

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. M. OULHADJ - Bouira  
Faculté des Sciences et des Sciences Appliquées  
Département de Génie des Procédés



# Mémoire

Présenté par

**MAHMOUDI Rania Nibras**

Pour l'obtention du diplôme de

# MASTER

Filière: Génie des Procédés

Spécialité : Génie de L'environnement

Dégradation de l'Ibuprofène par deux procédés  
d'oxydations avancées

Soutenu le ... /.... / 2021

Devant le jury:

ZAABAR	Aida	MCA	UAMOB	Examineur
HAMADACHE	Abderezak	MAA	UFMC1	Examineur
EL HANAFI	Nawel	MCB	UAMOB	Encadrant

Année Universitaire : 2020/2021

# *Remerciements*

*Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il m'a donné pour faire ce travail.*

*Je tiens à adresser mes vifs remerciements à madame ELHANAFI Nawel, pour son aide et son support jusqu'au dernier jour. Je la remercie également pour son suivi attentif, ses réflexions pertinentes et sa rigueur.*

*J'assure ma profonde gratitude aux membres de jury, pour m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail.*

*Mes remerciements vont également à tous les ingénieurs de laboratoire Génie des procédés pour leurs aides et leurs compréhensions.*

*Enfin, je remercie toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.*

# *Dédicaces*

*Je dédie ce modeste travail :*

*A la mémoire de ma mère, la femme en or que son plus grand souhait était de me voir réussir mes études. Que Dieu t'accueille dans son vaste Paradis.*

*A mon père, pour son soutien, son affection et la confiance qu'il m'a accordé. Que Dieu te préserve et te procure santé et longue vie.*

*A la mémoire de mon oncle Ahmed, mon deuxième papa. Que Dieu t'accueille dans son vaste paradis.*

*A ma chère petite sœur Lamis, ma source de joie et de bonheur.*

*A mon grand frère Nazim qui était toujours à mes côtés.*

*A ma grand-mère qui n'a cessé de prier pour moi.*

*A mes tantes et oncles qui m'ont toujours encouragé et aidé. J'implore Dieu pour qu'il vous garde pour moi.*

*A mes cousins Mohamed, Lotfi, Samy, Ramy et le petit Taher.*

*A mes cousines Meriem, Fella, Yousra, Romaiassa, Zineb, Aya, Douaa, Sabrina, Maya, Céline, Dina, Tamani et la petite Elina.*

*A mes amis Imane, Wissam, Soumia, Ikram, Ouidad, Cylia, Amina, Ahlam, Islam, Ishak, Walid et RabeH. Pour tous les bons moments et souvenirs que nous avons partagés ensemble. Votre amitié m'est plus précieuse que de l'or.*

*A tous ceux qui ont participé de près et de loin pour réussir ce travail.*

*Rania Nibras*

# Sommaire

Résumé.....	I
Liste des tableaux.....	II
Liste des figures.....	III
Symboles et Abréviations.....	IV
Introduction générale.....	1

## Chapitre I : Etude bibliographique

<i>Introduction</i> .....	3
<i>I.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques</i> .....	4
I.1.1 Historique des médicaments.....	5
I.1.2 Origine des substances pharmaceutiques dans l'environnement.....	6
I.1.3 Devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement.....	7
I.1.4 Toxicité pour les organismes vivants.....	8
I.1.5 Un possible danger pour l'homme.....	9
I.1.6 La pollution par les anti-inflammatoires.....	9
I.1.7 Présence de l'ibuprofène dans l'environnement.....	10
I.1.8 Consommation.....	10
I.1.9 Les différentes techniques de traitement.....	11
I.1.9.1 Procédés physiques.....	11
I.1.9.2 Procédés biologiques.....	12
I.1.9.3 Procédés d'oxydation chimique.....	12
<i>I.2 Procédés d'oxydations avancées</i> .....	13
I.2.1 Définition, principe et classification.....	13
I.2.2 Classification des POA.....	13
I.2.3 Génération des radicaux hydroxyles OH <sup>•</sup> .....	13
I.2.4 Photo-Fenton.....	14
I.2.5 Photolyse de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	15
I.2.6 Quelques exemples sur la dégradation des anti-inflammatoires par les POAs.....	16
<i>I.3 Conclusion</i> .....	17

## Chapitre II : Etude expérimentale

<i>Introduction</i> .....	18
<i>II.1. Produits chimiques et matériels utilisés</i> .....	18
II.1.1 Produits chimiques.....	18
II.1.2 Produit pharmaceutique étudié .....	18
II.1.3 Ibuprofène.....	19
II.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène.....	20
II.1.5 Dispositif expérimental .....	21
<i>II.2 Méthode d'analyse</i> .....	22
II.2.1 pH mètre .....	22
II.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible .....	22
II.2.3 Courbe d'étalonnage .....	24

### **Chapitre III : Résultats et discussions**

<i>Introduction</i> .....	25
<i>III.1 Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé Photo-Fenton</i> .....	25
III.1.1 Influence de l'intensité lumineuse .....	26
III.1.2. Influence de la concentration de Fe <sup>2+</sup> en fixant la concentration de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	27
III.1.3 Effet du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ].....	30
III.1.4. Influence de la concentration initiale du polluant.....	31
<i>III.2. Dégradation de l'Ibuprofène par la Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub></i> .....	33
III.2.1. Introduction .....	33
III.2.2 Effet du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Ibuprofène] .....	33
III.2.3 Effet du pH.....	35
III.2.4 Effet de l'intensité lumineuse.....	37
<i>III.3 Conclusion</i> .....	39
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>40</b>
<b>Références bibliographiques</b>	

## Résumé

Ce travail a pour objectif de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée, à dégrader des produits pharmaceutiques. Dans ce contexte, l'étude a porté sur la dégradation photochimique d'un produit pharmaceutique, l'ibuprofène en solution aqueuse. Ce principe actif a été choisi par leur forte utilisation à l'échelle nationale, leur impact environnemental et sa présence prouvée dans les stations d'épuration et dans les eaux naturelles.

L'ibuprofène a montré un caractère récalcitrant, sa photo-dégradation est possible avec un taux de dégradation de 83,10% et 70,10% pour le procédé photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et photo-fenton respectivement sous les conditions optimales et ceci pour un temps de dégradation de 80 min.

**Mots clés :** Ibuprofène, Photo-Fenton, Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dégradation.

## Abstract

This work aims to show the interest of advanced oxidation processes to degrade pharmaceutical products. In this context, the study focused on the photochemical degradation of pharmaceutical product, Ibuprofen in aqueous solution. This active ingredient was chosen for their strong national use, their environmental impact and their proven presence in wastewater treatment plants and in natural waters.

Ibuprofen showed a recalcitrant character, its photo-degradation is possible with a degradation rate of 83.10% and 70.10% for the process of Photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Photo-Fenton respectively under optimal conditions and this for a time degradation of 80 min.

**Key words:** Ibuprofen, Photo-Fenton, Photolysis of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, degradation.

## الملخص

يهدف هذا العمل إلى إظهار أهمية عمليات الأكسدة المتقدمة لتحلل المنتجات الصيدلانية، و في هذا السياق ركزت هذه الدراسة على التحلل الكيميائي للمنتج الصيدلاني، الإيبوبروفين في محلول مائي. تم اختيار هذا المكون النشط لاستخدامه الواسع وطنيا، و تأثيره البيئي و وجوده المؤكد في محطات معالجة مياه الصرف الصحي و في المياه الطبيعية.

أظهر الإيبوبروفين طبعا صعبا، حيث يمكن تحلله بنسبة 83.10 % و 70.10 % لعمليتي التحلل الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين و مفاعل فنتون المدعم بالإشعاع فوق البنفسجي على الترتيب تحت الشروط المثالية و هذا لمدة زمنية قدرت ب 80 دقيقة.

**الكلمات المفتاحية :** الإيبوبروفين، مفاعل فنتون المدعم بالإشعاع فوق البنفسجي، التحلل الضوئي لبيروكسيد الهيدروجين، طرق الأكسدة المتقدمة، تحلل.

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

<b>Tableau I.1</b> : Consommation annuelle de l'Ibuprofène dans divers pays. ....	11
<b>Tableau I.2</b> : Différents procédés d'oxydation .....	13
<b>Tableau I.3</b> : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques .....	14
<b>Tableau I.4</b> : Exemples sur les taux de dégradations maximales de l'Ibuprofène par différents POAs.....	16
<b>Tableau I.5</b> : Exemples sur les taux de dégradations maximales de l'Aspirine par différents POAs.....	16

### *Chapitre II : Etude expérimentale*

<b>Tableau II.1</b> : Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.....	18
<b>Tableau II.2</b> : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène .....	20
<b>Tableau II.3</b> : Absorbance des différentes concentrations d'anti-inflammatoire .....	24

### *Chapitre III : Résultats et Discussions*

<b>Tableau III.1</b> : Effet de la concentration du catalyseur ( $\text{Fe}^{2+}$ ) sur l'efficacité de dégradation des solutions d'ibuprofène, lors du procédé photo-Fenton.....	28
<b>Tableau III.2</b> : Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation d'Ibuprofène par photo-fenton .....	33
<b>Tableau III.3</b> : Les différents concentrations et volumes de $\text{H}_2\text{O}_2$ utilisés dans l'effet du rapport $[\text{H}_2\text{O}_2]/[\text{Ibuprofène}]$ .....	34
<b>Tableau III.4</b> : Rendements de dégradation de l'ibuprofène par le procédé UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ en fonction du pH.....	37

### *Chapitre I : Etude bibliographique*

<b>Figure I.1 :</b> Devenir des médicaments à usage humain.....	4
<b>Figure I.2 :</b> Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique .....	7
<b>Figure I.3 :</b> Différence entre la toxicité aiguë et toxicité chronique .....	9
<b>Figure I.4 :</b> Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton.....	14

### *Chapitre II : Etude expérimentale*

<b>Figure II.1 :</b> Formule semi développée de l'ibuprofène .....	20
<b>Figure II.2 :</b> Diagramme de spéciation de l'Ibuprofène à T=24 °C .....	21
<b>Figure II.3 :</b> Montage utilisé.....	22
<b>Figure II.4 :</b> Spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1280) .....	23
<b>Figure II.5 :</b> La courbe d'étalonnage.....	24

### *Chapitre III : Résultats et discussions*

<b>Figure III.1 :</b> Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'ibuprofène. ([Ibp]=10mg/L ; [FeSO <sub>4</sub> ]= [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1mM ; V=250ml ; pH=3).....	26
<b>Figure III.2 :</b> Effet de la concentration de Fe <sup>2+</sup> sur la dégradation de l'ibuprofène. ([ibu]=10mg/L ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=1mM ; V=250ml ; pH=3 (A)=[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> =0.5] =, (B)=[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> = 0.5]).....	29
<b>Figure III.3 :</b> Effet du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ] sur la dégradation de l'ibuprofène. ([Ibu]=10mg/L ; V=250ml ; pH=3).....	30
<b>Figure III.4 :</b> Effet de la concentration du polluant sur la dégradation de l'ibuprofène: R=10 ; [Fe <sup>2+</sup> ]=0.5mM ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=5mM ; V=250ml ; pH=3.....	32
<b>Figure III.5 :</b> Effet du rapport [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[ibuprofène] sur la dégradation de l'ibuprofène. Les conditions initiales : V=250ml.....	34
<b>Figure III.6 :</b> Effet de pH sur la dégradation de l'ibuprofène. Les conditions initiales : [ibu]=20mg/L ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.5mM ;R=5 ; V=250ml.....	36
<b>Figure III.7 :</b> Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'ibuprofène. ([ibu]=20mg/L ; [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]=0.5mM ;R=5 ; V=250ml ; pH=3) .....	38

### *Symboles*

**gr** : gramme  
**mg** : milligramme  
**µg** : micro-gramme  
**ng** : nano-grammes  
**mL** : millilitre  
**L** : litre  
**nm** : nanomètre  
**cm** : centimètre  
**s** : seconde  
**min** : minute  
**h** : heure  
**mM** : concentration molaire (mmole/L)  
**M** : concentration molaire (mole/L)  
**N** : concentration normale (normalité)  
**ppm** : partie par million  
**C** : concentration  
**pKa** : constante d'ionisation  
**W** : watt  
**°C** : degré Celsius  
**λ** : La longueur d'onde du faisceau de rayons X  
**ελ** : coefficient d'absorption molaire.  
**l** : la longueur du trajet optique  
**λmax** : la longueur d'onde maximal

### *Abréviations*

**POA** : Procédés d'Oxydation Avancée  
**IBU** : Ibuprofène  
**STEP** : Station de Traitement Des Eaux Usée.  
**UV** : ultra-violet

# *Introduction Générale*

---

## Introduction Générale

Au cours de ces dernières décennies, la pollution de l'environnement aquatique par la présence massive des produits pharmaceutiques persistants dans les effluents d'eaux usées provenant des industries ou même les utilisations normales est un grave problème environnemental. La contamination des eaux souterraines ou superficielles par ces produits médicamenteux impose d'importantes menaces sur les ressources en eau et la santé publique. Certains types de ces polluants dans l'eau et le sol sont des molécules organiques complexes qui sont souvent difficiles à dégrader, tels que, les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires,...etc [1].

Malgré les faibles concentrations des anti-inflammatoires détectées dans les eaux, ça reste un danger qui menace l'être humain et l'environnement.

Le polluant étudié dans ce travail, l'Ibuprofène, est un anti-inflammatoire non stéroïdien à usage humain, c'est l'un des médicaments les plus consommés dans le monde.

Même si l'ibuprofène peut être dégradé par voie biologique, le risque environnemental de sa présence dans l'eau reste toujours élevé à cause de la formation des produits intermédiaires générés au cours de la dégradation biologique. L'oxydation chimique visant à la minéralisation ou la production de composés inoffensifs ou biodégradables par l'utilisation d'oxydants apparaît comme une méthode appropriée. D'autre part, les travaux récents effectués par Procédés d'Oxydation Avancée (POA) portant sur l'élimination de l'ibuprofène ont conduit à des résultats prometteurs. Ces procédés génèrent *in situ* des radicaux hydroxyles ( $\cdot\text{OH}$ ) qui sont des oxydants très forts (second oxydant le plus fort après le fluor) et capables de minéraliser n'importe quel polluant organique ou organo-minéral [2].

Les procédés d'oxydations avancés apparaissent comme procédés puissants pour le traitement des eaux usées et les eaux souterraines et superficielles contaminées par les composés pharmaceutiques [1].

L'objectif de ce travail est de montrer l'intérêt des procédés d'oxydation avancée, comme une voie efficace à dégrader des produits pharmaceutiques. La mise en œuvre d'un procédé de dépollution réactionnel passe obligatoirement par la connaissance de la vitesse de la dégradation et des paramètres opératoires susceptibles d'avoir une influence sur les cinétiques. Ces informations restent peu nombreuses dans la littérature alors qu'elles sont

## *Introduction Générale*

indispensables au dimensionnement de réacteurs destinés à des traitements d'eau relativement chargée en composés pharmaceutiques. Dans ce contexte, notre étude a porté à l'étude de la possibilité d'élimination de l'un des polluants pharmaceutiques, l'Ibuprofène, l'un des anti-inflammatoires non stéroïdiens les plus consommés au niveau mondial par deux procédés d'oxydations, à savoir : Photo-fenton et la Photolyse de  $H_2O_2$  (UV/ $H_2O_2$ ) avancées. Le travail est structuré en trois chapitres suivant une introduction générale.

Le premier chapitre présente une étude bibliographique qui englobe les généralités sur les substances pharmaceutiques, leur impact environnemental suivi d'une synthèse bibliographique sur les méthodes de traitement des eaux contaminées par ces produits et particulièrement les procédés d'oxydation avancée (POAs) utilisée dans le cadre de cette étude.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons l'ensemble des méthodes expérimentales ainsi que le matériel utilisé dans ce travail.

Le troisième chapitre présente les résultats expérimentaux et leur discussion et interprétation en termes d'influence des différents paramètres opératoires sur le temps nécessaire pour l'oxydation de l'ibuprofène par les procédés photochimiques d'oxydation avancée (photo-fenton et photolyse de  $H_2O_2$ ).

Enfin, on terminera par une conclusion générale des résultats obtenus de l'étude effectuée.

*Chapitre I :*  
*Etude Bibliographique*

---

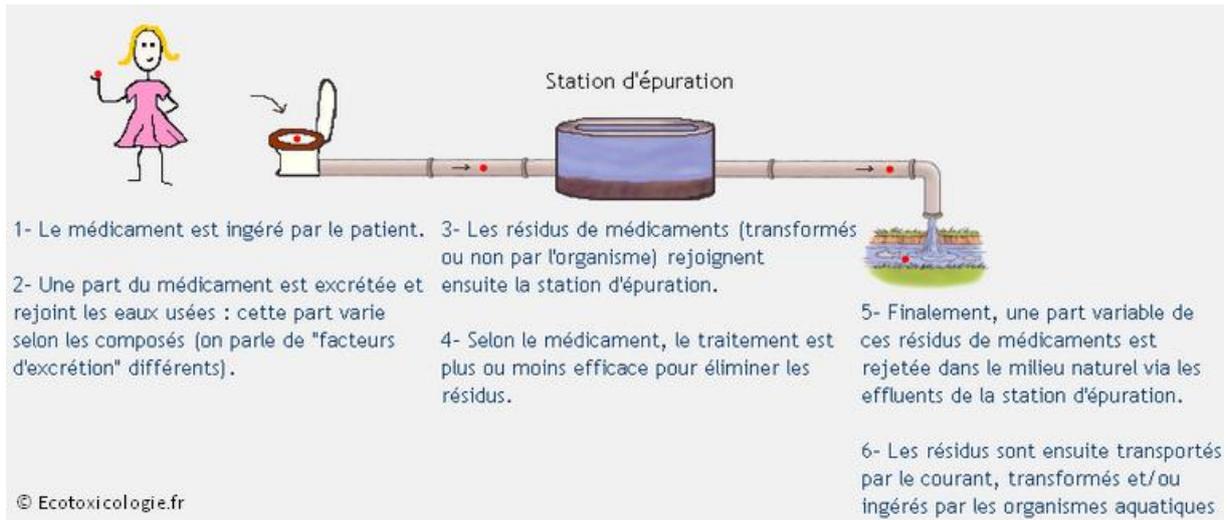
## **Introduction**

Suite à l'amélioration des soins médicaux, à l'allongement de l'espérance de vie et à l'industrialisation progressive de l'agriculture, la quantité de médicaments consommés a augmenté. Parallèlement, grâce aux progrès considérables dans les techniques d'analyses chimiques, il est maintenant possible de mesurer de nombreux résidus de médicaments dans l'eau à des concentrations extrêmement basses, souvent plusieurs fois inférieures à celles détectables il y a quelques années. Cela signifie, par exemple, que les traces d'un morceau de sucre dissous dans un réservoir d'une contenance d'environ 2,7 milliards de litres d'eau (environ 19 millions de baignoires remplies) peuvent être mesurées par des méthodes d'analyses modernes [3].

Ainsi, 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, a été établie à l'échelle mondiale. La première mise en évidence de la présence de médicaments dans les eaux remonte à 1976. De nombreux travaux ont, depuis, confirmé l'ubiquité de ces substances dans les rivières et les eaux souterraines. Au début des années 2000, plus de 80 substances pharmaceutiques avaient ainsi été mesurées dans des effluents de stations d'épuration (STEP) et des eaux de surface [3,4].

Selon les substances médicamenteuses et les différentes catégories d'eau, les concentrations retrouvées varient dans une gamme allant du ng/L à µg/L dans les eaux superficielles, marines et souterraines mais aussi plusieurs centaines de µg/L dans les effluents industriels et les eaux résiduaires. Les sources d'émission sont classées en deux catégories:

- ✓ Les sources d'émissions diffuses consécutives aux rejets de substances médicamenteuses et de leurs dérivés dans les urines et les fèces de la population humaine et des animaux de compagnie et d'élevage (Figure I.1).



**Figure I.1 : Devenir des médicaments à usage humain [3].**

- ✓ Les sources d'émissions ponctuelles liées aux rejets de l'industrie pharmaceutique, des établissements de soins, des élevages industriels des animaux, etc.

Les analgésiques et les anti-inflammatoires sont les classes thérapeutiques les plus consommées dans plusieurs pays. Parmi les analgésiques apparaissent plusieurs groupes de médicaments comme les analgésiques centraux morphiniques, les analgésiques centraux non morphiniques et les anti-inflammatoires non stéroïdiens. Les deux médicaments les plus connus dans ce dernier groupe sont l'acide acétyl-salicylique et l'ibuprofène [4].

En outre, les produits pharmaceutiques peuvent être stables dans l'environnement ou soumis à des transformations biotiques et/ou abiotique, et parmi les transformations abiotiques, la photodégradation est le processus d'élimination le plus important, ce qui conduit parfois à la formation de produits beaucoup plus toxiques que les composés parentaux [2].

### **I.1 Généralités sur les substances pharmaceutiques**

On entend par médicament toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, ainsi que toute substance ou composition pouvant être utilisée chez l'homme ou l'animal ou pouvant leur être administrée, en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger ou modifier leurs fonctions physiologiques en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. Sont notamment considérés comme des médicaments les produits diététiques qui renferment dans leur composition des substances

chimiques ou biologiques ne constituant pas elles-mêmes des aliments, mais dont la présence confère à ces produits, soit des propriétés spéciales recherchées en thérapeutique diététique, soit des propriétés de repas d'épreuve. Les produits utilisés pour la désinfection des locaux et pour la prothèse dentaire ne sont pas considérés comme des médicaments. Lorsque, eu égard à l'ensemble de ces caractéristiques, un produit est susceptible de répondre à la fois à la définition du médicament prévue au premier alinéa et à celle d'autres catégories de produits régies par le droit communautaire ou national, il est, en cas de doute, considéré comme un médicament [5].

### **I.1.1 Historique des médicaments**

L'évolution de la thérapeutique est passée par grandes périodes chronologiques de l'antiquité au XXe siècle. Géographiquement, cette évolution est partie de l'Inde, de la Chine, de l'Égypte, de la Mésopotamie, des pays de la Bible, de la Grèce, de Rome et de Byzance et a abordé l'Occident après que les Arabes aient perfectionné l'héritage de leurs prédécesseurs.

À l'origine, la thérapeutique est une utilisation empirique instinctive de plantes, de parties animales, de minéraux. Peu à peu, l'observation de la nature et du ciel nécessaire au perfectionnement des cultures la mettent en rapport avec les phénomènes naturels et elle en acquiert ainsi un aspect magique. L'homme croit en des forces surnaturelles et le traitement des maladies devient indissociable de la magie. L'art de guérir présente un caractère sacré, donc réservé aux dieux. La maladie est une punition qu'ils infligent ; eux seuls peuvent guérir. Progressivement, de religieux, l'art de guérir deviendra rationnel [6].

Au-delà du détail, ce sont les nombreuses contradictions, les conflits de pensée qui jalonnent l'évolution de la thérapeutique. Il y a conflit permanent entre expérimentation et esprit de système, chaque progrès étant une victoire sur ce dernier. De même, il y a conflit entre médicaments anciens et médicaments nouveaux ; entre médicaments chimiques et médicaments d'origine végétale. L'histoire du médicament reflète périodes d'obscurantisme et périodes de lumières. Mais à chaque époque, il y a coexistence entre médicaments archaïques et médicaments de progrès [6].

Le Grand Siècle illustre ces contradictions. Il est, à la fois, le siècle des thérapeutiques ridiculisées par Molière et celui où l'art de guérir tire profit de la découverte du monde par l'emploi de plantes nouvelles : thé, café, cacao, et surtout ipéca et Quinquina.

Mais le siècle majeur est le XIXe. On extrait des végétaux les principaux agents de leur action : alcaloïdes et glucosides. C'est le siècle de l'isolement de la morphine, de la papavérine, de la codéine, de la quinine, de la strychnine, de la colchicine, de la cocaïne, de l'atropine, des digitalines et ouabaines. C'est aussi celui de l'anesthésie par le chloroforme, l'éther, le protoxyde d'azote, etc. C'est celui des grands noms de la pharmacie : Pelletier, Caventou, Houdé, Nativelle, Berzélius, Balard, Liebig. C'est le siècle de Claude Bernard et de l'expérimentation, celui de Pasteur avec la découverte des microbes et des vaccins. C'est aussi celui du début de l'industrie pharmaceutique [6].

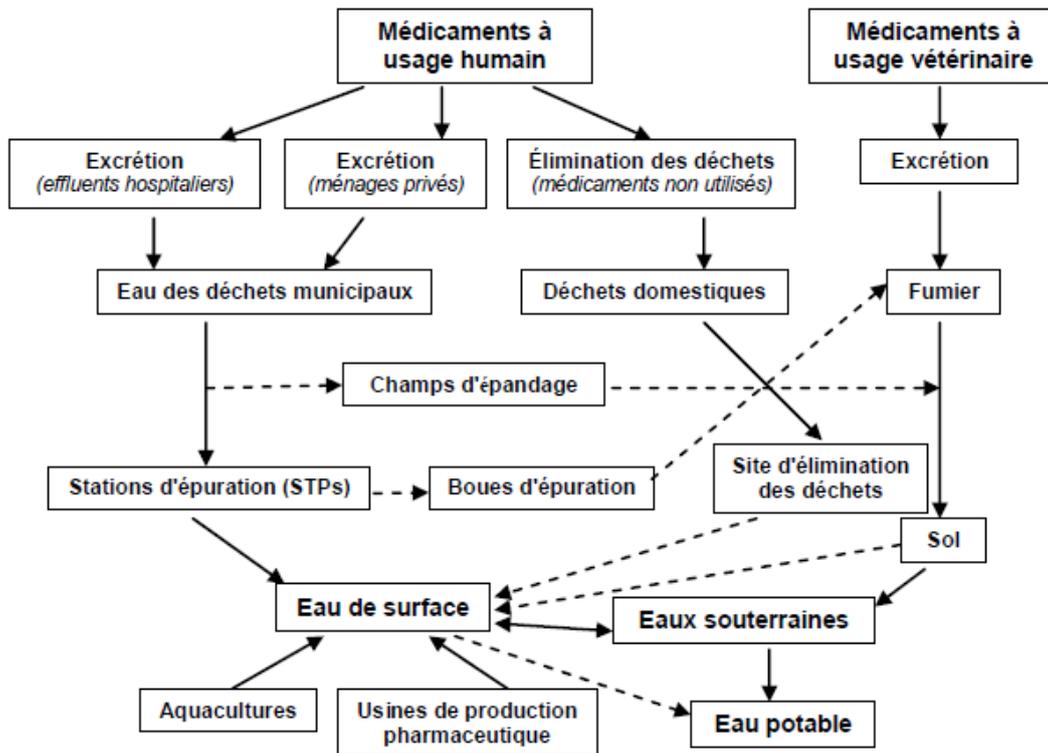
Le XXe siècle voit la réalisation des espérances du précédent et, en outre, la naissance de conceptions originales résultant à la fois de l'apparition de maladies nouvelles et du progrès des connaissances, comme celles concernant les neuromédiateurs, l'allergie, l'immunité pharmacologie, etc... [6].

### **I.1.2 Origine des substances pharmaceutiques dans l'environnement**

Les substances d'origine pharmaceutique retrouvées dans l'environnement proviennent vraisemblablement de plusieurs sources :

- ✓ Effluents hospitaliers,
- ✓ Urines de personnes 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.2 montre les sources et les voies possibles de la présence de résidus de produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. Certains de ces composés sont susceptibles de se retrouver finalement dans l'eau du robinet [4].



**Figure I.2 :** Schéma montrant les sources possibles et les voies de la présence de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [4].

En 2002, une étude très complète a été publiée en Allemagne par T. Heberer [4]. Les principales classes de substances pharmaceutiques classées par application thérapeutique, ont été recherchées et quantifiées dans les eaux de rivière, les eaux résiduaires et dans certains cas dans les eaux potables. Les classes de substances concernées sont les suivantes :

- Analgésiques, anti-inflammatoires ;
- Antibiotiques ;
- Antiepileptiques ;
- $\beta$ -bloquants ;
- Hypocholesterolemians ;
- Agents de contraste iodés ;
- Cytostatiques ;
- Hormones de synthèse / contraceptifs.

### I.1.3 Devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Après leur utilisation thérapeutique ou diagnostique, les médicaments ne sont pas toujours complètement métabolisés ; ainsi les médicaments humains et/ou leurs

métabolites sont rejetés continuellement dans les eaux usées [7]. Or les stations d'épuration ne permettant pas leur complètent élimination. La qualité de l'eau sortant est généralement mesurée à l'aide de paramètres qui quantifient l'élimination de l'azote, du phosphate, des agents pathogènes, des matières particulaires et des ions métalliques. Cependant, ces usines d'exploitation ne sont pas conçues pour éliminer efficacement des polluants émergents tels que les produits pharmaceutiques [8].

Le rendement d'élimination des molécules pharmaceutiques dans les stations d'épuration est fonction des caractéristiques des stations, mais également des propriétés physico-chimiques des molécules en question et celles de leurs métabolites [9].

Le devenir des molécules selon leurs propriétés peut se résumer ainsi :

- Les composés biodégradables comme l'aspirine sont minéralisés en CO<sub>2</sub> et en eau,
- Les composés comme le bézafibrate vont s'adsorber dans les boues,
- Les composés comme l'Ibuprofène et le paracétamol se retrouveront directement dans les effluents puis dans les eaux de surface.

#### I.1.4 Toxicité pour les organismes vivants

Comme toute substance chimique, les produits pharmaceutiques peuvent être des agents de toxicité, des maladies chroniques et même de décès.

Donc, selon les conséquences provenant des médicaments, on distingue qu'il existe :

- **Toxicité aiguë** : c'est le résultat de la prise d'une grande quantité de produit en une seule ou plusieurs fois très rapprochées. Les signes cliniques de ce type de toxicité se manifestent rapidement après l'ingestion de la substance toxique.
- **Toxicité chronique** : dans ce cas, la toxicité est normalisée et les doses prises par le consommateur plusieurs fois sont non létales, puisqu'elles ne dépassent pas le seuil admissible.
- **La toxicité subaigüe** : contrairement au premier type, la toxicité subaigüe permet d'identifier et de prévoir les organes cibles par la matière nocive sur lesquels elle agit [10].

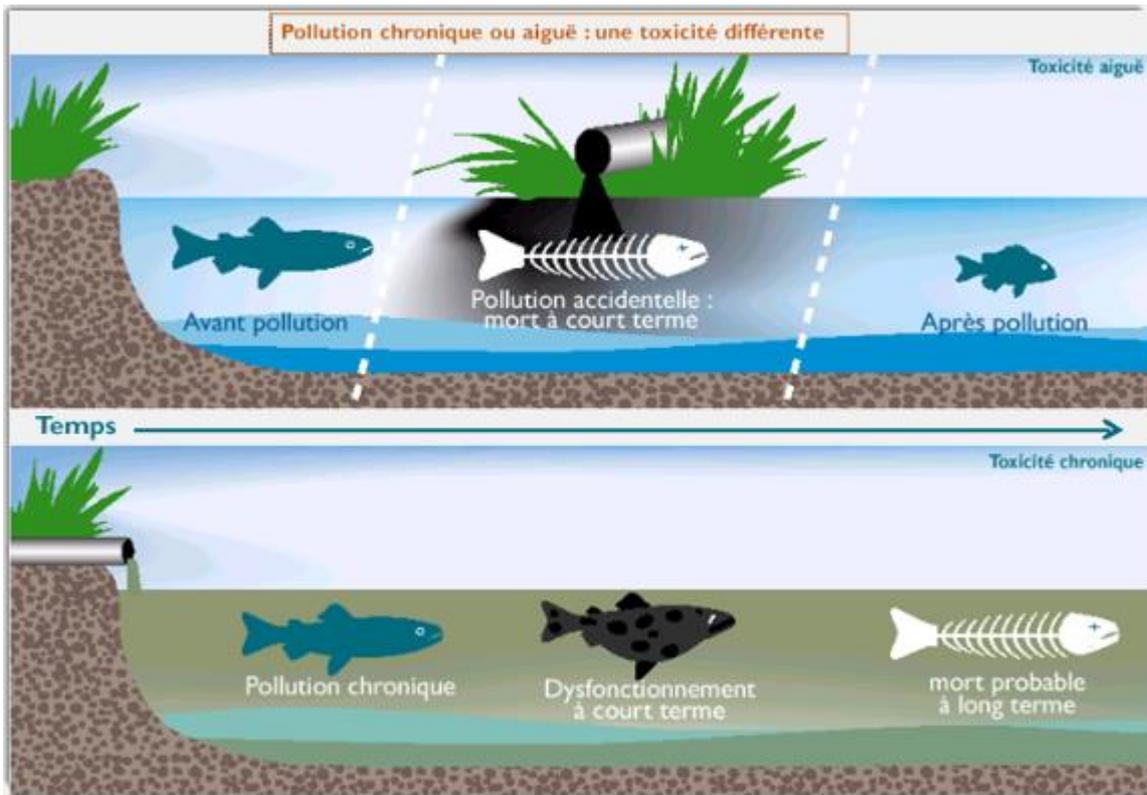


Figure I.3 : Différence entre la toxicité aiguë et toxicité chronique [10].

### I.1.5 Un possible danger pour l'homme

Les eaux superficielles et souterraines constituant la ressource de production d'eau destinée à la consommation humaine. L'homme est le dernier maillon de la chaîne qui subit les conséquences de la pollution de l'eau par les médicaments.

En général, les effets sur l'être humain de cette contamination à faibles doses sont encore inconnus. Néanmoins, on ne peut négliger la nécessité d'évaluer les risques à long terme d'une exposition prolongée à des traces de produits pharmaceutiques et de leurs produits de dégradation, notamment pour certaines populations à risques comme les enfants, les fœtus et les personnes souffrant de déficiences enzymatiques [9].

### I.1.6 La pollution par les anti-inflammatoires

Les effets de faibles doses des anti-inflammatoires disséminés dans l'environnement sont encore assez mal connus. Les anti-inflammatoires sont libérés à très faibles concentrations mais en permanence dans le milieu naturel et ce phénomène est complexe à appréhender [20]. Parmi ces anti-inflammatoires on cite : Acide Acétylsalicylique, Diclofenac, Codéine, Acétaminophène, Métamieol, Ibuprofène...

La plupart des molécules thérapeutiques subissent après ingestion, des transformations chimiques donnant naissance à des métabolites pouvant être plus ou moins actifs, plus ou moins toxiques. Les substances pharmaceutiques et leurs métabolites peuvent également être dégradés par des processus biotiques et/ou des processus abiotiques [11-13]. La dégradation de sous-produits est également un sujet de préoccupation, car ils peuvent avoir une toxicité similaire ou supérieure à celle des composés parents [14, 15]. Certaines études de dégradation photochimique en lumière naturelle montrent l'apparition possible de dérivés photochimiques plus toxiques que les composés parents [16].

### **I.1.7 Présence de l'ibuprofène dans l'environnement**

La présence de l'ibuprofène dans l'environnement est occasionnée par les rejets de nombreuses sources diffuses et ponctuelles. Ces sources de rejets sont difficiles à quantifier en peu d'études ont été réalisées à ce sujet.

Le comportement de l'ibuprofène dans les milieux aqueux n'est pas bien connu, mais peut être estimé à partir de ses caractéristiques physico-chimiques et des conditions du milieu. Les facteurs physiques et chimiques locaux tels que le pH, la température, la dureté, la concentration de la matière en suspension et le potentiel d'oxydoréduction expliquent en grande partie le comportement environnemental des médicaments dans l'eau [10].

### **I.1.8 Consommation**

Le tableau I.1 présente les données disponibles concernant la consommation annuelle totale d'ibuprofène dans divers pays. Ces données indiquent des consommations variant entre 1,9 et 2 400 tonnes annuellement.

**Tableau I.1** : Consommation annuelle de l'Ibuprofène dans divers pays [5].

Pays	Consommation annuelle de l'Ibuprofène (Tonnes/an)
Allemagne (2001)	344.89
Australie (1998)	14.2
Autriche (1997)	6.7
Canada (2001)	250
Danemark (1997)	33.79
Etats-Unis (2000)	2300
France (1998)	166
Italie (2001)	1.9
Royaume-Uni (2000)	162.2
Suisse (2004)	25.0

### **I.1.9 Les différentes techniques de traitement**

Pour atteindre la qualité conforme à la réglementation à partir d'une eau brute, il est nécessaire de mettre en place des traitements efficaces et multiples. Ils forment une chaîne de traitement, plus ou moins sophistiquée qui doit être évolutive étant donné que les caractéristiques de l'eau à traiter ainsi que les exigences normatives sont susceptibles d'être modifiées. Les méthodes utilisées sont classées selon 3 catégories principales : les procédés physiques, biologiques et chimiques [16].

#### **I.1.9.1 Procédés physiques**

L'adsorption sur charbons actifs est très répandue. Le charbon est dit actif après avoir subi diverses opérations telles que la pyrolyse. Ces opérations permettent de le rendre poreux (surface spécifique de 700 à 1500 m<sup>2</sup>/g) et d'augmenter sa surface d'échange avec l'eau [17]. De nombreux adsorbants sont retenus par le charbon ainsi transformé. Ses propriétés ont été largement utilisées pour la purification de l'air et la dépollution des eaux potables, en particulier pour le traitement des polluants organiques et inorganiques [18,19].

La principale limite d'un tel traitement réside dans le fait qu'en aucun cas les polluants ne sont dégradés mais concentrés sur le charbon actif qui doit être traité ultérieurement afin de le régénérer. De plus, le coût du charbon actif est relativement élevé [16].

### **I.1.9.2 Procédés biologiques**

Les procédés d'épuration par voie biologique sont basés sur la biotransformation microbienne des polluants. Cependant, la majorité des produits pharmaceutiques sont très stables et non biodégradables. Si ces techniques sont adaptées à un grand nombre de polluants organiques, elles ne sont pas toujours applicables sur les effluents industriels en raison des fortes concentrations de polluants, de leur toxicité qui entraînerait la mort des microorganismes ou de leur très faible biodégradabilité. De plus, ces techniques génèrent de quantités importantes de boues devant être retraiter et donc un coût supplémentaire au procédé [19].

### **I.1.9.3 Procédés d'oxydation chimique**

Lorsque les eaux usées contiennent des micropolluants toxiques, persistants et non biodégradables, les procédés biologiques et physico-chimiques restent inefficaces et l'oxydation chimique s'impose. Les techniques d'oxydation chimique permettent d'oxyder partiellement ou totalement les matières organiques, les germes vivants, les bactéries et les métaux tels que le fer ou le manganèse. Ainsi, les agents oxydants tels que le chlore, le peroxyde d'hydrogène et l'ozone sont principalement utilisés. Cependant l'oxydation chimique avec l'un de ces oxydants n'est pas toujours efficace pour le traitement des polluants organiques émergents. En effet, les polluants organiques étant conçus pour résister à la dégradation, ils sont stables chimiquement, non biodégradables, toxiques et cancérigènes [20]. D'une part les techniques classiques de traitement telles que l'adsorption [21], la coagulation [22] et la filtration [23] sont moins adaptées parce qu'elles transportent la pollution d'une phase à une autre et nécessitent un procédé de retraitement ultérieur de concentrât.

Dans certains cas, l'oxydation chimique classique reste insuffisante, soit pour des raisons de rapidité (cinétique lente), soit parce que certains polluants sont réfractaires, ou encore parce que l'oxydation reste partielle et conduit à la formation d'intermédiaires plus toxiques que le polluant initial. Pour pallier à toutes ces limites, les technologies émergentes d'oxydation avancée, toutes basées sur la formation in situ d'espèces radicalaires oxydantes, ont été développées [19].

## I.2 Procédés d'oxydations avancées

### I.2.1 Définition, principe et classification

Les processus d'oxydation avancés POAs, au sens large, sont un ensemble de procédures de traitement physicochimique conçues pour détruire des matières organiques (et parfois inorganiques) en suspension ou en solution dans l'eau d'effluents domestiques, urbains ou industriels, par oxydation via des réactions avec des radicaux hydroxyles ( $\text{HO}^{\bullet}$ ).

Ces entités produites sont : libres, hautement actives, réagir rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques, réputés difficilement oxydables par voie biologique ou par des traitements chimiques conventionnels à température et pression ambiantes [24].

### I.2.2 Classification des POA

On peut classer les POAs par procédés photochimiques et procédés non photochimiques, comme l'indique le tableau I.2.

*Tableau I.2 : Différents procédés d'oxydation.*

Procédés photochimiques.	Procédés non photochimiques.
UV	Peroxonation ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )
UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Procédé Fenton ( $\text{Fe(II)}/\text{H}_2\text{O}_2$ )
Photo-Fenton	Sonochime
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse (UV / $\text{H}_2\text{O}_2$ )	Oxydation électrochimique

### I.2.3 Génération des radicaux hydroxyles $\text{OH}^{\bullet}$

Les POAs sont fondées sur le même principe de base : générer des espèces radicalaires très oxydantes, comme par exemple les radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^{\bullet}$ ), pour dégrader les polluants organiques. De par leur très forte réactivité et grand pouvoir oxydant, les radicaux hydroxyles sont des oxydants peu sélectifs, qui sont capables de dégrader toutes sortes de polluants organiques ou organométalliques (Tableau I.3). Il faut signaler que d'autres espèces réactives de l'oxygène, telles que les radicaux peroxy, hydroperoxy et superoxy peuvent également avoir un pouvoir oxydant sur la matière organique.

Tableau I.3 : Comparaison des pouvoirs oxydants de divers oxydants chimiques.

Oxydant	E° (V/ENH)
F <sub>2</sub>	3,03
OH	<b>2,8</b>
O <sub>3</sub>	2,07
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en milieu acide	1,78
HO <sub>2</sub>	1,7
Cl <sub>2</sub>	1,36
O <sub>2</sub>	1,23

### I.2.4 Photo-Fenton

Le procédé de photo-Fenton constitue une alternative attractive pour la dégradation de contaminants persistants. Il est basé sur la réaction redox entre Fe(II) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> avec la génération photocatalytique du Fe(II), puisque le milieu est exposé à l'irradiation UV.

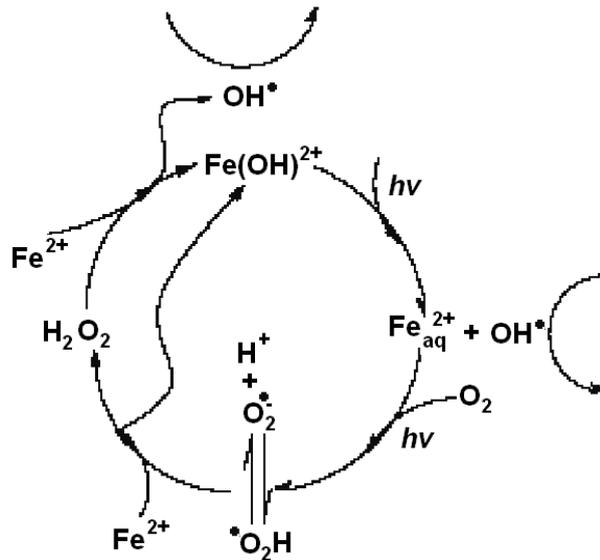


Figure I.4 : Schéma réactionnel du procédé photo-Fenton.

Cependant l'irradiation UV ne conduit pas seulement à la formation supplémentaire des radicaux HO<sup>•</sup> mais aussi au recyclage du catalyseur Fe<sup>+2</sup> par réduction de Fe<sup>+3</sup>, ce qui entraîne l'augmentation des Fe<sup>+2</sup> par conséquent l'accélération de la réaction [24].



Dans le procédé photo-Fenton, en plus des réactions du procédé Fenton, la formation du radical hydroxyle se produit également par les réactions suivantes [6]:



L'efficacité du traitement photo Fenton dépend essentiellement des concentrations en ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  et évidemment de l'intensité lumineuse. Plus la concentration en  $\text{Fe}^{2+}$  et/ou  $\text{H}_2\text{O}_2$  augmente plus la quantité de  $\text{OH}^\bullet$  produit s'accroît et par conséquent plus le taux de dégradation est important. Mais les concentrations trop élevées de ces réactifs peuvent diminuer l'efficacité du procédé à cause d'augmentation de la vitesse des réactions parasites. D'où la recherche d'un rapport  $r = [\text{H}_2\text{O}_2] / [\text{Fe}^{3+}]$ . Le taux de dégradation est relativement élevé jusqu'à ce que  $\text{H}_2\text{O}_2$  ait complètement réagi et n'est plus que le résultat des réactions photochimiques une fois  $\text{H}_2\text{O}_2$  consommé. Bien que moins exposé à la turbidité de la solution que les autres procédés de photolyse, ce procédé en est malgré tout dépendant.

Les avantages du procédé photo-Fenton au-delà de la réaction de Fenton sont les suivantes:

- Un apport supplémentaire de radicaux  $\text{OH}^\bullet$  par la photo-réduction du  $\text{Fe}^{3+}$ .
- Une production *in situ* d'ions ferreux qui catalysent la réaction de Fenton.
- Une minimisation de la réduction des  $\text{OH}^\bullet$  par le  $\text{Fe}^{2+}$  puisque ce dernier est introduit dans le milieu réactionnel en quantité catalytique et régénéré *in situ* [29].

L'un des inconvénients de cette technique est l'apport continu d'énergie externe (rayonnement UV) par utilisation d'une lampe UV dont la durée de vie est à prendre en compte. En outre, il s'en suit la génération de photo-produits parfois difficiles à identifier [25].

### I.2.5 Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation  $\text{UV} \leq 300 \text{ nm}$ . La photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2$  est plus efficace que l'ozonation et son facile à appliquer, mais son efficacité est moindre due au faible coefficient d'extinction UV de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Dans un système à réacteur fermé, malgré on a une hausse de la concentration en peroxyde, le gain en efficacité pour des eaux de forte absorption UV sera limité. De plus, ce réactif est extrêmement instable lorsqu'il est concentré et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique (98,6KJ/mol). Par ailleurs, les conditions de milieu (température, pH,  $[\text{H}_2\text{O}_2]$ ) et la présence de consommateurs de radicaux est affect sur la production des radicaux [26].



La vitesse de décomposition photolytique du peroxyde d'hydrogène augmente en conditions basiques [28] mais en fonction du polluant à traiter, des auteurs ont prouvé que la décomposition pouvait être plus rapide en conditions acides [27]. Le procédé est donc très dépendant du pH.

Le principal inconvénient est que la présence de composés organiques dans l'eau provoque l'absorption d'une partie du rayonnement UV, ralentissant la vitesse de décomposition de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en deux radicaux  $\text{OH}^\bullet$  [29].

### I.2.6 Quelques exemples sur la dégradation des anti-inflammatoires par les POAs

*Tableau I.4 : Exemples sur les taux de dégradations maximales de l'Ibuprofène par différents POAs.*

POA	Taux de dégradation maximal (%)
Oxydation anodique.	Dégradation complète par les anodes Pt et BDD [3]
Ozonation simple ( $\text{O}_3$ )	12% [3]
Ozonation combinée avec $\text{H}_2\text{O}_2$ ( $\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ )	99.4% [3]
Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )	90.92% [3]
Photo-Fenton (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{+2}$ )	95.96% [3]

*Tableau I.5 : Exemples sur les taux de dégradations maximales de l'Aspirine par différents POAs.*

POA	Taux de dégradation maximal (%)
Fenton	57% [30]
Photolyse de $\text{H}_2\text{O}_2$ (UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ )	78% [30]
Photocatalyse (UV/ $\text{TiO}_2$ )	72% [31]

### **I.3 Conclusion**

L'ibuprofène est un anti-inflammatoire largement utilisé dans le monde. Il a été détecté dans les eaux superficielles ou souterraines dans plusieurs sites dans le monde. Malgré les doses très faibles détectées, il peut provoquer des risques aigus pour l'environnement et l'être humain, il est donc nécessaire de développer des techniques plus puissantes et plus économiques pour limiter leur présence dans le milieu aquatique.

Les POAs apparaissent comme les procédés les plus adaptables dans le traitement des eaux contaminées par des composés pharmaceutiques, une technique de traitement plus appropriée à l'élimination des effluents médicamenteux est celle a le pouvoir de dégrader les molécules jusqu'à la minéralisation complète afin d'éviter l'accumulation des sous-produits pouvant être plus dangereux que les polluants parents et plus particulièrement, empêcher la formation des composés cancérogènes [1].

Il est à noter que l'efficacité des POAs dépend de plusieurs facteurs dont la nature et la concentration des réactifs utilisées ainsi que le composé à éliminer.

*Chapitre II :*  
*Matériels et Méthodes*

---

## Introduction

Dans ce chapitre, l'ensemble du matériel et des méthodes utilisés pour la présente étude seront présentés. Le matériel comprendra principalement les réactifs chimiques, le dispositif d'irradiation, le composé organique à étudier et le photo-réacteur employés. Par la suite, les protocoles expérimentaux seront décrits en détail. Enfin, nous préciserons la méthode analytique employée.

### II.1. Produits chimiques et matériels utilisés

#### II.1.1 Produits chimiques

Au cours de ce travail, nous avons eu besoin d'un certain nombre de réactifs chimiques consignés dans le tableau ci-dessous. Il s'agit essentiellement de composé modèle, des réactifs pour diverses applications, des acides et bases pour ajuster et contrôler le pH du milieu réactionnel.

*Tableau II. 1 : Produits chimiques utilisés au cours de cette étude.*

Produit	Formule	Pureté	Provenance
Ibuprofène	C <sub>13</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	100%	LABORATOIRES MIRENAL
Sulfate de fer (II)	FeSO <sub>4</sub>	99%	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Peroxyde d'hydrogène	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	30%	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Hydroxyde de sodium	NaOH	98.8%	BIOCHEM CHEMOPHARMA
Acide chlorhydrique	HCl	36%	BIOCHEM CHEMOPHARMA

Tous ces composés sont utilisés sans purification préalable, ils sont de grade analytique.

#### II.1.2 Produit pharmaceutique étudié

Un composé pharmaceutique a été sélectionné pour ce travail. Leur caractéristique est décrite ci-dessous. Il s'agit du principe actif de l'ibuprofène. Ce produit provient du laboratoire MIRENAL, N° de lot : IB5C0465 prélevé le 08/04/2021.

### **II.1.3 Ibuprofène**

**Ibuprofène** est la dénomination commune internationale de l'acide 2-[4-(2-méthylpropyl) phényl] propénoïque. Il s'agit de la substance active d'un médicament AINS (anti-inflammatoire non stéroïdien) utilisé pour soulager les symptômes de l'arthrite, de la dysménorrhée primaire, de la pyrexie et comme analgésique, spécialement en cas d'inflammation.

L'ibuprofène a été développé par la division de recherche du groupe Boots UK dans les années 1960 et a été breveté en 1961, à la suite d'un test systématique des propriétés antipyrétiques et analgésiques de 600 molécules potentielles. Il est commercialisé sous divers noms commerciaux (par exemple Brufen, Advil, Nurofen, Upfen, Motrin, Algifen, Algifor, etc.).

L'ibuprofène (acide 2-(4-isobutylphényl) propionique) est un médicament appartenant au groupe des dérivés de l'acide propionique [32] et utilisé en médecine humaine pour fluidifier le sang et pour traiter des maux de tête, des douleurs musculaires et menstruelles douloureuses, la fièvre et l'arthrite avec des effets indésirables gastro-intestinal et hématologiques nettement moins que les autres médicaments de la même famille [33]. Les données des travaux scientifiques indiquent que l'ibuprofène n'a pas d'effet sur la prévention du VIH [34]. La biodisponibilité de ce médicament est relativement faible après l'administration par voie orale, car il est peu soluble dans l'eau, et considéré comme un médicament hydrophobe [35].

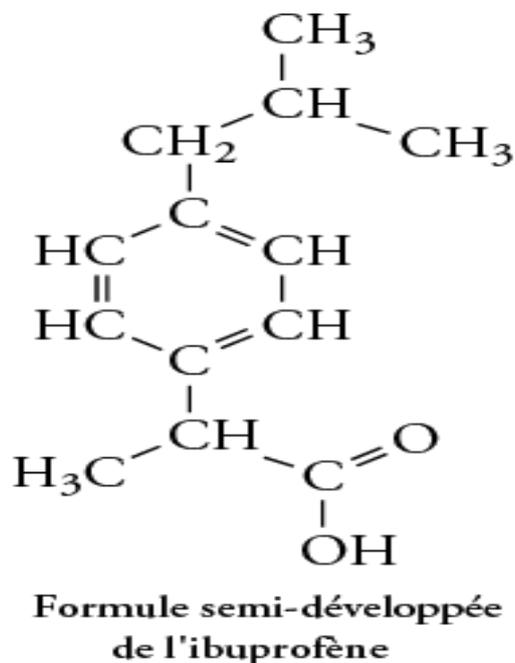


Figure II.1 : Formule semi développée de l'ibuprofène.

#### II.1.4 Propriétés physico-chimiques de l'Ibuprofène

Les propriétés physico-chimiques de l'ibuprofène sont regroupées dans le tableau II.2.

Tableau II. 2 : Propriétés physiques et chimiques de l'ibuprofène.

Propriétés physico-chimiques	Spécification
La formule brute	C <sub>13</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
La masse molaire (g/mol)	206.281
La solubilité (mg/L)	43
pKa (à 25°C)	4,54
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )	0,2 à 0,6
Température d'ébullition (°C)	75 à 77,5
Longueur d'onde maximale (nm)	222
Tension de vapeur (Pa)	2,47*10 <sup>-2</sup>

D'après le diagramme de spéciation de l'ibuprofène (figure II.2), il a été observé que, pour pH = 2, l'ibuprofène est presque tout dans sa forme non ionisée (pourcentage d'ionisation égal à 0,4 %), tandis que pour un pH supérieur à 8, l'Ibuprofène est complètement dissocié

(pourcentage d'ionisation égal à 99,9 %). De plus, lorsque le  $\text{pH} = \text{pKa}$  le pourcentage d'ionisation est égale 50% ( $[\text{A}^-] = [\text{HA}]$ ).

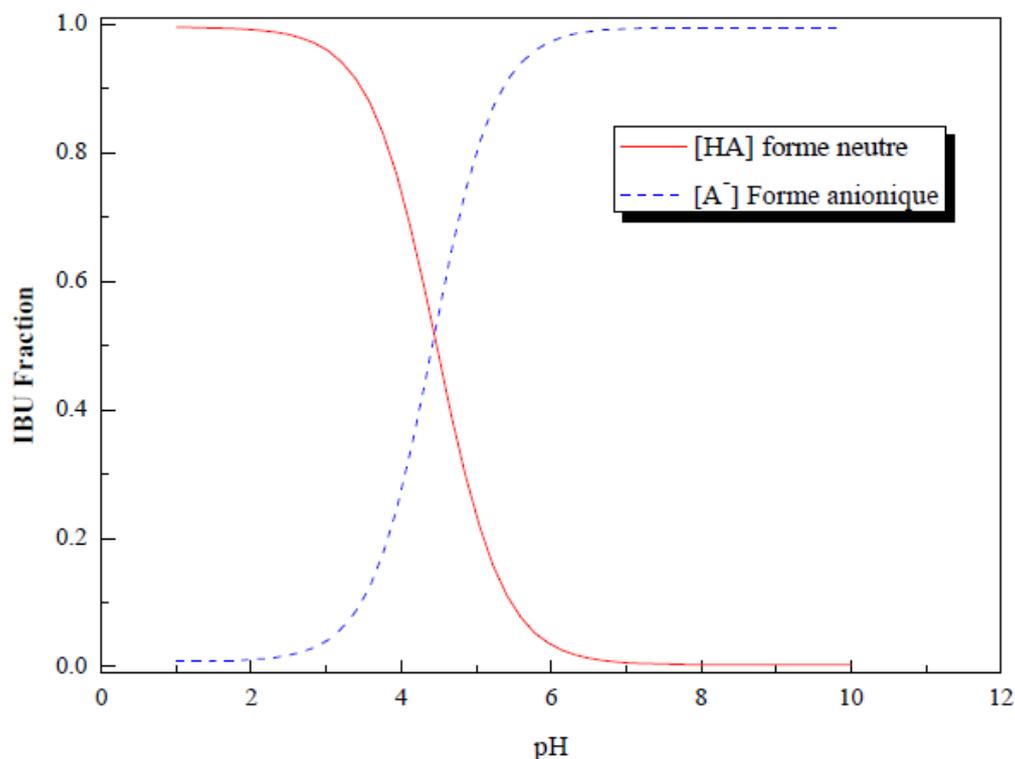


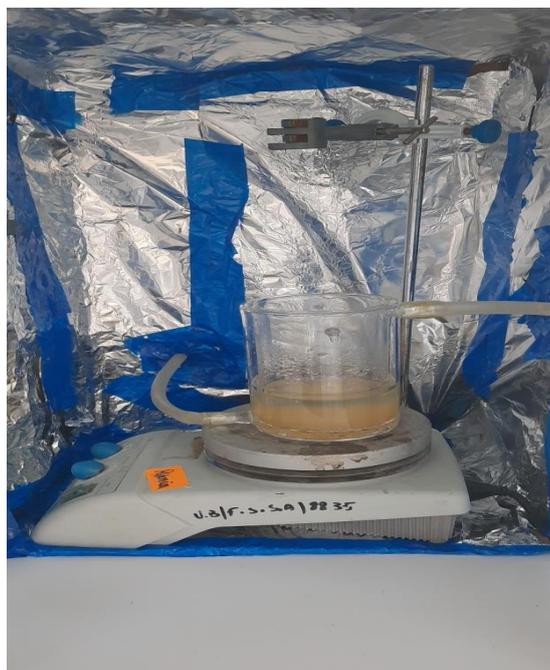
Figure II. 2 : Diagramme de spéciation de l'Ibuprofène à  $T=24\text{ °C}$  [36].

### II.1.5 Dispositif expérimental

Les expériences de dégradation de l'Ibuprofène à savoir photo-Fenton et photolyse de  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$  ont été menées dans un réacteur cylindrique à double enveloppe en verre borosilicaté d'une capacité effective d'un litre (figure II.3). Il a un diamètre extérieur de 100 mm, une hauteur de 340 mm et une épaisseur de 10 mm. L'irradiation de la solution est assurée par une lampe UV de marque LED d'une puissance de 12, 14 et 20 W placés verticalement à une distance de 5 cm. Pendant toutes les expériences, un système d'agitation magnétique (500 tr/min) permet l'homogénéisation de la solution. La température a été maintenue constante sur toute la durée du traitement par circulation d'eau du robinet. Des concentrations de sulfate de fer et peroxyde d'hydrogène ont été ajoutés à la solution. Le réacteur est recouvert par un film d'aluminium avant la mise sous tension de la lampe, pour se protéger du rayonnement UV émis et pour éviter l'exposition des radiations artificielles, afin d'éviter la réflexion des photons transmis du système installé. Les solutions mère de l'anti-inflammatoire étudié (l'ibuprofène) ont été préparées par la dissolution d'une quantité de 10

mg dans un litre d'eau distillée, la dissolution de la molécule dure entre de 20 à 30 min sous l'agitation et à l'abri de la lumière.

Les prélèvements d'échantillons de la solution traitée (5 ml), effectués manuellement au moyen d'une pipette pasteur à des intervalles de temps prédéfinis, sont filtrés au travers d'une membrane de 45  $\mu\text{m}$  puis analysés par la mesure de l'absorbance.



*Figure II.3 : Montage utilisé.*

## **II.2 Méthode d'analyse**

### **II.2.1 pH mètre**

Les mesures de pH ont été effectuées avec un pH mètre de marque (Adwa AD1030 pH/mV & Temperature meter) à affichage numérique muni d'une électrode en verre. Pour l'ajustement de pH, de l'acide chlorhydrique de 0.1 M ou de NaOH de 0.1 M est ajouté à la solution.

### **II.2.2 Spectrophotométrie UV-Visible**

Les concentrations de l'ibuprofène sont facilement mesurées par spectrophotométrie grâce à un spectrophotomètre UV-visible de marque SHIMADZU UV-1280 avec une cellule optique en quartz (1 cm). La longueur d'onde des maximale d'absorption égale à  $\lambda_{\text{max}}=222\text{nm}$ .



**Figure II.4 :** Spectrophotomètre (SHIMADZU UV-1280).

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Son principe est basé sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. En effet, Lorsqu'une lumière d'intensité  $I_0$  passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbé par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité  $I$  inférieure à  $I_0$ . L'absorbance (Eq II.1), est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible [37].

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} \quad (\text{Eq II.1})$$

Avec :

A : l'absorbance.

$I_0$  : l'intensité initiale de la lumière traversée.

I : l'intensité de la lumière transmise.

La loi de Beer-Lambert (Eq II.2) établit que l'absorbance  $A_\lambda$  d'une solution est proportionnelle, d'une part, à sa concentration C et, d'autre part, à la longueur l du trajet parcouru par la lumière dans la solution :

$$A_\lambda = \epsilon_\lambda \cdot C \cdot l \quad (\text{Eq II.2})$$

Avec :

$A_\lambda$  : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde  $\lambda$ .

$C$  : (mol/L) la concentration de l'espèce absorbante.

$\epsilon_\lambda$  : (L/mol/cm) est le coefficient d'extinction molaire.

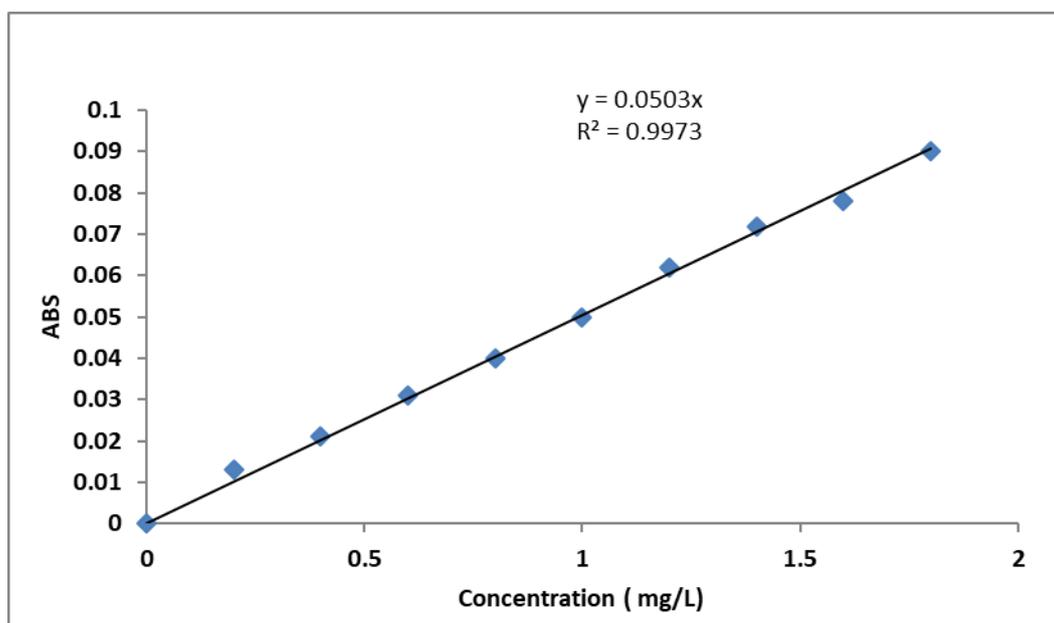
$l$  : Longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuve utilisée (cm).

### II.2.3 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage des différentes concentrations au maximum d'absorption d'anti-inflammatoire est illustrée sur la figure II.5. L'absorbance des différentes concentrations sont données dans le tableau II.3.

*Tableau II.3 : Absorbance des différentes concentrations d'anti-inflammatoire.*

$C$ (mg/L)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6	1.8
$ABS$	0	0.013	0.021	0.031	0.04	0.05	0.062	0.072	0.078	0.09



*Figure II.5 : La courbe d'étalonnage.*

*Chapitre III :*  
*Résultats et Discussions*

---

## **Introduction**

Les procédés dits d'oxydation avancés permettent la dégradation en milieu aqueux des polluants organiques persistants et potentiellement toxiques pour l'homme et pour l'environnement. Ce travail est consacré à l'étude de l'élimination de l'Ibuprofène par des procédés d'oxydations avancées (POAs), qui se trouve, en quelque ppm dans une solution aqueuse. L'efficacité de ses procédés repose sur la production in situ de radicaux hydroxyles ( $\text{OH}^\bullet$ ), qui par leur potentiel d'oxydation élevé, permettent d'atteindre la minéralisation de la matière organique en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ . Les techniques Photo-Fenton et la Photolyse ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$ ) sont les POA appliqués au cours de cette approche. La cinétique de dégradation de l'Ibuprofène a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, en mesurant les absorbances des échantillons à une longueur d'onde  $\lambda_{\text{max}} = 222 \text{ nm}$ .

### **III.1 Dégradation de l'Ibuprofène par le procédé Photo-Fenton**

L'irradiation de la réaction de Fenton régénère non seulement le  $\text{Fe}^{2+}$ , l'espèce catalytique dans la réaction de Fenton, mais produit également une quantité de radicaux hydroxyles supplémentaire, l'espèce responsable de la dégradation de la matière organique. En conséquence de ces deux effets, le procédé photo-Fenton devrait être plus efficace que le procédé Fenton classique.

La réaction photo-Fenton présente plusieurs avantages opérationnels et environnementaux. Les classes de composés organiques qui sont sensibles à la photo-dégradation via la réaction de Fenton sont assez bien connues. Le procédé photo-Fenton ne produit pas de nouveaux polluants et ne nécessite que de petites quantités de sel de fer.

À la fin de la réaction, si nécessaire, le Fe (III) résiduel peut être précipité sous forme d'hydroxyde de fer en augmentant le pH. Le peroxyde d'hydrogène résiduel qui n'est pas consommé lors du procédé se décomposera spontanément par l'irradiation UV. Ces caractéristiques font des procédés en phase homogène, en particulier le procédé photo-Fenton, le candidat idéal pour un traitement efficace des effluents industriels [38].

Ce procédé a été développé afin d'augmenter l'efficacité du procédé Fenton chimique par catalyse photochimique. En effet, la régénération photocatalytique d'ions ferreux par photo-réduction d'ions ferriques (produits par la réaction de Fenton) permet de catalyser le procédé. A pH optimal de 3, les ions ferriques se trouvent sous forme  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , la spéciation de fer qui absorbe le mieux l'irradiation UV dans la gamme de 300-400 nm. Cette opération

permet aussi d'utiliser une faible quantité d'ions ferreux (catalyseur) et de produire des radicaux OH<sup>•</sup> supplémentaires:



L'oxydation par le procédé photo-Fenton dépend de plusieurs facteurs susceptibles d'influencer l'efficacité du procédé. Dans cette partie, nous avons étudiés l'effet de certains paramètres tels que : l'intensité lumineuse, les concentrations initiales des réactifs (FeSO<sub>4</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la concentration du polluant et le rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/ [Fe<sup>2+</sup>] sur l'efficacité de la dégradation de l'ibuprofène.

### III.1.1 Influence de l'intensité lumineuse

L'intensité lumineuse est un paramètre très important puisque la réaction photo-fenton est dépendante des photons pour activer le catalyseur. L'étude de la variation de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'Ibuprofène a été réalisée en faisant varier différentes lampes dans un domaine allant de 12 à 20 W pour une concentration constante en polluant de 10 mg L<sup>-1</sup>. Pour cela, on a procédé à l'irradiation de la matière organique à chaque fois par une lampe à savoir 12, 14 et 20 W. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.1.

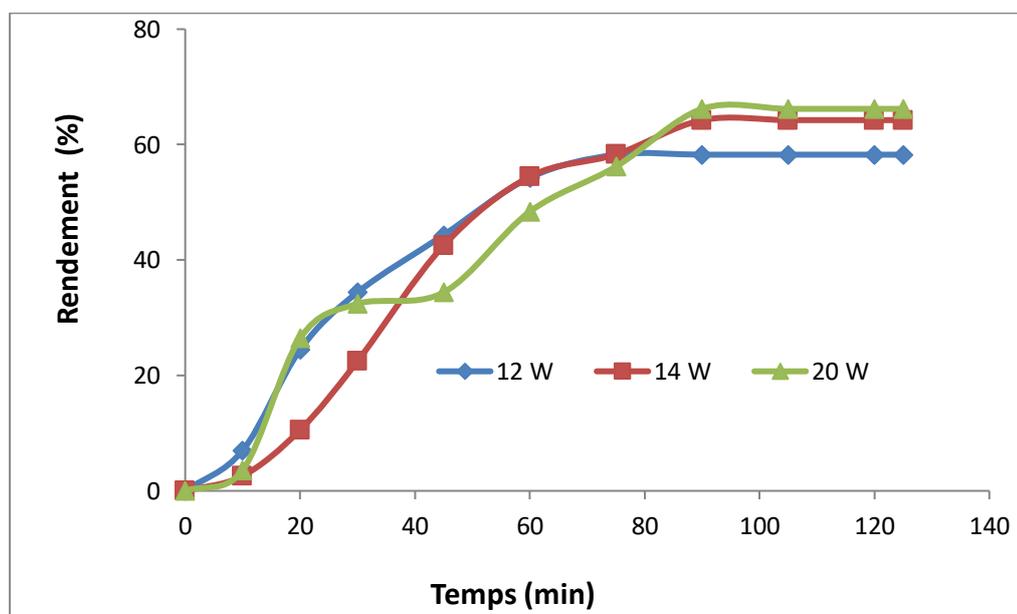


Figure III.1 : Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'ibuprofène.

([Ibp]=10mg/L ; [FeSO<sub>4</sub>]= [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]=1mM ; V=250ml ; pH=3).

D'après les résultats obtenus, nous observons que lorsqu'on a irradié la solution, contenant l'ibuprofène est partiellement éliminée pour les trois intensités lumineuses choisies.

En outre, plus l'intensité initiale du flux lumineux est importante, plus la vitesse de dégradation augmente, plus le temps nécessaire à sa disparition est court, en effet, le taux de dégradation de l'ibuprofène avec la lampe 20W atteint (66.19%) d'élimination après deux heures d'irradiation, soit supérieur qu'avec les deux autres lampes 14 et 12 W pour atteindre un taux d'élimination de l'ordre (64.23, et 58.25 % ) respectivement. Ce résultat est probablement dû à une saturation dans l'absorption de la lumière par les molécules de la matière organique [39]. Donc, ce résultat était attendu car l'augmentation de l'intensité est synonyme d'un apport plus important du nombre de photons incidents et par conséquent, une accélération du processus de photo-dégradation de la molécule pharmaceutique étudiée [40].

### **III.1.2. Influence de la concentration de $Fe^{2+}$ en fixant la concentration de $H_2O_2$**

La capacité des espèces du fer en solution pour catalyser la décomposition du peroxyde d'hydrogène dépend de leur forme oxydée qui change au cours de l'électrolyse.  $Fe^{2+}$  fraîchement additionné au milieu est un catalyseur efficace de la dégradation de  $H_2O_2$ . La quantité de radicaux hydroxyles produite par la réaction de Fenton est liée à la concentration en catalyseur. Une augmentation de la concentration en fer accélère la réaction sans influencer le rendement. L'influence d'une forte concentration de  $Fe^{2+}$  a pour conséquence une diminution de l'efficacité des procédés due à la réaction parasite entre  $OH^\bullet$  et  $Fe^{2+}$  [41].

Afin d'évaluer l'effet de la concentration d'ions ferreux (catalyseur), sur la dégradation de l'ibuprofène au cours du procédé photo-Fenton, des solutions polluées synthétiquement par 10 mg/L d'ibuprofène ont été soumises à la photodégradation pour une durée de 80 min. Ces expériences ont été menées avec des concentrations fixes de  $H_2O_2$  égales à 1 et 5mM, en variant la concentration de  $Fe^{2+}$  de 0,5 à 5mM; soit une variation du rapport R ( $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$ ) de 0.2 à 10. Les conditions opératoires sont résumées dans le tableau III.1.

**Tableau III.1** : Effet de la concentration du catalyseur ( $Fe^{2+}$ ) sur l'efficacité de dégradation des solutions d'ibuprofène, lors du procédé photo-Fenton.

[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	[Fe <sup>2+</sup> ] (mM)	R = [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/[Fe <sup>2+</sup> ]	Taux de dégradation (%)
<b>1</b>	0.5	2	24.45
	1	1	64.23
	<b>1.5</b>	<b>0.66</b>	<b>68.19</b>
	3	0.33	46.32
	5	0.2	52.28
<b>5</b>	0.5	10	70.17
	1	5	66.20
	<b>1.5</b>	<b>3.33</b>	<b>74.15</b>
	3	1.66	42.34
	5	1	70.17

La figure III.2 montre que pour une concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> donnée, une augmentation de la concentration d'ions ferreux conduit à la perte d'efficacité du procédé à cause de la réaction parasite suivante qui devient de plus en plus importante avec l'augmentation de la concentration du Fe<sup>2+</sup> (obtenu par photo-réduction du Fe<sup>3+</sup>) :

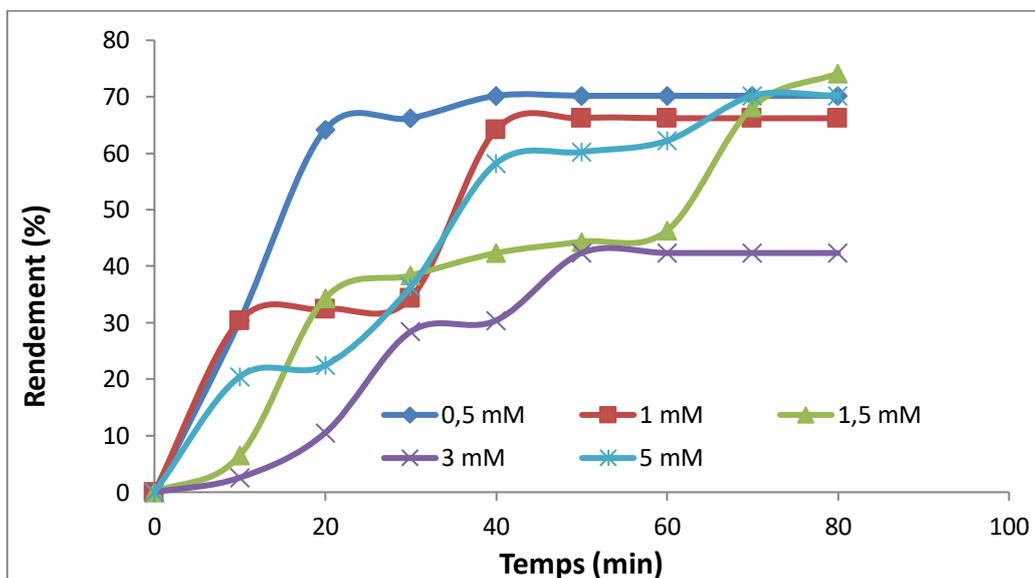
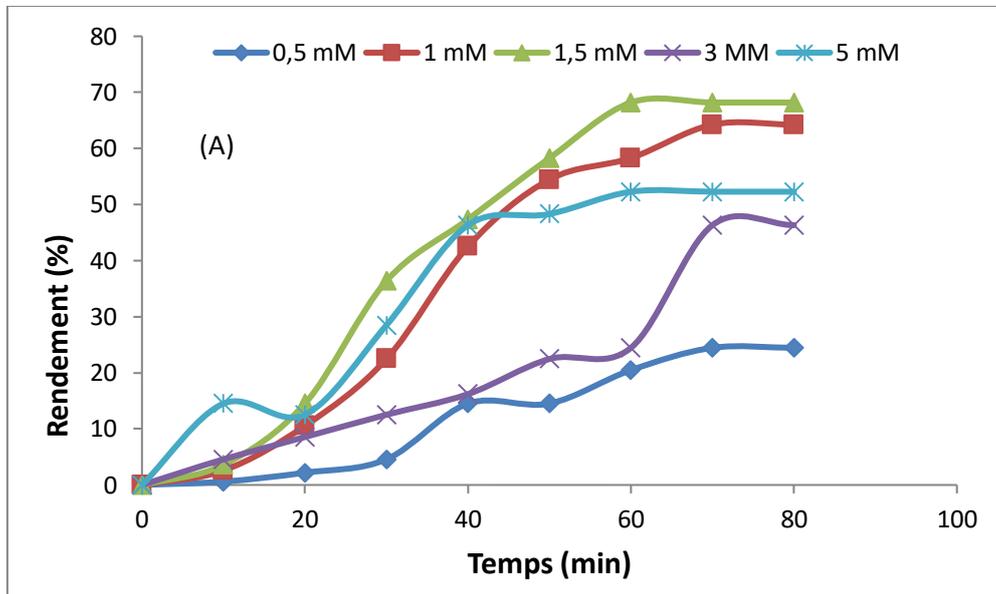


Cependant, pour des concentrations supérieures à 1,5mM nous constatons un ralentissement de la dégradation de la matière organique. Ce phénomène serait dû à la consommation des radicaux hydroxyles par les ions ferreux pour produire les ions ferriques. Les ions ferriques vont à leur tour réagir avec les radicaux hydroxyles induisant la production des radicaux peroxyde. Cette consommation des radicaux hydroxyles affecte négativement l'efficacité du procédé photochimique pour le traitement des matières organiques [42].

En outre, une énorme augmentation des ions ferreux se traduira par une augmentation de la quantité inutilisée de sels de fer, ce qui contribuera à une augmentation de la teneur totale en matières solides dissoute dans l'effluent et par conséquent une quantité de boues importante.

Ainsi, les études à l'échelle de laboratoire sont nécessaires pour établir la charge optimale des ions ferreux pour minéraliser les matières organiques qui dans notre cas se limite à 1.5mM en FeSO<sub>4</sub> [43, 44].

Ainsi, lorsque  $[H_2O_2] = 0.5mM$  la valeur optimale de la concentration de  $Fe^{+2}$  correspond à  $1.5mM$ , pour  $[H_2O_2] = 5mM$ , la concentration optimale de  $Fe^{+2}$  est de  $1.5mM$ . Les concentrations plus élevées inhibent la dégradation.



**Figure III.2** : Effet de la concentration de  $Fe^{2+}$  sur la dégradation de l'ibuprofène. ( $[ibu]=10mg/L$  ;  $[H_2O_2]=1mM$  ;  $V=250ml$  ;  $pH=3$  (A)=[ $H_2O_2=0.5$ ] =, (B)=[ $H_2O_2= 0.5$ ]).

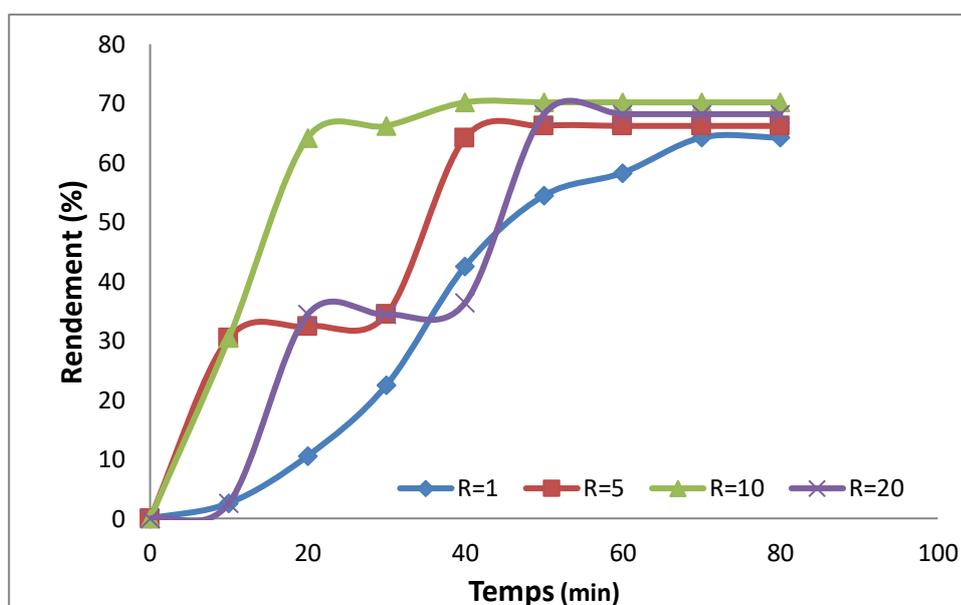
### III.1.3 Effet du rapport $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Il est cité dans la littérature que le rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  est un facteur clé pour améliorer le traitement. Ces deux réactifs réagissent avec les radicaux  $HO^\bullet$  et peuvent inhiber les réactions d'oxydation, si l'un des deux n'est pas à sa dose optimale. Il a été confire que le rapport optimale est celui qui assure d'atteindre le maximum de dégradation sans que les deux réagissent avec les radicaux  $HO^\bullet$ .

L'efficacité du procédé photo-Fenton dépend essentiellement du rapport de concentration des réactifs  $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$ . Le rapport qui favorise la réaction de Fenton est celui dont la concentration de peroxyde d'hydrogène est supérieure à la concentration des ions ferreux.

L'augmentation du rapport se traduit par l'augmentation de la concentration du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$ , ce qui accélère la formation des radicaux hydroxyles et conduit par conséquent une meilleure efficacité du traitement. Alors que dans le cas de faibles rapports (inférieur à 1) l'excès de fer entraine la formation d'une quantité importante de boues qui nécessitent à leur tour un traitement

C'est pourquoi nous avons choisi d'étudier l'effet du rapport  $[H_2O_2]/ [Fe^{2+}]$  pour les valeurs 1, 5, 10, 15 et 20.



**Figure III.3 :** Effet du rapport  $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  sur la dégradation de l'ibuprofène. ( $[Ibu]=10mg/L$  ;  $V=250ml$  ;  $pH=3$ ).

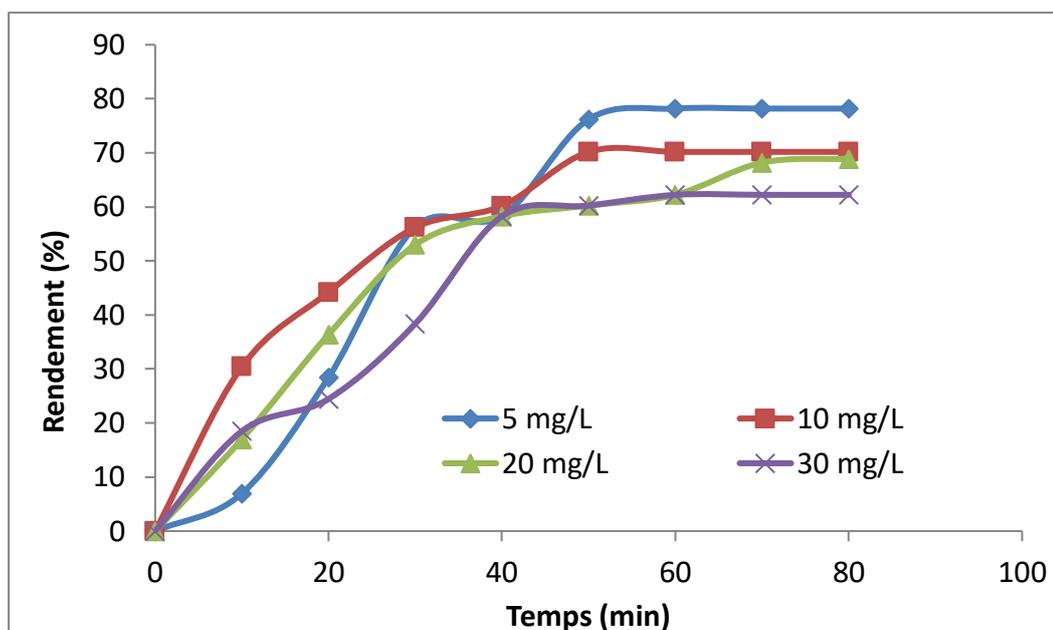
Lors des trois 80 min de traitement de la solution par le procédé photo-Fenton, pour différents rapports (différentes concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), la quantité de fer dans la solution a été maintenue entre 0.5 et 1mM alors que le pH de la solution a été ajusté à 3. Nous avons constaté que l'augmentation de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour les rapports de 1 à 10, conduit à l'accroissement du taux de dégradation de l'ibuprofène soit un rendement de 70.17% pour un rapport de 10.

Ceci s'explique par une production plus accrue de radicaux hydroxyles et donc une meilleure efficacité de traitement. Cependant au-delà de 10, une baisse du taux de dégradation de la matière organique a été notée. Cela serait dû à la consommation des radicaux hydroxyles par l'excès du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en solution, faisant ainsi ralentir la vitesse de dégradation du produit pharmaceutique par la réaction de photo-Fenton. Le rapport optimal qui conduit au meilleur taux de dégradation dans cette étude est de 10 [43, 45].

#### **III.1.4. Influence de la concentration initiale du polluant**

La concentration des médicaments dans les rejets industriels et hospitaliers varient au fil des saisons. Ainsi, il est intéressant d'étudier le comportement et l'efficacité de la dégradation photochimique dans un domaine très étendu de la concentration de polluant étudié.

L'effet de la concentration initiale sur la performance de la photo-dégradation de l'ibuprofène a été étudié en utilisant des solutions aqueuses, sur une gamme de concentrations allant de 5 à 30 mg/L pour un rapport égale à 10 ( $R=[H_2O_2/Fe^{2+}]=10$ ). Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.4.



**Figure III.4 :** Effet de la concentration du polluant sur la dégradation de l'ibuprofène:  $R=10$  ;  $[Fe^{2+}]=0.5mM$  ;  $[H_2O_2]=5mM$  ;  $V=250ml$  ;  $pH=3$ .

La figure ci-dessus montre que l'augmentation de la concentration de l'ibuprofène implique une diminution du rendement de la dégradation. La valeur maximale de [ibuprofène] = 5 mg/L pour laquelle une élimination totale de la matière est obtenue soit un rendement de 78.19%.

L'augmentation de la concentration initiale en l'ibuprofène implique l'augmentation du nombre de molécules d'ibuprofène dans la solution pour le même nombre de radicaux hydroxyles, ce qui conduit à la diminution de l'efficacité du traitement, Taha M. Elmorsi a expliqué ce résultat par l'absorption de l'effluent pharmaceutique à la lumière UV ce qui empêche la formation des radicaux hydroxyles et donc ralentir la vitesse de dégradation [46].

Le tableau III.2 résume les résultats de dégradation obtenus :

**Tableau III.2.** Effet de la concentration initiale sur le rendement de dégradation d'Ibuprofène par photo-fenton

Concentration (mg/L)	Rendement
5	78.19
10	70.17
20	68.92
30	62.22

## III.2. Dégradation de l'Ibuprofène par la Photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

### III.2.1. Introduction

La photolyse du peroxyde d'hydrogène, à des longueurs d'onde comprises entre 200 et 300 nm, provoque une coupure homolytique de la liaison O — O de la molécule de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et conduit à la formation de radicaux hydroxyles qui participent également, par des réactions secondaires, à la décomposition du peroxyde d'hydrogène. La vitesse de production des radicaux libres dépend de plusieurs facteurs dont le pH, les caractéristiques des lampes UV (spectre d'émission, énergie), et les caractéristiques du milieu (facteur de transmission du rayonnement UV, turbidité) [47].

Dans ce procédé, On couple l'irradiation ultraviolette avec le peroxyde d'hydrogène, dont l'objectif est d'améliorer l'efficacité de la dégradation de l'Ibuprofène par ce procédé. En outre, une étude paramétrique a été effectuée pour déterminer les conditions optimales de ce processus sur les quelles, on va travailler, pour obtenir un bon taux d'élimination de ce polluant. L'effet du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Ibuprofène], effet du pH et l'effet de l'intensité lumineuse ont été étudiés.

### III.2.2 Effet du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Ibuprofène]

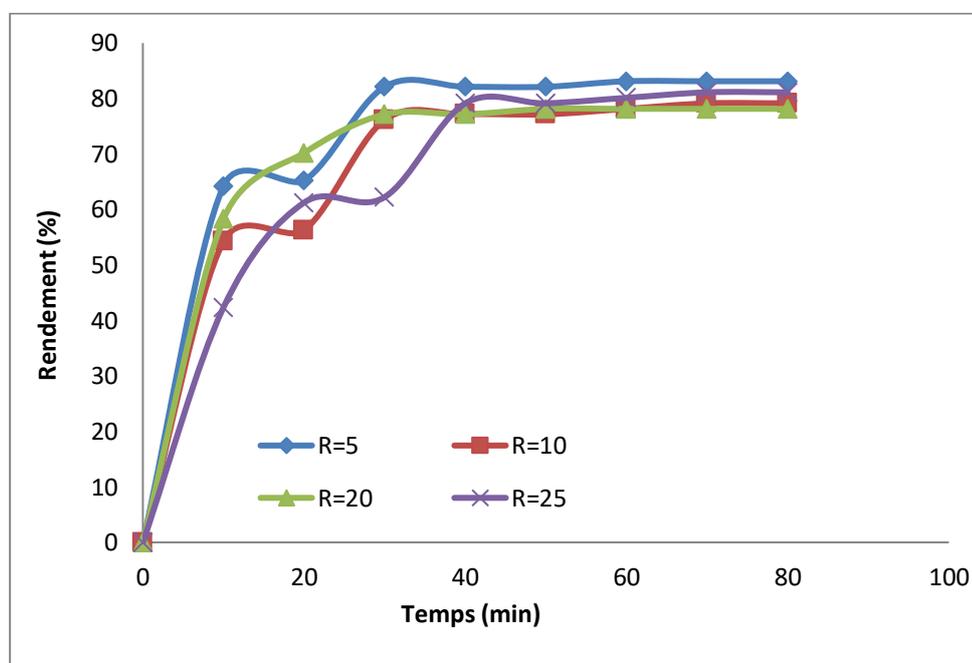
Le peroxyde d'hydrogène joue un rôle essentiel dans le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'influence du peroxyde d'hydrogène sur la dégradation de l'ibuprofène par le système H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV a été étudiée en faisant varier la concentration initiale en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> de 0.5 à 2.5 mM, la concentration de l'ibuprofène a été fixée à 20mg/L et le pH à 3. Dans le but d'étudier le meilleur rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Ibuprofène] à utiliser pour la dégradation de cette molécule, une

série d'expériences ont été établies, en utilisant différents rapport (5, 10, 20 et 25) pour la dégradation de 20mg/L d'ibuprofène. Le tableau III.3 regroupe les concentrations et les volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisés pour une solution de V=250ml.

**Tableau III.3 :** Les différents concentrations et volumes de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> utilisés dans l'effet du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Ibuprofène]

Rapport	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (mM)	V <sub>H2O2</sub> (mL)	Rendement
5	0.5	0.0125	83.10
10	1	0.025	79.12
20	2	0.05	78.13
25	2.5	0.0625	81.11

Cette dégradation a été suivie par l'analyse de l'absorbance des échantillons prélevés chaque cinq minute pendant une durée de traitement de 80 minutes. Les résultats obtenus sont illustrés sur la figure III.5



**Figure III.5 :** Effet du rapport [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[ibuprofène] sur la dégradation de l'ibuprofène. Les conditions initiales : V=250ml.

Des taux de dégradations de 83.10%, 79.12%, 78.13%, et 81.11% ont été obtenus respectivement pour des rapport en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/[Ibuprofène] de 5, 10, 20 et 25 (figure III.5).

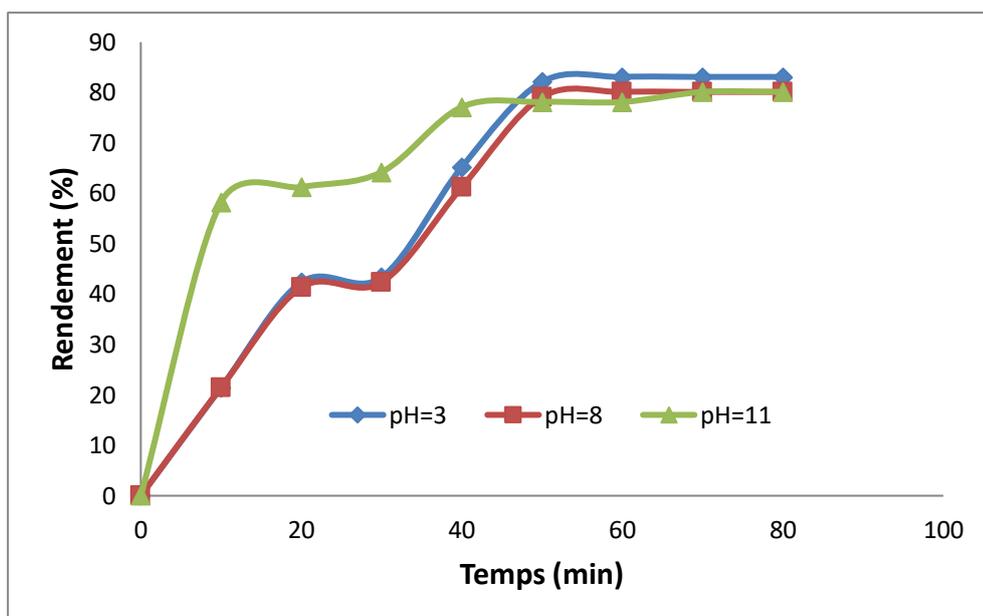
La figure (III.5) montre aussi que la dégradation de l'ibuprofène ne s'améliore pas par l'augmentation de la concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, mais pour la première heure de la réaction, il a été constaté que la vitesse de dégradation augmente suite à l'augmentation de concentration du H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, probablement la formation des radicaux libres OH• est maximale au début du procédé photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Au-delà de la première heure, l'efficacité de l'oxydation diminue et l'augmentation de l'oxydant n'a aucun effet sur la vitesse de dégradation de l'ibuprofène à cause de la réaction compétitive entre les OH• et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Eq.III.4). Les radicaux HO<sub>2</sub>• produits par la réaction (Eq.III.4) ont un potentiel d'oxydation nettement inférieur à celui de OH•. Par conséquent, un grand excès de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> conduit à une dégradation moins efficace.



### III.2.3 Effet du pH

Le pH est l'un des paramètres physico-chimiques du milieu réactionnel ayant le plus d'impact sur le procédé photochimique.

L'effet du pH sur la dégradation photochimique de l'Ibuprofène a été étudié sur une gamme de pH comprise entre 3 et 11. Le pH a été ajusté par addition de NaOH (0.1M) pour les milieux basiques et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.1M) pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale en matière organique de 20 mg L<sup>-1</sup> sous l'irradiation constante de 20W et une concentration en H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 0,5 mM et en utilisant le meilleur rapport R=5 pour la dégradation d'une quantité de 20 mg/L d'ibuprofène. Les résultats sont regroupés sur la Figure (III.6).



**Figure III.6 :** Effet de pH sur la dégradation de l'ibuprofène. Les conditions initiales :  $[ibu]=20\text{mg/L}$  ;  $[H_2O_2]=0.5\text{mM}$  ;  $R=5$  ;  $V=250\text{ml}$ .

On constate globalement qu'une augmentation du pH n'accélère pas de manière notable la dégradation de l'ibuprofène, la meilleure dégradation est obtenue à pH acide avec un rendement d'élimination de la matière organique de 83,10% pour un temps d'irradiation de 80 min, donc, lorsque le pH augmente, la vitesse de dégradation n'augmente pas en un temps relativement court 80 min.

D'après Chen et *al*, 2010, à pH supérieur de 4, il y'a moins de  $OH^\bullet$  disponible parce qu'au-delà de cette valeur, la décomposition de  $H_2O_2$  ne produit rapidement que d' $O_2$  [48]. Tamimi et *al*, mentionnent que la diminution de l'efficacité de dégradation à  $pH > 4$  peut être due à la dissociation de  $H_2O_2$  qui ne conduit pas à la production des  $OH^\bullet$  [49]. Il est également connu, qu'il y avait une diminution du potentiel d'oxydation du radical  $OH^\bullet$  avec l'augmentation du pH [49, 50]. Le pH = 3 est le pH optimum pour toutes les réactions photo-chimique homogène [51, 52], mais la plupart des chercheurs comme Chen et *al*, 2010, Hassan et Hameed, 2011, trouvent aussi que le pH optimum = 3 [48, 53].

Ceci est dû à une plus forte participation des radicaux  $OH^\bullet$  existant dans le milieu réactionnel. Ces entités très réactives participent à la photo-dégradation de la matière organique par un processus radicalaire [39].

Cependant, la dégradation de l'ibuprofène en milieu basique est pratiquement identique qu'avec un milieu acide avec un rendement de 80,11% pour pH 8 et 11, soit une

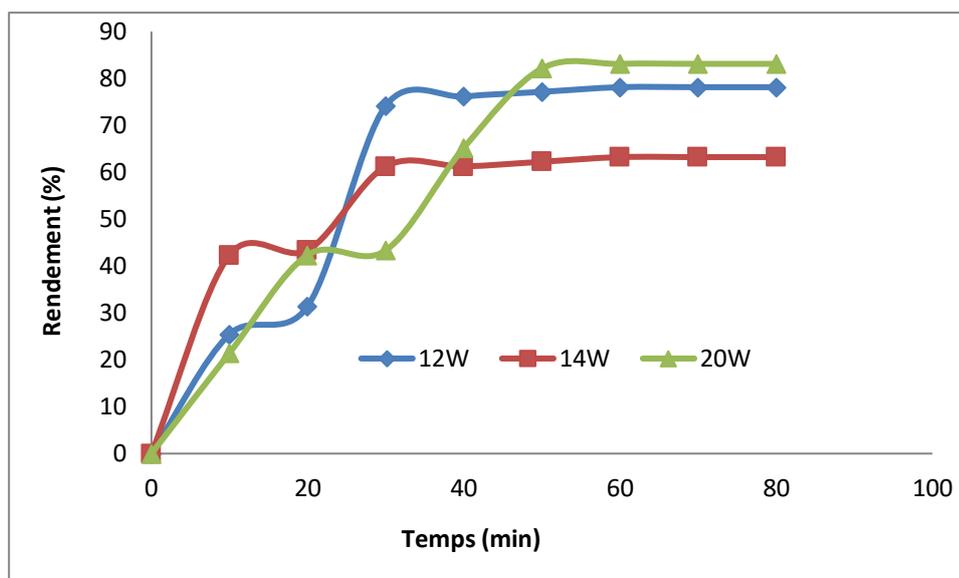
déférence de 3%. Le tableau III.3 résume le taux de dégradation de l'ibuprofène en fonction du pH

**Tableau III.4 :** Rendements de dégradation de l'ibuprofène par le procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en fonction du pH.

pH	Rendement (%)
3	83.10
8	80.11
11	80.11

#### III.2.4 Effet de l'intensité lumineuse

Dans la perspective de montrer qu'une dégradation photochimique se produit lors de l'élimination des polluants organiques, nous avons effectué une étude expérimentale pour vérifier si l'absorption d'un photon est une condition nécessaire et suffisante pour déclencher la photo transformation des polluants organiques choisis. Pour cet effet, des solutions de polluant de concentration de 20 mg/L et de volume de 250 ml sont soumises à une bonne agitation et une irradiation continue par une lampe UV, possédant des puissances de 12, 14 et 20W respectivement avec une émission maximale de photons. Cette dégradation a été suivie par l'analyse de l'absorbance des échantillons prélevés pendant une durée de traitement de 80 minutes. Les résultats obtenus sont reportés sur la figure III.7.



**Figure III.7 :** Effet de l'intensité lumineuse sur la dégradation de l'ibuprofène.

( $[ibu]=20\text{mg/L}$  ;  $[H_2O_2]=0.5\text{mM}$  ;  $R=5$  ;  $V=250\text{ml}$  ;  $pH=3$ ).

Les courbes montrent que dans les mêmes conditions, le polluant organique ne présente pas la même affinité vis-à-vis des rayonnements UV. Ces résultats peuvent être expliqués par le chevauchement plus au moins important des spectres d'absorbances de polluant pharmaceutique étudié avec le spectre d'émission de la lampe UV utilisée. La meilleure dégradation est obtenue avec une lampe de 20W, soit un rendement de 83.10%.

Pour l'ibuprofène, cette molécule présente un caractère récalcitrant, l'énergie apportée, par les radiations émises, n'est pas suffisante pour l'activer. Seulement 83,10% de la quantité initiale sont dégradés au bout de 80 min d'exposition dans les conditions opératoires maximales. Cela est dû au fait que l'absorption molaire, de la molécule, est très basse au rayonnement de la gamme de longueur d'onde employée. Le spectre d'absorption ne recouvre pas (ou très légèrement) avec le spectre UV de la lampe utilisée dans les expériences (l'ibuprofène absorbe uniquement les photons émis à des longueurs d'onde inférieures à 240 nm). De plus, l'ibuprofène ne présente aucun groupe chromophore dans sa structure. Ainsi, sa dégradation sera étudiée en impliquant un oxydant fort. Donc, le succès de la photolyse UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> directe ne dépend pas, uniquement, du spectre d'absorption d'une molécule, mais, il est conditionné, fortement, par la présence des chromophores au moins *un* groupe chromophore au sein de la molécule doit être présent.

### **III.3 Conclusion**

Les travaux de recherche dans ce chapitre ont porté sur la photo-dégradation du polluant pharmaceutique à savoir : l'ibuprofène, sous irradiation UV. Il s'agissait d'établir si ce polluant était susceptible de se dégrader sous irradiation UV. Ensuite, Une étude paramétrique complète a été effectuée pour l'ibuprofène en s'intéressant aux effets du pH, l'intensité lumineuse, la concentration de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, le rapport de [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>]/[Fe<sup>2+</sup>] et de la concentration initiale sur dégradation. Les résultats ont pu montrer que:

1. L'étude réalisée sur la dégradation de l'ibuprofène par photolyse de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a montré que ce produit est insensible aux rayonnements UV, émis entre 200 et 400 nm, en raison de l'absence des groupes chromophores dans la structure chimique de la molécule.
2. La combinaison d'irradiation UV avec l'oxydant H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), à pH égale à 3, a donné un taux de dégradation d'ibuprofène, soit 83.10% avec une valeur de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> égale à 0.5mM après 80min de traitement.
3. L'effet de l'ajout du catalyseur n'améliore pas efficacement le système UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> photo-Fenton pour la dégradation du polluant étudié, le taux d'oxydation a été diminué à 70.13%.

## *Conclusion Générale*

---

## *Conclusion Générale*

Cette étude a eu pour objectif d'éliminer les résidus pharmaceutiques dans les stations d'épuration et les eaux naturelles avec l'utilisation des procédés d'oxydation avancée photochimiques, sous irradiation UV. Au nombre de ces résidus, se trouvent les anti-inflammatoires, spécifiquement l'Ibuprofène qui est largement consommé dans le monde.

Il s'agissait d'établir si ce polluant était susceptible de se dégrader sous irradiation UV. Ensuite, Une étude paramétrique complète a été effectuée pour l'Ibuprofène en s'intéressant aux effets du pH et de la concentration initiale du polluant, l'intensité lumineuse et le rapport entre  $H_2O_2$  et  $Fe^{2+}$  sur la dégradation. Les résultats ont pu montrer que:

La molécule pharmaceutique étudié est récalcitrante, peut se dégrader par le procédé photo-fenton et photolyse de  $H_2O_2$

Les résultats obtenus au cours de cette étude, ont pu monter que l'Ibuprofène est une molécule lipophile.

En comparant les taux maximaux de dégradation de l'Ibuprofène obtenus par les deux procédés utilisés, on trouve que le procédé photolyse de  $H_2O_2$  est mieux performant avec 83.10%, par contre, un taux maximal de 70.13% cité avec le procédé photo-fenton. Ce qui indique que le catalyseur  $Fe^{2+}$  n'a pas aidé vraiment à améliorer l'élimination de l'Ibuprofène et ceci pour les conditions optimales pour chaque procédé.

En fin, ces méthodes apparaissent donc efficaces dans le traitement des eaux et en général dans le processus de dépollution concernant les produits pharmaceutiques. Ils présentent l'avantage d'utiliser des réactifs sans risque, faciles à manipuler et sans menace pour l'environnement.

## *Références Bibliographiques*

---

## Références bibliographiques

- [1] Manaa Zoubir. Elimination des composés pharmaceutiques par Photo-Fenton hétérogène (goéthite et argile synthétique). Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution, 2015.
- [2] Etude des propriétés physiques du comportement mécanique des Basaltes : étude cinétique, mécanistique et toxicologique de l'oxydation dégradante de l'Ibuprofène par l'oxydation avancée électrochimique et photochimique, Silvia Loazia Ambuludi, 2012.
- [3] Ecotoxicologie : les médicaments sont-ils dangereux pour l'environnement ? <https://ecotoxicologie.fr/medicaments-dangereux-environnement>
- [4] T.Heberer. Occurrence. Fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters* 131 (2002) 5-17.
- [5] Code de la santé publique, article L5111-1. Modifié par Loi n°2007-248 du 26 février 2007 - art. 3 JORF 27 février 2007.
- [6] Bzoura Élie. Histoire des médicaments : Jean-Claude Dousset, Histoire des médicaments des origines à nos jours. In: *Revue d'histoire de la pharmacie*, 75<sup>e</sup> année, n°273, 1987. pp. 175-176.
- [7] Hélène Fenet, Elena Gomez, Marie Leclerc, Claude Casellas. Devenir des médicaments dans l'environnement Volume5, Numéro 4, Juillet-Aout 2006. (p.243-7)
- [8] Zorita S., Martensson L., Mathiasson L. Occurrence and removal of pharmaceuticals in a municipal wastewater treatment system in the south of Sweden. *Science of the Total Environment* 407, (2009) 2760-2770.
- [9] Dagnac T., Bristeau S., Coton C., Leroy C., Fleury N. and Jeannot R., février. Analyse de polluants organiques et organométalliques dans l'environnement. *Rapport final BRGM/RP-53749-FR*. Etude réalisée dans le cadre de la convention Région Centre et BRGM, (2005) pages 20-28.
- [10] Isabelle, Hélène. Pharmacologie générale toxicology, 2008.
- [11] B. Halling-Sorensen S.N. Nielsen. P.F. Lanzky. F. Ingerslev. H.C. HoltenLutzhof. S.E. Jorgensen. Occurrence fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review. *Chemosphere* 36 (1998) 357-393.

## Références bibliographiques

- [12] C. Tixier, H.P. Singer, S. Oellers, S.R. Muller. Occurrence and Fate of Carbamazepine. Clofibric Acid. Diclofenac. Ibuprofen. Ketoprofen. and Naproxen in Surface Waters. *Environmental Science & Technology* 37 (2003) 1061-1068.
- [13] S. Weigel, U. Berger, E. Jensen, R. Kallenborn, H. Thoresen, H. Huhnerfuss. Determination of selected pharmaceuticals and caffeine in sewage and sea water from Tromsø/Norway with emphasis on ibuprofen and its metabolites. *Chemosphere*. 56 (2004) 583-592.
- [14] R. Andreozzi, M. Raffaele, P. Nicklas. Pharmaceuticals in STP effluents and the solar photodegradation in aquatic environment. *Chemosphere*. 50 (2003) 1319-1330.
- [15] M. DellaGreca, A. Fiorentino, M. Isidori, M. Lavorgna, L. Previtera, M. Rubino, F. Temussi. Toxicity of prednisolone, dexamethasone and their photochemical derivatives on aquatic organisms. *Chemosphere*. 54 (2004) 629-637.
- [16] Ménana HADDOU. Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse. 2010.
- [17] R. Tongpool, K. Setwong, Sulfur doping and its effect on TiO<sub>2</sub> photoactivity, Songklanakarin, *J. Sci. Technol.*, 30, 2008, 201-206.
- [18] F.B. Li, X.Z. Li, M.F. Hou, K.W. Cheah, W.C.H. Choy, Enhanced photocatalytic activity of Ce<sup>3+</sup>-TiO<sub>2</sub> for 2-mercaptobenzothiazole degradation in aqueous suspension for odour control, *Applied Catalysis A: General*, 285, 2005, 181-189.
- [19] K. T. Ranjit, B. Viswanathan, Synthesis, characterization and photocatalytic properties of iron-doped TiO<sub>2</sub> catalysts, *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry*, 31, 1997, 79-84.
- [20] K. Turhan, I. Durukan, S A. Ozturkcan, Z. Turgut, Decolorization of textile basic dye in aqueous solution by ozone, *Dye. Pigment*. 92 (2012) 897-901.
- [21] RY. Yeh, YT. Hung, R L. Liu, H M. Chiu, A. Thomas, Textile waste water treatment with activated sludge and powdered activated carbon, *Int. J. Environ. Stud.* 59 (2002) 607-622.
- [22] A. Alinsafi, M. Khemis, M N. Pons, J P. Leclerc, A. Yaacoubi, A. Benhammou, A. Nejmeddine, Electro-coagulation of reactive textile dyes and textile wastewater, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 44 (2005) 461-470.

## Références bibliographiques

- [23] H. Métivier Pignon, C. Faur Brasquet, P. Jaouen, P. Le Cloirec, Coupling ultrafiltration with an activated carbon cloth for the treatment of highly coloured wastewaters: A techno-economic study, *Environ. Technol.* 24 (2003) 735–743.
- [24] Sadou Dalhatou, Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, 2014.
- [25] Messaoud Bennemla. Etude de la photodégradation catalytique et oxydative des produits pharmaceutiques en solution aqueuse, 2017.
- [26] Guergour Saida. Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usées par électro-Fenton, 2014.
- [27] A. Aleboye, H. Aleboye, Y. Moussa. Critical effect of hydrogen peroxide in photochemical oxidative decolorization of dyes: Acid Orange 8, Acid Blue 74 and Methyl Orange. *Dyes and Pigments* 57 (2003) 67–75.
- [28] O. Legrini, E. Oliveros, A. M. Braun. Photochemical processes for water treatment. *Chemical Review* 93 (1993) 671- 698.
- [29] J.J. Pignatello, Y. Sun. Complete oxidation of metolachlor and methylparathion in water by the photoassisted Fenton reaction. *Water Research*, 8 (1995) 1837-1844.
- [30] Abdedaiem Djahida, M'zouri Abbas. Dégradation d'un polluant organique par des procédés d'oxydation avancée, 2020.
- [31] R. Hernandez, M. Zappi, J. Colucci, R. Jones, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water. *Journal of Hazardous Materials*, 92 (2002) 33-50.
- [32] G. Caviglioli, P. Valeria, P. Brunella, C. Sergio, A. Attilia, B. Gaetano. Identification of degradation products of Ibuprofen arising from oxidative and thermal treatments. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 30 (2002) 499-509.
- [33] C. De Palma, R. Di Paola, C. Perrotta, E. Mazzon, D. Cattaneo, E. Trabucchi, S. Cuzzocrea, E. Clementi. Ibuprofen-arginine generate nitric oxide and has enhanced anti-inflammatory effects. *Pharmacological Research* 60 (2009) 221-228.

## Références bibliographiques

- [34] J.V. Aranda, R. Thomas. Systematic Review: Intravenous Ibuprofen in Preterm Newborns. *Seminars in Perinatology*, 30, (2006), 114-120.
- [35] C.S. Yong, C.H. Yang, J-D. Rhee, B-J. Lee, D-C. Kim, D-D. Kim, C-K. Kim, J-S. Choi, H-G. Choi. Enhanced rectal bioavailability of ibuprofen in rats by poloxamer 188 and menthol. *International Journal of Pharmaceutics* 269 (2004) 169-176.
- [36] P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, A. Erto, D. Musmarra. A modeling analysis for the assessment of ibuprofen adsorption mechanism onto activated carbons, *Chemical Engineering Journal* 277 (2015) 360–367.
- [37] Helali Sihem. Application de la photocatalyse pour la dégradation des polluants chimiques et bactériologiques dans l'eau en utilisant des catalyseurs irradiés par des photons de lumière naturelle ou artificielle (UV-A/UV-B), 2012.
- [38] S. H. Y. S. Abdulah, M. A. A. Hassan, Z. Z. Noor, S. F. M. Noor, and A. Aris, —Fenton and Photo-Fenton Oxidation of Sulfide Spent Caustic: A Comparative Study Based on Statistical Analysis, *Environ. Eng. Manag. J.*, vol. 13, no. 3, (2012) pp. 531–538.
- [39] Aliouche S ; Etude De L'élimination D'un Colorant Par Différentes Méthodes Photochimiques En Milieu Aqueux ; Mémoire Magister En Chimie, Université Mentouri – Constantine, 2007.
- [40] Nour Bouanimba ; Etude comparative de la dégradation photochimique et photocatalytique de quatre colorants: Impact de la structure chimique et corrélation entre l'adsorption et l'activité photocatalytique de TiO<sub>2</sub>.
- [41] F. A. Velichkova, Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, 2014.
- [42] Y. Chen, C. Liu, J. Nie, S. Wu, and D. Wang, —Removal of COD and decolorizing from and fillleachate by Fenton reagent advanced oxidation, *Clean Technol. Environ. Policy*, vol. 16, no. 1, (2014) pp. 189–193.
- [43] A. L. N. Mota, O. Chiavone-Filho, S. S. Da Silva, E. L. Foletto, J. E. F. Moraes, and C. A. O. Nascimento, Application of artificial neural network for modeling of phenolmine ralization by photo-Fenton processusing a multi-lampreactor, *Water Sci. Technol.*, vol. 69, no. 4, (2014) pp. 768–774.

## Références bibliographiques

- [44] H. Zhang, H. Gao, C. Cai, C. Zhang, and L. Chen, Decolorization of Crystal Violet by ultrasound/ heterogeneous Fenton process, *Water Sci. Technol.*, vol. 68, no. 11, (2013) pp. 2515–2520.
- [45] B. S. Guimarães, N. Kleemann, S. S. Caldas, F. P. Costa, M. A. K. Silveira, F. A. Duarte, and E. G. Primel, Environmentally friendly system for the degradation of multi pesticide residues in aqueous media by the Fenton reaction, *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 1, (2014) pp. 584–592.
- [46] T. M. Elmorsi, Y. M. Riyad, Z. H. Mohamed, H.M.H. Abd El Bary, Decolorization of Mordant red 73 azodye in water using H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV and photo-Fenton treatment. *J. Hazard. Mater.* 174 (2010) 352–358.
- [47] Bruno Cédât. Evaluation du procédé UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> pour la désinfection et l'élimination des micropolluants en vue d'une réutilisation des eaux usées traitées en petites stations d'épuration, 2019.
- [48] Chen et al. Participation of the p38 pathway in Drosophila host defense against pathogenic bacteria and fungi. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 107(48), (2010) 20774-20779.
- [49] Tamimi et al. Methomyl degradation in aqueous solutions by Fenton reagent and the photo-Fenton system, 2008. *Separation and Purification Technology*. Volume 61, Issue 1, 6 (June 2008), Pages 103-108.
- [50] Banic et al. Photodegradation of thiacloprid using Fe/TiO<sub>2</sub> as a heterogeneous photo-Fenton catalyst, 2011.
- [51] Ghaly et al. Enhancement of olive mill wastewater biodegradation by homogeneous and heterogeneous photocatalytic oxidation, 2009. *Journal of Hazardous Materials*. Volume 169, Issues 1–3, (30 September 2009), Pages 673-679.
- [52] Badawya et al. Extending clomiphene treatment in clomiphene-resistant women with PCOS: a randomized controlled trial, 2006. *Reproductive BioMedicine Online*. Volume 16, Issue 6, (2008), Pages 825-829.
- [53] Hassan et Hameed, Fe–clay as effective heterogeneous Fenton catalyst for the decolorization of Reactive Blue 4, 2011. *Chemical Engineering Journal*. Volume 171, Issue 3, (15 July 2011), Pages 912-918.