconvénients de l'ozonation s'ajoute les limitations de l'irradiation, les types de polluants et la turbidité de la solution qui empêche les rayonnements de pénétrer dans la solution lorsque celle-ci est trop importante [16].

**c) Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Système UV / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

La photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> est plus avantageuse que l'ozonation et son application est moins complexe. C'est un processus photochimique indirect basé sur la photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par la lumière UV (UV ≤ 300 nm) pour donner des radicaux hydroxyles :



La production des radicaux hydroxyles permet d'initier des mécanismes radicalaires. Les principales réactions sont :



Cette méthode présente plusieurs avantages, tels que l'emploi de  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui est un oxydant bon marché, facile à utiliser, infiniment soluble dans l'eau et ne nécessite pas une séparation du milieu réactionnel puisque l'excès de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est transformé rapidement en composés non toxiques. Cependant, il présente plusieurs inconvénients liés à la valeur très faible du coefficient d'extinction de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en UV ainsi qu'au fait que ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique ( $98,6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ). Par ailleurs, la production des radicaux est affectée par les conditions du milieu telles que la température, le pH, la concentration en  $\text{H}_2\text{O}_2$  et la présence de consommateurs de radicaux [20].

#### II.5.4 Photo catalyse :

La photocatalyse, bien sûr c'est la présence des deux choses à la fois les photons (irradiation) et le catalyseur. Elle peut être homogène ou hétérogène, c'est selon l'état des entités présentes et leurs formes c'est-à-dire, si on parle d'un agent oxydant de peroxyde d'hydrogène avec le catalyseur du fer ferreux, on voudra dire qu'il s'agit d'un traitement d'une solution homogène monophasique où la récupération de cette substance activant est impossible par contre dans le deuxième type la régénération du semi-conducteur est faisable en fin du travail. [3]

- *Homogène*

Le système d'oxydation radicalaire le plus connu est le réactif de Fenton. Le traitement chimique par réactif de Fenton est une technique qui consiste à initier des réactions de décomposition du peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  par des sels métalliques (en particulier des métaux de transition) en vue de générer des espèces radicalaires ( $\text{OH}\bullet$ ,  $\text{HO}_2\bullet$ , etc.) très réactives [24].

- *Hétérogène ( $\text{TiO}_2$ ):*

L'oxydation des polluants par la photocatalyse hétérogène a été l'objet de nombreuses études depuis quelques années. Une large revue bibliographique est d'ailleurs parue concernant les applications des semi-conducteurs en photocatalyse

La photocatalyse hétérogène est une technologie basée sur l'irradiation d'un catalyseur, en général un semi-conducteur, qui peut être photo-excité pour former des sites électro-donneurs ou électro-accepteurs d'électrons et ainsi induire des réactions d'oxydoréduction. En effet, si les photons absorbés possèdent une énergie supérieure au gap d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction, des paires d'électron-trou se créent dans le semi-conducteur [22].

Parmi les photocatalyseurs les plus communément rencontrés  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  et  $\text{CdS}$  ; L'oxyde de titane  $\text{TiO}_2$  est le photocatalyseur le plus utilisé dans la dégradation des micros polluant organique.

Le  $\text{TiO}_2$  est un semi-conducteur qui absorbe de la lumière à  $\lambda < 385 \text{ nm}$ . Il a été démontré que ce dernier possède une grande stabilité, bonne performance et un prix intéressant [23].

## II.5.5 Procédés électrochimiques

L'électrochimie constituée excellent moyen pour produire des radicaux hydroxyles. Généralement on rencontre deux catégories de procédés : électrochimie directe et indirecte (électro-Fenton)

### II.5.5.1 Oxydation électrochimie directe

Un nombre important de travaux de recherches a été récemment publié concernant l'oxydation électrochimique des composés organiques toxiques et réfractaires dans l'eau. L'oxydation anodique est la méthode usuelle pour atteindre la minéralisation des contaminants (conversion en  $\text{CO}_2$  ; eau et ions inorganiques). Elle est basée sur la génération du radical hydroxyle absorbé  $\text{OH}\cdot$  sur la surface d'électrode par oxydation de l'eau sur une électrode grande surtension d'oxygène





La plupart des solutions aromatiques sont lentement dépolluées utilisant des anodes comme le Pt, PbO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> et IrO<sub>2</sub>; à cause de la production des acides carboxyliques qui sont difficilement oxydables.

### II.5.5.2 Oxydation électrochimie indirecte (électro-Fenton)

Durant ces dernières années plusieurs méthodes indirecte d'électro-oxydation destinée aux traitements des eaux polluées impliquant l'électro-génération de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ont été développées. Ces méthodes sont basées sur la production in situ de Fe<sup>2+</sup>

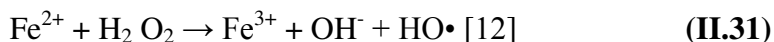


Le principal intérêt de ce procédé réside dans la génération catalytique des radicaux hydroxyles en utilisant comme seul réactif l'oxygène (air comprimé) dissous pour former du peroxyde d'hydrogène au niveau de la cathode



## II.6. Procédés Fenton (Fe<sup>2+</sup> / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Ce procédé a été découvert au siècle dernier par Henry John Horstman Fenton [Fenton, 1894] mais fait encore l'objet d'un grand nombre de recherches dans le domaine du traitement de l'eau [25]. C'est un procédé d'oxydation très simple produisant des radicaux hydroxyles à partir du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et d'ions de fer ferreux (Fe<sup>2+</sup>) selon l'équation (1) :



Le réactif de Fenton possède trois caractéristiques attractives pour le traitement des composés organiques :

- ❖ Les radicaux hydroxyles, produits selon l'équation (II.31), réagissent très rapidement.
- ❖ Les réactifs sont simples à manipuler et sans danger pour l'environnement.
- ❖ Les produits finaux (H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, ions minéraux et hydroxydes ferriques) n'introduisent pas de pollution supplémentaire.

Le procédé Fenton a été particulièrement efficace pour le traitement de colorants synthétiques comme l'atteste plusieurs chercheurs dans ce domaine.

Le système (  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ), connu sous le terme de réactif de Fenton a fait l'objet de très nombreux travaux tant au niveau du mécanisme réactionnel[24].qu'au niveau de ses applications dans le domaine de l'oxydation des polluants organiques en milieu aqueux.[26] A pH acide ( $\text{pH} < 3$  à  $4$ ), il est généralement admis que l'étape initiale du mécanisme d'oxydation des composés organiques en milieu aqueux par ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) est constitué par la réaction de Fenton :



Les radicaux hydroxyles libérés dans le milieu réactionnel par la réaction de Fenton peuvent réagir avec les composés organiques pour produire les radicaux organiques ( $\text{R}\cdot$  ou  $\text{ROO}\cdot$  en présence d'oxygène), Les radicaux organon peroxydes se décomposent pour générer des sous-produits plus oxygénés ; fragmentation des sous-produits par clivage des liaisons carbone-carbone, et des radicaux secondaires ( $\text{HO}_2\cdot/\text{O}_2\cdot$ ,  $\text{R}\cdot$ ,  $\text{RO}\cdot$ , etc.)

### II.6.1 Mécanisme réactionnel d'élimination des effluents

Généralement, le procédé Fenton est composé de quatre étapes principales : ajustement du pH, oxydation, neutralisation et coagulation, précipitation. Le défaut majeur du procédé Fenton conventionnel est qu'il nécessite, pour être efficace, une zone de pH allant de [2,0 à 4,0] avec une valeur optimale à  $\text{pH} = 2,8$  déterminée par Pignatello [13].

Au-delà des valeurs de pH comprises entre [3,0 et 4,0] le fer ( $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ ) est susceptible de précipiter et former des hydroxydes de fer, induisant ainsi une faible activité catalytique. Contrairement aux autres POA le procédé Fenton génère dans certains cas des résidus métalliques (hydroxyde de fer) qu'il faut éliminer, ce qui représente un coût supplémentaire. Dans l'optique d'y remédier, il est possible d'utiliser des ligands organiques permettant, par complexation, de limiter la perte de fer sous forme d'hydroxyde et de travailler à pH plus élevé tout en conservant l'activité catalytique du fer. Cependant, l'utilisation de ligand organiques implique d'autres inconvénients, car ceux-ci peuvent réagir avec les radicaux hydroxyles formés. De plus, le fer étant sous forme de complexe, il sera plus difficile de l'éliminer par précipitation. L'ajout de complexant générera évidemment un coût supplémentaire.

L'activation du peroxyde d'hydrogène par les ions ferreux est souvent utilisée pour la **dégradation** de certains composés organiques réfractaires.

## II.6.2 Les paramètres influencent l'efficacité de procédé

L'efficacité de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés dans plusieurs travaux scientifiques, dont les principaux sont : le pH, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, la concentration initiale des polluants et la température. [16]

### II.6.2.1 Effet du pH du milieu

Le pH du milieu constitue le paramètre le plus important du système Fenton et des procédés apparentés. La réaction de Fenton s'applique de façon optimale à un pH compris entre 2,5 et 4. En effet, en dessous du pH 2,5 trois mécanismes vont diminuer l'efficacité de la réaction :

- la formation de complexe ferreux,
- l'inhibition de la réaction entre Fe<sup>2+</sup> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>,
- l'accroissement à faible pH du rôle de piègeur de radicaux du peroxyde d'hydrogène.

D'autre part au-delà de pH 5, la formation de complexes ferriques peut également inhiber la réaction [2].

### II.6.2.2 Effet de la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

La concentration initiale de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> joue un rôle important dans le processus de Fenton. L'oxydation des colorants par le procédé Fenton est réalisée par l'action des HO<sup>•</sup> qui sont directement produits de la réaction entre le H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et les ions de Fe<sup>2+</sup>. Tout le fer ferreux est rapidement oxydé, en présence d'un excès de peroxyde d'hydrogène. En suite, la décomposition de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> peut être causée par le fer ferrique généré selon la réaction suivant :



Il contribue donc à un renouvellement partiel du fer ferreux dans le milieu. Cependant, cette réaction est plus lente que la réaction Fenton.

### II.6.2.3 Effet de la température

L'effet de la température sur la réaction de Fenton n'est pas significatif. à des valeurs de T qui dépassent les 60°C, la décomposition du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en oxygène et en eau est favorable, mais en général cette température est loin d'être atteinte lors de l'application de ce procédé [5].

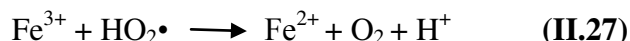
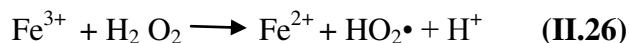
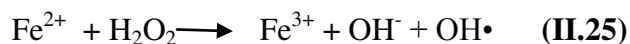
### II.6.2.4 Effet de la concentration du polluant

Généralement, une augmentation de la concentration initiale du polluant provoque une diminution du rendement de la dégradation, ça peut être dû à l'insuffisance du temps du traitement sinon à l'amélioration des conditions de travail selon la quantité de la matière à détruire.

## II.7 Procédé photo Fenton :

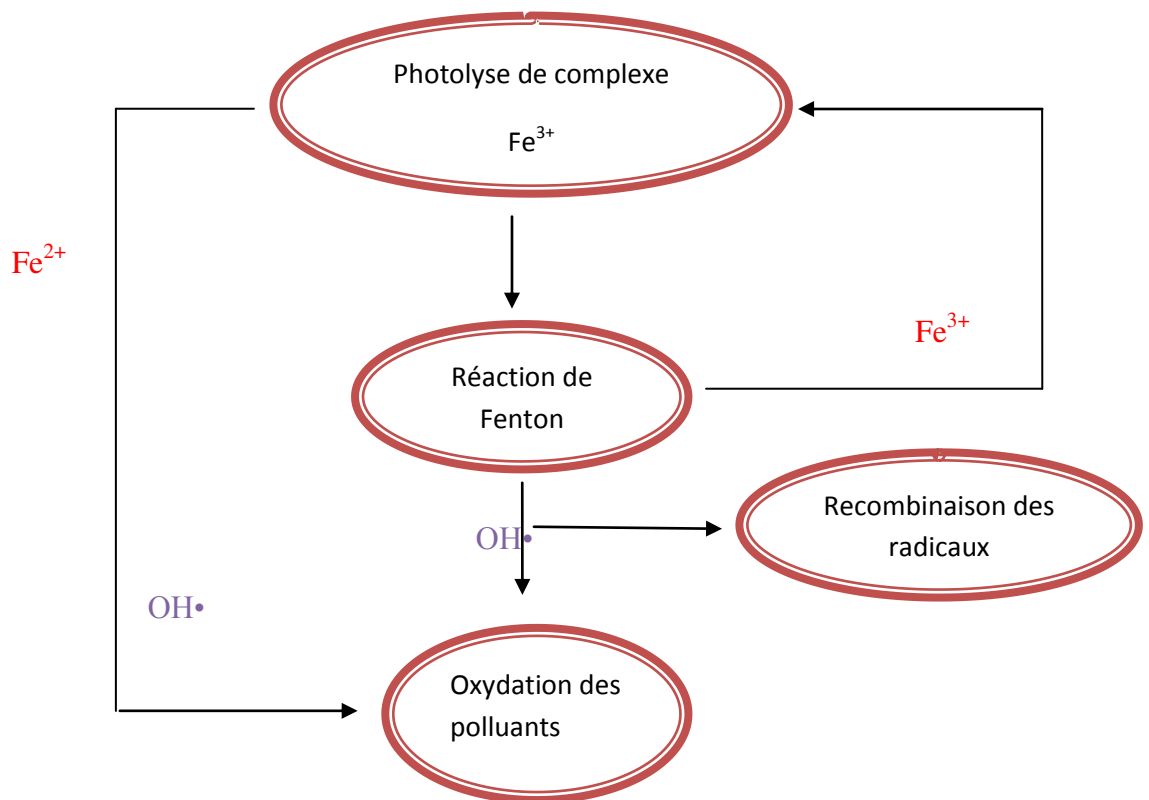
Le Photo-Fenton, extension du processus de Fenton, est préféré parmi les autres POA, car il atteint des rendements de réaction élevée avec des coûts de traitement faible, surtout en raison de la possibilité d'une utilisation plus efficace de la lumière solaire comme source de photons. Dans ce processus, les promoteurs de radicaux hydroxyle sont  $\text{Fe}^{2+}$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Équation ..., Fenton processus),

La génération des radicaux  $\text{OH}\cdot$  dans le procédé photo-Fenton est effectuée à travers deux mécanismes principaux, la réaction de Fenton (Équation II.25) et la photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Équation II.26), [20]



Comme l'illustre le Schéma II.1, cet effet s'explique principalement par

- la photo-réduction du  $\text{Fe(III)}$ ,
- l'existence de plusieurs voies réactionnelles conduisant à une production plus importante de radicaux. [1]



**Figure II.2** : Principe de photo Fenton [1]

Bien que l'oxydation photo-Fenton pour le traitement des eaux usées se soit avérée très efficace, son procédé est très coûteux. Une combinaison d'oxydation photo-Fenton comme traitement préliminaire, suivie d'une méthode biologique peu coûteuse, semble être une alternative de premier ordre. De même, la plupart des études d'oxydation de photo-Fenton se sont concentrées sur la combinaison de la lumière UV artificielle avec le procédé de Fenton, conduisant à un coût de fonctionnement plus élevé. La possibilité d'appliquer la lumière solaire naturelle à la place de la lumière ultraviolette artificielle dans le procédé de photo-Fenton ouvrirait une nouvelle voie pour le prétraitement des eaux usées industrielles. [22].

## II.8 Avantage et Inconvénient de procédé Fenton

**Tableau II.4** : Les avantages et les Inconvénients du procédé Fenton [3].

Avantages	Inconvénients
Oxydant puissant	Nécessite apport constant en $H_2 O_2$
Décoloration rapide de la solution	Regénération du catalyseur limitée
Minéralisation des effluents industriels organiques	l'usage de doses élevées de réactifs. la production de boues d'hydroxydes ferriques $Fe(OH)_3$ à $pH > 5$ .

## II.9 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de créer une synthèse bibliographique des méthodes de traitement de l'eau et des travaux publiés sur la dégradation des polluants organiques. Ces données bibliographiques soulignent l'importance de la décontamination de ces eaux usées.

Ce chapitre a cherché à démontrer que les radicaux hydroxyles ( $\bullet OH$ ) sont capables de dégrader la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant très élevé et de leur non sélectivité vis-à-vis des micropolluants organiques. Leur action sur les composés organiques se fait, soit par un arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation), soit par addition sur une double liaison éthylénique ou un cycle aromatique (hydroxylation), soit par un transfert électronique (oxydoréduction) [16].

### III.1. INTRODUCTION

Les procédés d'oxydation avancée sont destinés pour l'élimination d'une large gamme de polluants organiques dont la fiabilité des résultats obtenus est étroitement liée à la méthodologie expérimentale suivie. Cette dernière dépend de la technique de traitement choisie, de la précision des outils et des appareillages analytiques disponibles, de la qualité des produits chimiques utilisés ainsi que du comportement et de la vigilance du laborantin avant, en cours et après les essais expérimentaux effectués.

Le présent chapitre va exposer le protocole expérimental suivie pour l'abattement du diclofénac par l'oxydation avancé Fenton en milieu aqueux.

### III.2. PRODUITS CHIMIQUES ET PREPARATION DES SOLUTIONS

- **Le diclofénac :** La solution mère du diclofénac de concentration 1000mg /L a été préparée en mettant la poudre dans 1L d'eau distillée. la solution est employée pour la préparation des solutions filles pour le tracé de la courbe d'étalonnage, on a obtenu par la dilution successive jusqu'à la concentration désirée. Le suivi de l'évolution de la concentration du [DFC] au cours du temps est effectué par spectrophotométrie UV/Visible.
- **Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) :** L'oxydant utilisé au cours de notre étude est le peroxyde d'hydrogène sous forme liquide concentré avec un pourcentage volumique de 30%.
- **Solution de NaOH et  $H_2SO_4$  :** Ces deux solutions sont utilisées à 1 et 0,1 N pour ajuster le pH du milieu aqueux.

Les différents réactifs utilisés au cours de cette étude sont inscrits dans le tableau suivant :

**Tableau III.1 : produit chimique utilisée**

Produit	Formule chimique	Emploi
Diclofénac sodique	$C_{14}H_{10}Cl_2NNaO_2$	Polluant
Peroxyde de l'hydrogène	$H_2O_2$	Oxydant
Acide sulfurique	$H_2SO_4$	Ajustement de pH
Hydroxyde de sodium	Na OH	Ajustement de pH
Chlorure de sodium	NaCl	Electrolyte support

### III.3. Matériel utilisée

#### III.3.1. Le dispositif expérimental

Afin d'effectuer l'étude expérimentale de l'oxydation du diclofénac par la réaction Fenton, différents dispositifs ont été utilisés dont les principaux sont :

- Agitateur magnétique.
- Un générateur de courant continu.
- Un support.
- Un chronomètre.
- Une cathode en acier inoxydable.
- Une anode en fer.
- Un multimètre.
- Une lampe visible de 240 V





**Figure III.9** : Dispositif expérimental du procédé photo-électro-fenton.

#### **III.4. Les électrodes utilisées**

L'anode utilisée est en fer, source des  $\text{Fe}^{2+}$  après oxydation anodique selon le procédé EC  
Anode :  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$

La cathode en acier inoxydable est utilisée, en conséquence, nous avons choisi l'acier inoxydable en raison de son faible coût et de sa stabilité électrochimique sur une large phase de potentiel en présence d'une large gamme de produits chimique.

L'anode en fer est nettoyée avec du papier verre avant chaque manipulation pour éliminer la couche de passivation, suivie d'un rinçage à l'eau distillée.

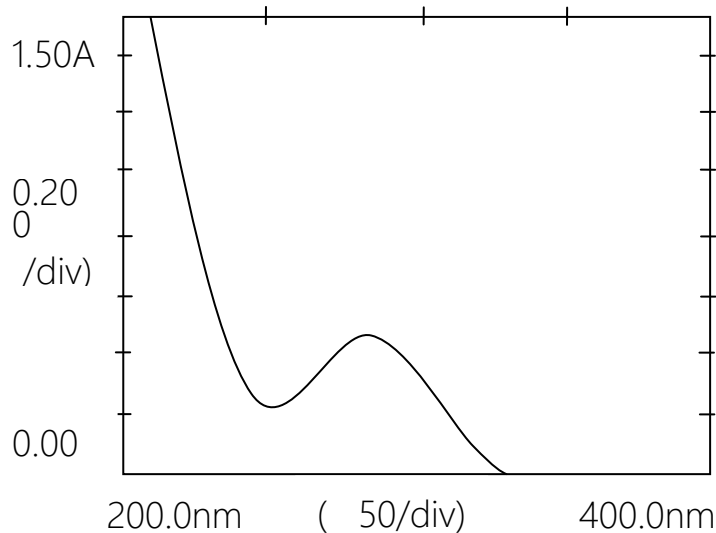
La cathode en acier est nettoyée avec l'eau de robinet ensuite l'eau distillée.

Les électrodes sont retirées du réacteur après chaque manipulation et nettoyées car des résidus peuvent se déposer à leur surface, le nettoyage est effectué à l'aide d'une solution d'acide sulfurique 1M, qui pourraient former une couche rugueuse sur la surface.

#### **III.5. Détermination de la longueur d'onde d'adsorption maximale**

Le spectre d'absorbance de diclofénac a été balayé entre 200 et 400 nm, afin de suivre sa Concentration. Le diclofénac présente un pic d'absorption à 275.5 nm. (**Figure III.7**)

Les différentes absorbances ont été déterminées en utilisant des solutions standard variant de 2.5 à 20mol /L à la longueur d'onde maximale de 275.5 nm. Ainsi, une courbe d'étalonnage a été tracée.



**Figure III.10** : spectre d'adsorption UV-VISIBLE de diclofénac

### III.6. Méthode d'analyse

#### A. Mesure de pH

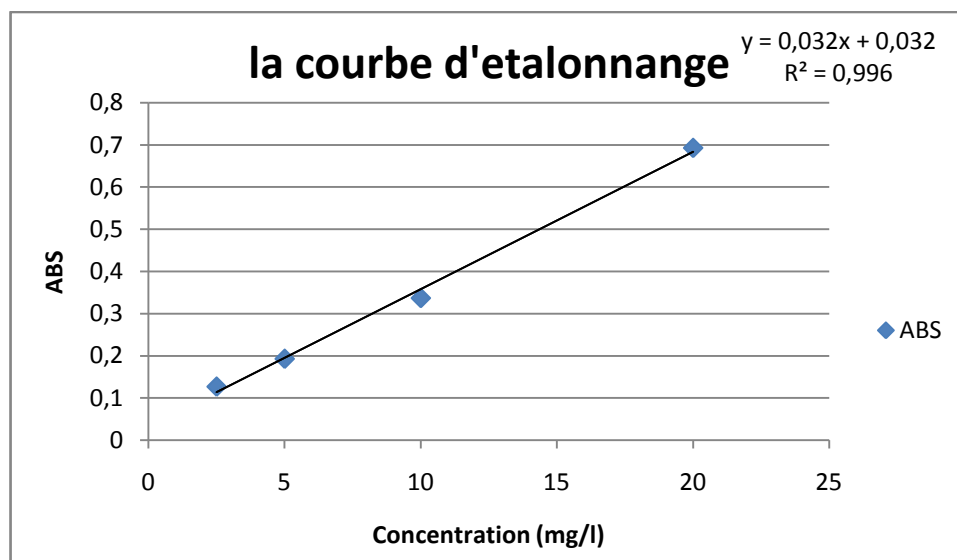
Le PH de la solution, lors des expériences, a été mesuré en utilisant un PH-mètre de type **HANNA instruments HI 2210**.

#### B. Dosage de diclofénac

La concentration de diclofénac est déterminée par la méthode UV/VISIBLE.

Une série de solution étalons sont préparées en pipetant des volumes de 0.0625, 0.125, 0.25 et 0.5 ml d'une solution mère de diclofénac (1000mg /L) dans des fioles de 25ml et compléter jusqu'à le traie de jauge.

Les résultats de courbe d'étalonnage :



**Figure III.11** : Courbe d'étalonnage de diclofénac sodique.

### III.7. Description des essais d'oxydation du diclofénac

Les essais d'oxydation avancée Fenton du diclofénac ont été effectués sur des solutions synthétiques d'eau distillée ajustées à un pH bien déterminé puis dopées en diclofénac à une teneur bien précise. L'ensemble est enrichi en fer ferreux et en peroxyde d'hydrogène respectivement et maintenu sous agitation pour une durée de temps bien précise. Afin de déterminer les teneurs résiduelles en diclofénac en fin d'essais, des échantillons ont été prélevés, filtrés sous vide puis dosés par spectrophotométrie.

L'efficacité de l'oxydation Fenton pour l'élimination du diclofénac a été mise en évidence tout en variant des paramètres opératoires à savoir le temps d'agitation, le pH, la dose du fer, la concentration initiale en peroxyde d'hydrogène ainsi que la teneur initiale en diclofénac (**Tableau III.2**)

**Tableau III.2** : Variation des paramètres réactionnels

Paramètres	Valeurs
[diclofénac]	5 à 50 ppm
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	2.5 à 10 ml
pH	2.25 à 9
Temps d'électrolyse	3 heures

### **III.8 Conclusion**

La mise en œuvre de l'étude expérimentale de l'élimination du diclofénac par le procédé Fenton a nécessité de matériels bien précis, des produits chimiques bien déterminés ainsi que des conditions opératoires bien spécifiques. Les outputs acquis vont être l'objet des discussions et des interprétations qui vont confirmer ou démentir l'importance de l'oxydation avancée Fenton pour l'élimination du diclofénac en milieux aqueux.

## IV.1. Introduction

L'objectif principal de cette étude est de mettre en évidence l'efficacité épuratrice du procédé photo-électro-fenton en utilisant une lampe visible. Dans cette optique, notre travail consiste à étudier la dégradation de diclofénac.

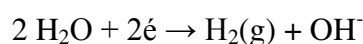
L'étude s'est faite sur des solutions synthétiques afin d'étudier l'effet des paramètres les plus influents intervenant dans ce processus à savoir : le pH initial, l'intensité du courant, la concentration de peroxyde d'hydrogène, et la concentration initiale du polluant.

Le présent chapitre exposera les principaux résultats établis au cours de l'étude expérimentale.

## IV.2 Description visuelle du procédé

Pendant nos expériences, les phénomènes observés sont suivants :

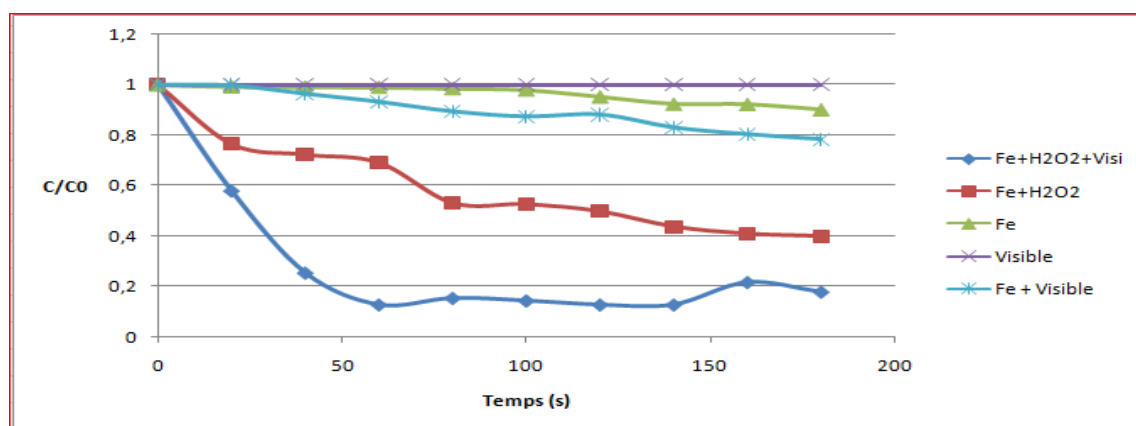
- Un dégagement des bulles d'hydrogène  $H_2$  au niveau de la cathode.
- Le dégagement des bulles de  $H_2$  au niveau de la cathode est dû à la réaction de l'eau selon la réaction suivante :



- Le passage vertical des bulles des gaz.
- Le changement de la couleur de solution à pH 2,5 et 3 au jaune.

## IV.3 Elimination du diclofénac sodique par procédés d'oxydation avancée photo-électro-fenton

### IV.3.1 Comparaison entre les procédés



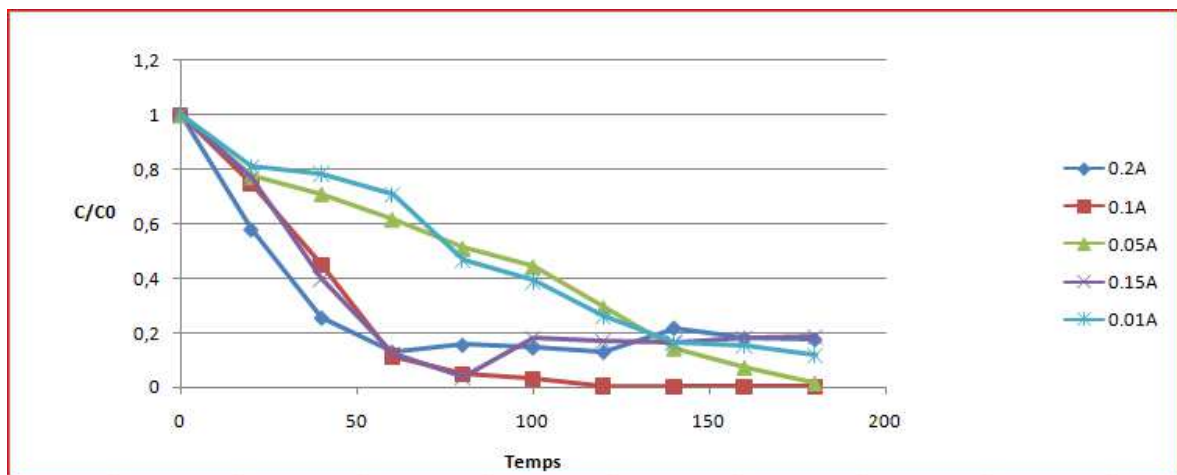
**Figure IV.1 :** Comparaison entre les procédés  $I=0,05$  ;  $(H_2O_2) = 2,5\text{ml}$   $[DFS]=10\text{mg/l}$  ;  $[NaCl] = 0,5\text{g/l}$  ; temps = 3h

La figure IV.1 présente l'élimination du diclofénac par différents procédés d'une solution synthétique contenant  $H_2O_2$ .

- D'après la figure, on remarque que l'exposition à la lumière en absence de  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  la dégradation de diclofénac est nulle.
- On peut noter que la présence des  $Fe^{+2}$  dans la solution qui ne contient pas d' $H_2O_2$  la dégradation du diclofénac est limitée à un rendement de 10%.
- On remarque que l'exposition à la lumière en présence des  $Fe^{+2}$  dans la solution (procédé EC+Visible) on obtient un taux de dégradation d'environ 21%.

Diverses études ont abordé l'influence de la teneur en catalyseur et ont confirmé que l'efficacité de l'oxydation Fenton est conditionnée par la présence d'un catalyseur qui est le fer ferreux dont le rôle est la production des radicaux hydroxyles qui agissent sur les composés organiques [46]. Un excès en fer ferreux durant la réaction Fenton a pour conséquence une diminution de l'efficacité du procédé due à la réaction parasite entre les radicaux hydroxyles et les ions du fer ferreux [47].

### IV.3.2 Effet de l'intensité du courant



**Figure IV.2 :** Effet de l'intensité du courant sur l'élimination de diclofénac  
 pH=3,  $[H_2O_2]=2.5$  ml;  $[DIC] = 10$  mg/l ;  $[NaCl] = 0.5$  g/l ; temps = 3h

La figure IV.2 montre l'effet de l'intensité du courant sur l'élimination de diclofénac, les intensités appliquées sont 10 ; 50 ; 100 ; 150 et 200 mA. A partir de la figure, on remarque une décroissance de la concentration de diclofénac au cours du temps et pour toutes les intensités de courant applique. On constate aussi que lorsque l'intensité de courant passe de 10 à 200 mA, la cinétique de dégradation du polluant est améliorée. Ceci est dû à la

production plus importante du réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ), dès lors, une production plus importante des radicaux hydroxyles

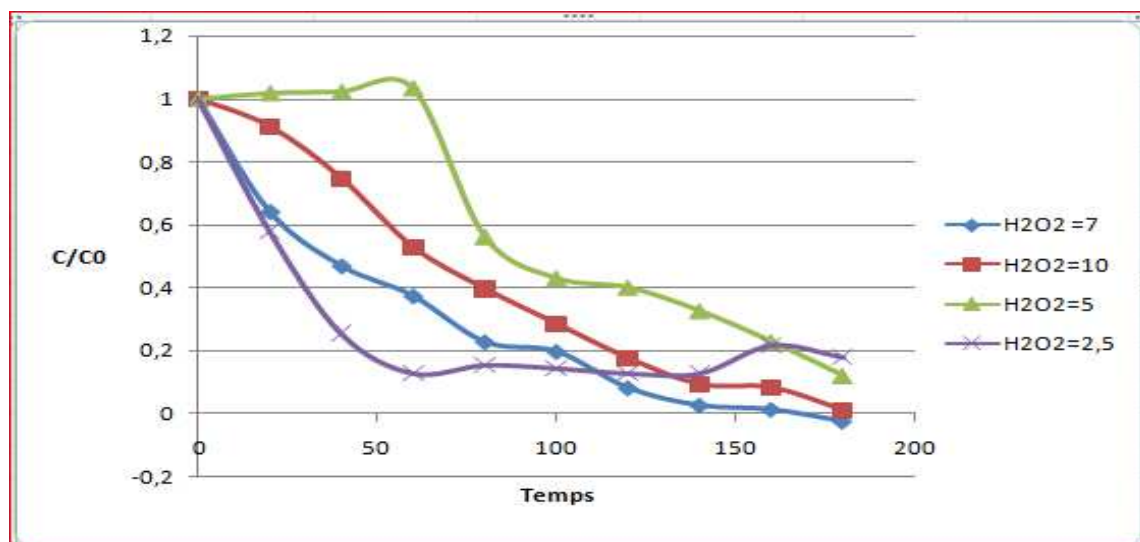
**Tableau IV.1 :** Les rendements de dégradation de l'intensité du courant

Intensité de courant (mA)	Rendements (%)
10	88,1
50	98,6
100	99,49
150	81,28
200	82

Avec une intensité de 10 mA on peut dégrader le polluant organique étudié on conclure que le procédé photo-électro-Fenton (visible) est efficace et économique.

### IV.3.3 Effet de la teneur en peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )

L'influence de la teneur en peroxyde d'hydrogène sur la dégradation du diclofénac par la réaction fenton a été suivie sur des solutions synthétiques d'eau distillée à un pH ajusté à 3, dopées en anti-inflammatoire à 10 ml. Des doses croissantes (de 2,5 à 10 ml) de l'eau oxygénée ont été ajoutées aux solutions préparées. L'ensemble des résultats acquis font l'objet la figure IV.3



**Figure IV.3 :** Effet de la teneur en peroxyde  $\text{H}_2\text{O}_2$  sur l'élimination du diclofénac ; pH=3 ;  
 $I = 50 \text{ mA}$  ;  $[\text{DFS}] = 10 \text{ ml}$  ;  $[\text{NaCl}] = 0,5 \text{ g}$  ; temps = 3h

Les courbes schématisées sur La figure IV.3 illustrent l'effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène sur l'élimination du diclofénac. On peut dire qu'une augmentation

de la concentration de peroxyde d'hydrogène provoque une élévation de la quantité des  $\text{OH}\cdot$  dans le milieu étudié et par conséquent il conduit à l'augmentation du rendement de la dégradation.

**Tableau IV.2** : les rendements de dégradation de la teneur en peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

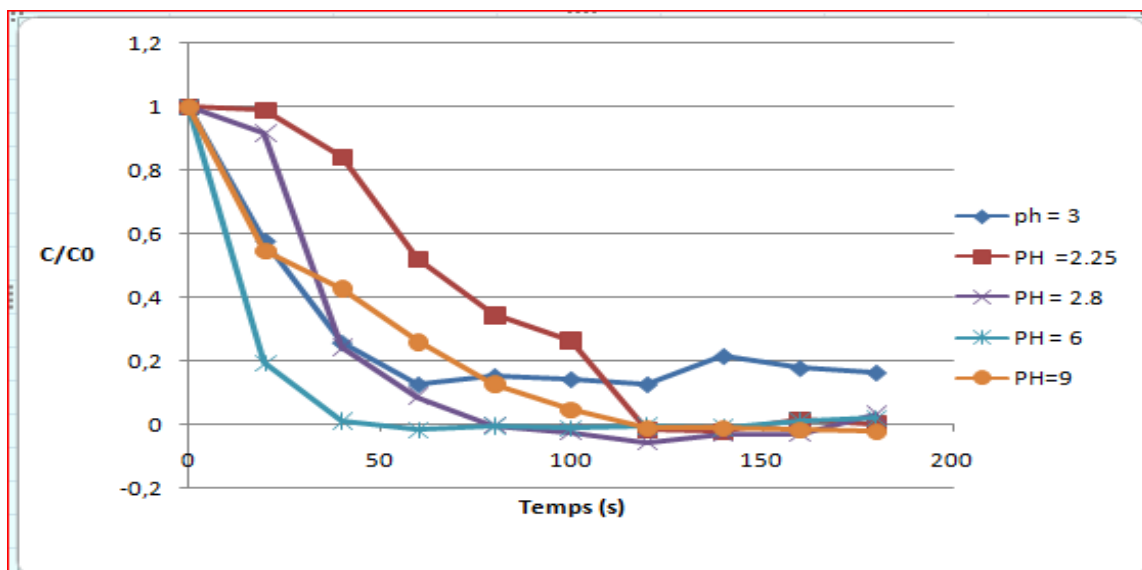
$\text{H}_2\text{O}_2$ (ml)	Rendements (%)
2,5	82
5	87,906
7	100
10	98,98

#### IV.3.4 Effet du pH initial

Le pH reste toujours un paramètre très important dans les POA et plus particulièrement, dans les procédés Fenton et photo-Fenton. Pour vérifier son influence sur la dégradation du diclofénac par le procédé  $\text{UV}/\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ , une étude cinétique de cette application photo catalytique a été faite.

L'évolution d'élimination de la concentration du diclofénac est exposée sur les figures 4.3. Pour ce faire, les essais expérimentaux ont été effectués sur des solutions synthétiques d'eau distillée contenant une dose d'anti-inflammatoire de 10 mg/l, et une dose du peroxyde d'hydrogène de 2,5 ml et pour des valeurs du pH comprises entre 2,25 et 9.





**Figure IV.4:** Influence de pH sur l'élimination du diclofénac ;  $I = 0,05$  ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5\text{ml}$  ;  $[\text{DFS}] = 10\text{ mg/l}$  ;  $[\text{NaCl}] = 0,5\text{ g/l}$  ; temps = 3h

La figure IV.4 présente les résultats de cette étude. Il est clair que le maximum de dégradation est obtenu à un pH égal à 9. Cependant, on travaille, sous un pH=3 le rendement de la dégradation diminue ; c'est le résultat évident de travailler dans un milieu alcalin qui favorise majoritairement l'association des radicaux hydroxyles en réengendrant plus du  $\text{H}_2\text{O}_2$  dans la solution traitée

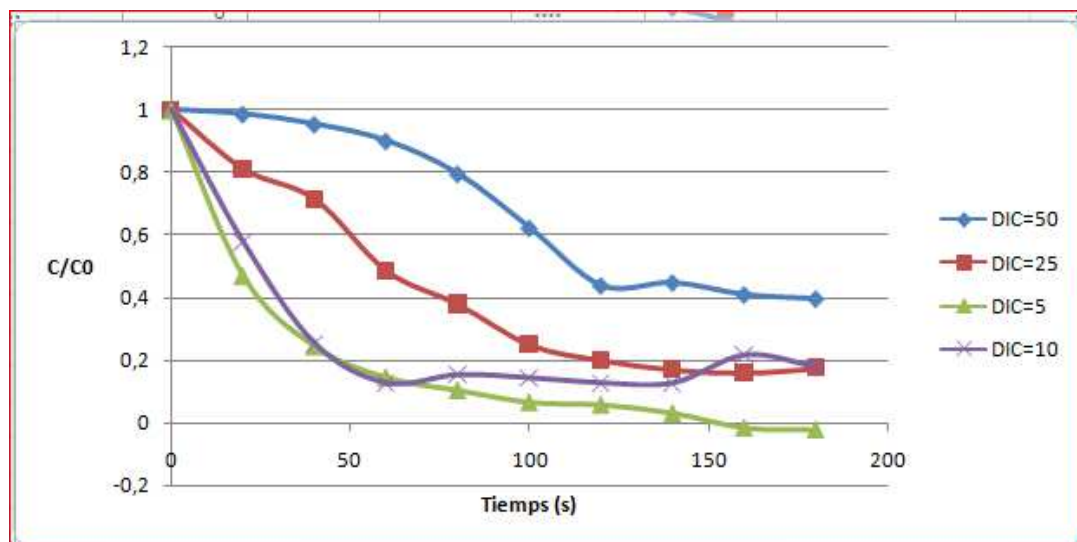
**Tableau IV.3 :** les rendements de dégradation du pH initial.

pH	Rendement (%)
2,25	99,76
2,8	96,77
3	82
6	97,91
9	100

#### IV.3.5 Effet de la concentration initiale du diclofénac sodique

La concentration du polluant organique est un paramètre très important dans le traitement des eaux polluées. C'est pour cette raison que nous avons étudié l'influence de ce paramètre sur la dégradation du diclofénac par le procédé photo-électro-Fenton.

Nous l'avons fait varier de 10 à 50mg/L en maintenant également les autres paramètres constants.



**Figure IV.5 :** L'effet de la concentration initiale sur l'élimination de diclofénac ;  $I = 50$  mA ;  $\text{pH} = 3$  ;  $(\text{H}_2\text{O}_2) = 2,5$  ml ;  $[\text{NaCl}] = 0,5$  g/l ; temps = 3h.

La figure IV.5 présente l'effet de la concentration initiale sur l'élimination du diclofénac sodique, les résultats obtenus montrent que lorsqu'on augmente la quantité du polluant le taux d'élimination présente une faible amélioration, ce résultat affirme que la concentration limite dans ce traitement et sous ces conditions opératoires citées préalablement, est de 5 mg/l.

**Tableau IV.4 :** Les rendements de dégradation de la concentration initiale

Concentration initiale (mg/l)	Rendement (%)
5	100
10	82
25	82
50	44

### IV.5 Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté les résultats expérimentaux obtenus au cours de l'oxydation du diclofénac par la réaction Fenton en solutions synthétiques. Les résultats établis ont montré que le diclofénac est fortement éliminé par la réaction Fenton (meilleur rendement de dégradation est de 100%). Avec un optimum du pH variant de 3 à 9.

La dégradation est plus rapide pour la concentration plus faible du diclofénac . La présence des radicaux libres ( $\text{OH}\cdot$ ) est amélioré la réaction.

## Références bibliographique

---

- [1]- **Blieffert, C., Perraud, R.**, Chimie de l'environnement, air, eau, sols, déchets. Paris: Editions De Boek Université Paris, p. 102-477,(2001).
- [2]- **Aminot Y.**, « Etude de l'impact des effluents urbains sur la qualité des eaux de la Garonne estuarienne: application aux composés pharmaceutiques et aux filtres UV »; pour obtenir le Grade de docteur : chimie analytique et environnement, l'université Bordeaux1, (2013).
- [3]- **Merouane et Niaf** « Conception d'un procédé photo-électro-Fenton pour le traitement des effluents riches en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> » Université de Saad Dahleb Blida (2019)
- [4]- **Dahmani et Chaabane** « Conception d'un procédé Fenton électrochimique pour l'épuration des effluents industriels » Université de Saad Dahleb Blida (2020)
- [5]-**Ahmed El Arbi Rabia et Ouis Mounia**, étude du traitement des rejets de l'industrie pharmaceutique par un procédé photo-électro-Fenton, mémoire de Master Université Blida1, 2020.
- [6]- **DJAROUM Aziza et DJELLOUL Soulef**, Photo dégradation catalytique d'un produit pharmaceutique, Université Badis Ibn Abdelhamid Mostaganem ,(2020).
- [7]-**ALILI Rania**, Elimination du diclofénac par des isolants des micro-algues, Université Saad Dahleb Blida1,( 2019).
- [8]- **NADIA BOUKHALFA**, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires à différents rapports molaires et de montmorillonite organophile: Elimination du diclofénac, Thèse de magistère UNIVERSITE FERHAT ABBAS-SETIF, (2014).
- [9]- **DIHEM Atika** Etude de l'efficacité de l'oxydation fenton pour l'élimination de diclofénac en solution aqueuse Université Mohamed Khider –Biskra (2019)
- [10]- **INERIS**, 2011. Données technico-économiques sur les substances chimiques en France : Diclofenac, 57 p.
- [11]- **Abdelli S, Boussaid, L.**, « Essai d'analyse de la consommation de médicaments génériques en Algérie. Cas de la wilaya de Béjaïa: enquête auprès des ménages, des médecins et des pharmaciens de la ville de Béjaïa»; master en sciences: Economie de santé, Université Abderrahmane mira de Bejaia, (2013).
- [12]- **Rivera A.**, «Evaluation de l'impact environnemental de l'ibuprofène et diclofénac dans le milieu aquatique»; master en sciences; Gestion de l'environnement, université libre de Bruxelles, 2012.

## Références bibliographique

---

- [13]- **Heberer, T.**, «Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment»; a review of recent research data. *Toxicology letters*, 131, pp.5-17, 2002.
- [14]- **Kirhensteine, I.**, « Technical Support for the Impact Assessment of the Review of Priority Substances under Directive 2000/60/EC - Substance assessment»; Diclofénac, European Commission (DG Environment Unit D1), 2011. En ligne
- [15]- **Casellas, C.**, Résidus de médicaments dans les eaux destinées à la consommation humaine: Volet « Méthodologie générale d'évaluation de l'exposition de l'Homme aux résidus de médicaments via l'eau destinée à la consommation humaine».AFSSA, 2010.
- [16]- **Jouaud, D.**, « Quels traitements subissent les eaux usées pour être réintroduites dans le milieu naturel avant d'être consommées? > II - LA POTABILISATION DE L'EAU» 2012.
- [17]- **Vieno, N., Tuhkanen, T., et Kronberg, L.**,« Elimination of pharmaceuticals in sewage treatment plants in Finland»; *Water Research*, 41(5), p. 1001-1012 ,2007 .
- [18]- **Ferrari, B.**, «Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated Waste waters»; study of carbamazepine, clofibric acid, and diclofenac»; *Ecotoxicology and environmental safety*, 55, pp.359 – 370, 2003.
- [19]- **Ravina et Campanella**, Department of Chemistry, Laboratory of Photonics and Interfaces, Swiss Federal Institute of Technology, CH-1015 Lausanne, Switzerland  
bDepartment of Chemistry, University of Rome "La Sapienza", Pl. Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy Received 8 October 2001; received in revised form 18 January 2002; accepted 1 February 2002.
- [20]- **Jodeh et Abdelwahab**, Department of Chemistry, An-Najah National University.
- [21]-**M é nana HADDOU** (2010) « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse » Thèse doctorat
- [22]-**Hayet BENBACHIR** « ELIMINATION DU 4-CHLOROPHÉNOL PAR DES PROCÉDÉS D'OXYDATION AVANCÉE » Mémoire de magistère
- [23]- **Aicha Ahlem FEKIR** (2015) « Elimination du bleu de méthylène par le procédé d'oxydation avancée « Fenton » » Mémoire de Master- Université de Bouira
- [24]-**Alounia Najete** (2009) « dégradation photo catalytique de polluant organique (méthyle orange, pentachlorophénol et acide benzoïque) en présence du dioxyde de titane

## Références bibliographique

---

nanocristallin élaboré par la méthode sol-gel. » Thèse magister. « Université de badji mokhtari annaba »

[25]-**ELBERKA Ahlem** (2020) « Elimination d'un colorant azoïque par des procédés d'oxydation avancée » Mémoire de Master- Université de Adrar

[26]-**François ZAVISKA**. Thèse présentée pour l'obtention du grade de Philosophie doctor (Ph.D.) en sciences de l'eau. « Université du Québec »

[27]- **SIMON Parson** (2004) Advanced oxydation processes for water and wastewater treatment

[28]- Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{HO}\cdot/\text{O}\cdot$  -□) in aqueous solution. G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, A. B. Ross. J. phys. Chem. Ref. Data. 17 (1988). 513-759.

[29]- Rate Constants for Reaction of Hydroxyl Radicals with Several Drinking Water Contaminants. W. R. Haag, C. C. D. Yao. Environ. Sci. Technol. 26 (1992) 1005.

[30]- **HALIMA CHENINI**. Etude la dégradation par voie photochimique de polluant organique ' orange ' en milieu aqueux homogène et hétérogène .thèse doctorat. « Université mentouri Constantine

[31]- Comparison of the efficiency of  $\text{HO}\cdot$  radical formation during ozonation and the advanced oxidation processes  $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$

[32]- A comparative study on oxidation of disperse dyes by electrochemical process, ozone, hydrochlorite and Fenton reagent.

L. Szpyrkowicz, C. Juzzolino, S.N. Kaul. Wat. Res. 35 (2001) 2129-2136.

[33]- Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light.

R. Sauleda, E. Brillas. Applied Catalysis B. Environmental 29 (2001) 135-145.

[34] - Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water.

R. Hernandezr, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones. J. Hazard. Mat. 92 (2002) 33-50.

[35]- Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with  $\text{Fe}^{2+}$  and UVA light.

R. Sauleda, E. Brillas. Applied Catalysis B: Environmental 29 (2001) 135-145.

[36]- **Samih Hammami** « Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels ». Thèse de Doctorat de l'Université Paris-Est et Tunis El Manar, Spécialité : Géo matériaux (2008).

## Références bibliographique

---

- [37] - Santos A., Yustos P., Rodriguez S., Simon E., Garcia-Ochoa F., Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature, *J. Hazard. Mater.* 146 (2007) 595-601.
- [38] – **Zakaria Redouane SALAH** « Elimination d'un polluant organique par photodégradation par des photo-inducteur en phase homogène et hétérogène » Université de Constantine –Magister en chimie analytique et physique (2010)
- [39] - Rupert G., Bauer R., Heisler G., The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process, *J. Photochem. Photobio. A* 73 (1993) 75-78.
- [40]- **BOUAFIA Souad**, « Dégradation des colorants textiles par procédés d'oxydation avancée basée sur la réaction de fenton, application à la dépollution des rejets industriels », Thèse Université PARIS-EST. (2010)
- [41]- **CHEBLI Deradji** « Traitement des eaux usées industrielles: Dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré couplant un procédé d'oxydation avancée et un traitement biologique. » These de doctorat de l'Université FARHAT ABBAS spécialité : Génie chimique (2012)
- [42]- W. S. Kuo and I. T. Lin, Biodegradability of chlorophenol wastewater enhanced by solar photo-Fenton process, I. T. Lin Department of Safety, Health, and Environmental Engineering, National United University. **WST | 59.5 | 2009**
- [43] – **MEROUANI Djillali Redha** « Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée POA » Thèse de doctorat de l'Université de Mostaganem et Lille1 (2011)
- [44] - François Zaviska, Patrick Drogui, Guy Mercier et Jean-François Blais  
« Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels : Application à la dégradation des polluants réfractaires » *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 22, n° 4, 2009, p. 535-564
- [45]- **LARBI FATMA**, contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles. . Thèse magister. « Université d'Oron es-senia » (2008)
- [46]- **Kavitha, V., Palanivelu, K.**, « Destruction of cresols by Fenton oxidation process»; *Water Research*, 3062-3072 , (39) 2005.
- [47]- **Oturan M. A., Oturan N., Aaron J. J.**, « Traitement des micropolluants organiques dans l'eau par des procédés d'oxydation avancée », *Article - n° 277-278*, 2004.