

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique

Université Ahmed Draïa

- Adrar-

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département des Sciences de la Matière



MEMOIRE DE FIN D'ETUDE EN VUE DE L'OBTENTION DU
DIPLOME DE MASTER EN CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

Thème

**Dégradation d'un polluant organique par des procédés
d'oxydation avancée**

Soutenu le :

Présenté par :

M^{elle} Abdedaiem Djahida

M^r M'zouri Abbas

Encadré par :

M^{me} Gaffour Hafida épouse Habibes (MCB)

Devant le Jury composé de :

Président : M^r Arroussi Abdelaziz (MCB)

Examineur: M^r Slimani Said (MAA)

Année Universitaire : 2019/2020

REMERCIEMENTS

Avant tout, je remercie Dieu le Tout Puissant de m'avoir donné la volonté, le courage, la force, et la santé pour suivre notre chemin malgré les circonstances vécus.

Nous tenons à exprimer notre profond respect et nos sincères remerciements à Mme GAFFOUR. H. Maitre de conférence (B) au département de science de la matière à l'université d'Adrar pour avoir accepté de diriger ce mémoire, pour sa contribution scientifique et pour l'intérêt permanent qu'elle a manifesté, vous nous avez fait bénéficier de votre temps, vos conseils tout le long de travail.

Nos remerciements s'adressent aussi aux membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer ce manuscrit.

Enfin, nous remercions toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

C'est avec profonde gratitude et sincères mots que je dédie ce

Modeste travail de fin d'études

À Ma chère mère

*De phrases Autant aussi expressives soient-elles ne sauraient
montrer le degré d'amour et d'affection que j'éprouve pour toi.*

*Tu n'as cessé de me soutenir et de m'encourager durant toutes les
années de mes études, tu as toujours été présente à mes côtés pour
me conseiller quand il fallait. En ce jour mémorable, pour moi ainsi
que pour toi, reçoit ce travail en signe de ma vive reconnaissance et
ma profonde estime.*

À Mon père

*Qui m'a indiqué la bonne voie en me rappelant que la volonté fait
toujours les grands hommes et femmes. Tu as su te montrer
patient, compréhensif et encourageant. Ta chaleur paternelle a
été et sera toujours pour moi d'un grand réconfort.*

À Mon oncle

Aucune dédicace aussi parfaite et douce soit-elle, ne saurait exprimer toute ma Reconnaissance et tout l'amour que je vous porte.

Ce travail représente le fruit de votre soutien, vos sacrifices, et vos encouragements.

❖ *À Mes frères; Mohamed Ziyad Ahmed amin Djamal
al-Din Mohamed Islam*

❖ *À Ma sœur; Iman*

❖ *Mon grand-père et ma grand-mère*

❖ *Mes oncles et Mes tantes*

❖ *Mes amies et Mes collègues*

*Pour notre amitié et tous les bons moments passés. Pour
votre présence, et vos bons conseils.*

❖ *À tous mes chers enseignants et mes amis depuis le
primaire jusqu'à l'université*

❖ *À toute la famille abdedaïem en témoignage de mon respect
et mon amour.*

❖ *À tous ceux qui, par un mot, m'ont donné la force de
continuer*

djahida

Je suis M'zouri Abbes, je dédie ce travail à :

❖ *Mes très chers parents comme expression de mon amour pour eux.*

❖ *Mes frères : mâle et femelle.*

❖ *Les femmes de mes sœurs.*

❖ *Mon grand père et ma grande mère.*

❖ *Mes oncles et mes tantes.*

❖ *Mes amies.*

❖ *Mes enseignants du département de chimie.*

Sommaire

SOMMAIRE

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des abréviations

Introduction générale	01
Chapitre I : Synthèse bibliographique	03
I.1. Les produits pharmaceutiques.....	04
I.1.2. Origine d'un produit pharmaceutique.....	04
I.1.3. Classification des médicaments.....	04
I.1.4. La consommation mondiale de médicaments	05
I.1.4.1. Les médicaments à usage humain	06
I.1.4.2. Les médicaments à usage vétérinaire	06
I.1.5. Toxicité de produits pharmaceutiques.....	06
I.1.6. Les résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement	07
I.1.6.1. Les résidus pharmaceutiques et la pollution environnementale.....	07
I.1.6.2. Dégradation des médicaments dans l'environnement	07
I.2. Le paracétamol.....	08
I.2.1. Définition.....	08
I.2.2. Origine et synthèse.....	08
I.2.3. Action thérapeutique et élimination.....	09
I.2.4. Effets indésirables.....	09
I.2.5. Surdose et impact écotoxicologique sur l'environnement.....	10
I.2.5.a. Surdose	10
I.2.5.b. Impacts écotoxicologiques sur l'environnement	10
I.2.5.b.1. Effets sur l'environnement.....	10
I.2.5.b.2. Effets sur les animaux	10
I.3. Les procédés d'oxydation avancée	11
I.3.1. Définition	11
I.3.2. Espèces radicalaires	11
I.3.3. Cinétique des réactions des radicaux hydroxyles.....	12
I.3.4. Les Caractéristiques du radical •OH	12
I.3.5. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène	13
I.3.5.1. Le Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)	13

Sommaire

I.3.5.1.a. Mécanisme réactionnel	13
I.3.5.1.b. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton	14
I.3.5.2. La photolyse de H ₂ O ₂ (UV/H ₂ O ₂)	14
I.3.5.3. Le Procédé photo-Fenton	14
I.3.6. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène	15
I.3.6.1. Photocatalyse hétérogène	15
I.3.6.2. Like photo-Fenton	15
Chapitre II : Partie expérimentale.....	16
II.1. Produits chimiques et matériel utilisés.....	17
II.1.1. Produits chimiques	17
II.1.2. Les caractéristiques du paracétamol.....	17
II. 2. Matériel utilisé	19
II.2.1. Appareils et instruments	19
II.2.1.1. Réacteur	19
II.2.1.2. Lampe.....	19
II.3. Méthodes d'analyse	20
II.3.1. Spectrophotométrie UV-visible	20
II.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)	20
II.3.2.1. Généralités	20
II.3.2.2. Principe	21
II.3.2.3. Préparation de l'échantillon.....	21
II.3.3. Diffraction des rayons X	21
II.3.3.1. Principe	21
II.4. Synthèse du photocatalyseur de MCA.....	22
II.4.1. Préparation du charbon actif.....	22
II.4.2. Synthèse du photocatalyseur	22
Chapitre III : Résultats et discussions.....	24
III.1. Introduction	25
III.2. Dégradation du paracétamol par le procédé Fenton.....	25
III.2.1. Effet de pH	25
III.2.2. Effet de [Paracétamol]	26
III.3. Dégradation de paracétamol par procédé UV _{254NM} /H ₂ O ₂	27

Sommaire

III.3.1. Introduction.....	27
III.3.2. Effet de [Paracétamol]	27
III.4. Dégradation du paracétamol par procédé UV _{solaire} /MCA.....	28
III.4.1. Effet de la concentration du catalyseur synthétisé	28
III.4.2. Effet de [Paracétamol]	29
III.4.3. Effet de pH	30
III.5. Conclusion	31
Conclusion générale.....	32
Références bibliographiques.....	34
Résumé.....	38

LISTE DES FIGURES

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Figure I.1 : Schéma de la réaction d'acylation du para-aminophénol en paracétamol..9

Figure I.2 : Schéma de la réaction d'acylation de l'aniline en acétanilide.....9

Chapitre II : Partie expérimentale

Figure II.1 : Formule chimique de l'acétaminophène.....17

Figure II.2 : Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.....22

Chapitre III : Résultats et discussions

Figure III.1 : Effet de pH sur la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton ; [Paracétamol]= 10mg/L, R=16, V=300mL.....26

Figure III.2 : Effet de [Paracétamol] sur la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton ; pH=3, R=16, V=300mL.....27

Figure III.3 : Effet de la concentration du polluant sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{254nm}/H₂O₂, pH du milieu=6, R=16, V=300mL.....28

Figure III.4 : Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{solaire}/MCA ; [Paracétamol]=5mg/L, pH du milieu=6, V=300mL.....29

Figure III.5 : Effet de la concentration du paracétamol sur sa dégradation par le procédé UV_{solaire}/MCA ; [MCA]=1g/L, pH du milieu=6, V=300mL.....30

Figure III.6 : Effet de pH sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{solaire}/MCA ; [Paracétamol]=5mg/L, [MCA]=1g/L, V=300mL.....30

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre I : Synthèse bibliographique

Tableau I-1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments.....05

Chapitre II : Partie expérimentale

Tableau II-1 : Produits chimiques utilisés et leurs Formules.....17

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol.....18

LISTE DES ABREVIATIONS

A : absorbance.

A_λ : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ .

ATC : Anatomique Thérapeutique et Chimique.

C : (mol. L⁻¹) la concentration de l'espèce absorbante.

d : distance de deux plans réticulaires.

HO₂ : Radicaux d'hydroperoxyde.

H₂O₂ : Peroxyde d'hydrogène.

I₀ : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise.

IR :infrarouge.

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

l'OMS :L'Organisation Mondiale de la Sante.

MCA : Magnésium charbon actif.

n : L'ordre de la réflexion.

NAPAP :N-acétyl-para-aminophénol.

Napqi :N-acétyl-p-benzoquinone imine.

OH : Groupes hydroxyles.

•OH : Radicaux hydroxyles.

pKa : l'indication de la « constante d'acidité».

PP :Polypropylène.

R : Rapport de [H₂O₂]/ [C₈H₉NO₂].

R. : Radical organique.

STEP :STation d'ÉPuration des eaux usées.

T : température.

UV : Ultraviolet artificiel fournie par la lampe UV.

UV-Vis :Ultraviolet-visible.

UVsolaire : Ultraviolet naturel solaire.

ε_λ : (L/mol/cm) est le coefficient d'extinction molaire.

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

θ : angle d'incidence des rayons X.

INTRODUCTION GENERALE

L'augmentation de la population et le développement humain ainsi que les activités agro- industrielles, influent directement sur la quantité d'eau emmagasinée dans les réserves naturelles comme les puits ou artificielle comme les barrages.[1]

Le développement qui a touché tous les secteurs (économique, social, technologique) et facilite la vie des populations, provoque d'une manière ou d'autre directement ou indirectement des problèmes graves qui ont endommagé l'environnement via la pollution des eaux et des aires.[2]

Devant cette pénurie croissante de l'eau, le traitement des eaux usées pour leur réutilisation semble être une alternative encourageante. Toutefois, l'utilisation de ces eaux usées dans l'agriculture exige que ces eaux doivent être en conformité les normes. [1] Ce problème de pollution des eaux avec ses diversités peut provenir d'une seule origine ou de plusieurs prévenances : organique, microbiologique, minérale, etc... [3]

Les agents de pollution sont divers et nombreux parmi eux, on trouve ceux qui sont des composés organiques comme : les colorants, les pesticides, les produits pharmaceutiques (les anticancéreux, les antibiotiques, les hormones, les anti-inflammatoires, etc...). [4] Ceux sont des exemples des produits persistants, qui résistent aux modes de destruction classique.[5]Vue leurs effets sur la santé et la vie écologique, les chercheurs ont pensé à développer des procédés plus efficaces, capables à dégrader ces polluants récalcitrants aux méthodes conventionnelles. [1]

Un des exemples modèles de cette gamme de polluants, on trouve l'acétaminophène qui est le produit étudié dans ce travail. C'est un antipyrétique à usage humain et vétérinaire, le plus consommé dans le monde, est aussi celui que l'on retrouve le plus souvent dans les milieux aquatiques, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type. L'étude de sa dégradation, en déterminant le procédé le plus efficace avec ces conditions optimales, a fait l'objectif de plusieurs recherches parmi eux notre travail.[5,3]

Le traitement photo catalytique en utilisant l'irradiation solaire se présente comme une technologie de choix pour la dépollution des eaux usées, car il s'agit d'un système simple et économique utilisant une énergie renouvelable. Les travaux ont montré

l'efficacité de ce type de procédés à détruire ces substances organiques résistantes aux techniques de traitement classiques.

Dont le but d'améliorer l'efficacité des photocatalyseur et de réutiliser les déchets naturels des co-adsorbants ont été utilisés comme le résidu du café. [3]

Ce manuscrit se compose de trois chapitres :

Le premier chapitre est consacré à l'étude descriptive des produits pharmaceutiques et plus particulièrement le paracétamol (formule, synthèse, source, effet sur la santé et l'environnement). Cette partie se termine par une étude théorique brève sur quelques procédés d'oxydation avancée.

Le chapitre II :traite la partie expérimentale, c'est une approche des différentes techniques expérimentales appliquées, du matériel et des réactifs utilisés, ainsi que des méthodes analytiques utilisées lors l'analyse des échantillons et des produits synthétisés.

Le dernier chapitre sera réservée à la présentation et la discussion de l'ensemble des résultats trouvés lors de la dégradation de ce polluant pas les différents procédés d'oxydation avancée.

Finalement, le manuscrit est achevé par une conclusion générale et perspective.

Chapitre I :
Synthèse bibliographique

I.1. Les produits pharmaceutiques

I.1.1. Définition

Selon l'union européenne, Le terme médicament désigne toute substance ou composition présentée comme possédant des propriétés curatives ou préventives à l'égard des maladies humaines ou animales, tous produits pouvant être administrés à l'homme ou à l'animal en vue d'établir un diagnostic médical ou de restaurer, corriger, modifier leur fonction physiologique en exerçant une action pharmacologique, immunologique ou métabolique. [6]

En outre l'organisation mondiale de la santé définit les produits pharmaceutiques et les médicaments sont des préparations médicales utilisées dans la médecine moderne et traditionnelle, qui sont indispensables pour prévenir et traiter les maladies ainsi que pour protéger la santé publique.

En revanche, ils sont généralement considérés comme des polluants émergents qui se trouvent dans les eaux domestiques ou usées à des concentrations de l'ordre de quelques nano ou micro gramme par litre.

I.1.2. Origine d'un produit pharmaceutique

Les produits chimiques proviennent principalement d'une synthèse typiquement chimique ou biochimique. Il s'agit d'un processus d'extraction des matières actives de certaines plantes dites médicinales ou des organismes vivants, comme ils peuvent être d'origine minéral.

Avant d'atteindre le stade de commercialisation des médicaments, leurs molécules doivent être analysé et soumis aux plusieurs essais appliqués aux animaux d'expériences ou des hommes volontaires afin de déterminer leurs propriétés physico-chimiques, leur efficacité, leur toxicité et leur pharmacocinétique, de leur introduction à l'organisme jusqu'à leur élimination. [7]

I.1.3. Classification des médicaments

Les produits pharmaceutiques sont classés dans plusieurs catégories selon une variété des paramètres à titre d'exemple : leur origine, leur composition chimique, leur action thérapeutique, etc....

En fait, aucune classification ne permet de couvrir de manière satisfaisante pour le médecin l'ensemble des médicaments. On a donc un système hétérogène de classes Pharmaco-thérapeutiques qui rassemble à la fois les mécanismes d'action et l'effet thérapeutique. La plus répandue est la classification ATC (Anatomique Thérapeutique et Chimique) qui a l'avantage d'être internationale mais qui est loin d'être parfaite (voir le tableau I-1).

Tableau I-1 : Quelques classes thérapeutiques de médicaments. [8]

Classe	Exemple	Classe	Exemple
Analgésiques et Antalgiques	-Aspirine -Paracetamol	Anticancéreux	-Cyclophosphamide -Ifosfamide
Antiarythmiques	-Amiodarone	Anticoagulants	-Warfarine
Anti-asthmatiques	-Salbutamol	Anticonvulsivants	-Carbamazépine Antiarythmiques
Antibiotiques	Aminoglycosides -Apramycine	Anti-diabétiques	-Metformine
Antiseptiques	-Triclosan	Antifongiques	-Amphotéricine B
β -bloquants	-Atenolol -Bisoprolol	Antigoutteux	-Allopurinol
Bronchodilatateurs	-Fenoterol	Antihistaminiques	-Cimetidine
Régulateurs Lipidiques	-Fénofibrate et acide Fénofibrique	Anti-hypertenseurs	-Propranolol
Stéroïdes et Hormones	-Progestérone -Testostérone	Anti-inflammatoires non stéroïdiens	-Aspirine -Ibuprofène
Stimulants Cardiaques	-Digoxine	-Stimulants système Nerveux centrale	-Caféine

I.1.4. La consommation mondiale de médicaments

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. [6]

I.1.4.1 Les médicaments à usage humain

Ce sont les pays industrialisés qui sont les plus gros consommateurs des produits pharmaceutiques. L'Europe, les états unis, Canada et le Japon sont les premiers producteurs des médicaments. Leur consommation atteint environ 80% du marché mondiale pour moins de 15% de la population. [7]

I.1.4.2. Les médicaments à usage vétérinaire

Une deuxième source de contamination provient des produits pharmaceutiques à usage vétérinaire concernant à la fois les animaux de compagnie et d'élevage. L'élimination de ces antibiotiques, par voie fécale ou urinaire, entraîne une introduction dans l'environnement. [8]

I.1.5. Toxicité de produits pharmaceutiques

La toxicité est définie comme la capacité d'une substance à produire des effets nocifs chez un organisme vivant. Ces effets néfastes sont généralement liés à la dose, à la voie d'absorption et même aux durées de la prise ou de la mise en contact avec cette source de pollution qui reste toujours étrangère au corps de l'individu. [2]

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 subaiguë* : contrairement au premier type, la toxicité subaiguë permet d'identifier et de prévoir les organes cibles par la matière nocive sur lesquels elle agit. [9]

I.1.6. Les résidus des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques utilisés ou même expirés sont évacués dans l'environnement. Ils apparaissent beaucoup plus, dans l'environnement, sous forme des résidus dont leurs provenances sont les hôpitaux les domestiques et les usines.

I.1.6.1. Les résidus pharmaceutiques et la pollution environnementale

Les sources de pollution environnementale d'origine pharmaceutique peuvent se distinguer selon trois origines différentes : les pollutions humaines, industrielles et agricoles.

Ce sont les hôpitaux et les exploitations agricoles qui font les principales sources de contamination de l'environnement. Bien qu'il existe d'autres voies d'accès de ces polluants dans la biosphère (rejets industriels et domestiques, etc.), l'homme reste toujours l'unique responsable de leur présence dans l'environnement, en tant que fabricant et distributeur. [10]

I.1.6.2. Dégradation des médicaments dans l'environnement

La biodégradation des produits pharmaceutiques intervenant dans le milieu naturel s'exerce de manière plus faible que celle qui a lieu dans les STEP. On note que la biodégradation dans les eaux de rivière soit plus importante et plus rentable que la photodégradation appliquée sur certaines molécules comme le kétoprofène, le propranolol, le gemfibrozil et l'ibuprofène (**Togola, 2006**).

La dégradation de ces polluants organiques, se fait par une action photochimique directe ou indirecte, naturelle ou artificielle, sur la substance à dégrader. Les réactions de photodégradation par photolyse interviennent dans les phénomènes de biodégradation de manière significative pour des composés persistants comme le naproxène et le diclofénac (**Lin et Reinhard, 2005**) produisant des sous-produits qui peuvent être plus toxiques que la molécule mère (**Isidori et al., 2005**).

De nombreuses approches ont été réalisées afin de vérifier ce dernier processus d'élimination des résidus de ces produits ; à titre d'exemple Lam et Mabury (2005)

ont étudié la photodégradation et la défloration de la fluoxétine. Selon Andreozzi *et al.* (2003), la carbamazépine semble être faiblement dégradée, dans le milieu naturel.

[11]

I.2.le paracétamol

I.2.1. Définition

Le paracétamol ou acétaminophène est une molécule aux propriétés analgésiques et antipyrétiques, qui se trouve abondamment dans les pharmacies sous plusieurs formes (sirop, comprimés, suppositoires) liée à d'autres additifs.

C'est l'antalgique-antipyrétique le plus consommé dans le monde. Il est utilisé dans le traitement des douleurs d'intensité légère à modérée quand une action anti-inflammatoire n'est pas nécessaire. [12]

Le paracétamol est un analgésique du palier 1, selon la classification de l'OMS qui comporte 3 paliers de 1 à 3. Il possède également une bonne efficacité comparable à celle de l'aspirine. [13]

I.2.2. Origine et synthèse

La présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement est due aux différentes sources: humaines (l'excrétion de médicaments ou de leurs métabolites qui ne sont pas absorbés par le corps humain mais plutôt évacués via les toilettes), l'agriculture et plus exactement l'élevage (médicaments vétérinaires et de l'aquaculture), et de l'industrie (résidus de fabrication de produits pharmaceutiques). Les rejets domestiques et usés peuvent se comporter plusieurs polluants dans sa composition y compris les PP. Dans le corps humain, c'est le système digestif qui est responsable à leur utilisation, leur destruction puis l'évacuation de leurs déchets vers les réseaux d'assainissement par les eaux usées municipales (et sur les sols en ce qui concerne les animaux).

L'existence du paracétamol dans les ordures, les eaux d'évacuation sert à prévoir avant analyse et de confirmer par la suite via les travaux effectués que les eaux de surface sont beaucoup plus touchées par ce type de pollution. [14]

Chimiquement, le Paracétamol est une molécule simple, appelé aussi le paracétamide-phénol. [15] C'est un dérivé de l'aniline qui peut être synthétisé au niveau

de laboratoire en se basant sur le processus réactionnel entre le para-aminophénol et l'anhydride éthanoïque en présence de l'acide acétique sous une température de 100°C (figure I.1). [16]

Figure I.1 : Schéma de la réaction d'acylation du para-aminophénol en paracétamol

Le paracétamol peut être aussi obtenu suivant une autre voie comprenant d'abord une acylation de l'aniline (Appelée aussi phénylamine) au moyen de l'anhydride acétique (ou anhydride éthanoïque) (Figure I.2). Suivie d'un hydroxylation de l'acétanilide obtenu sous l'action de l'acide ascorbique.

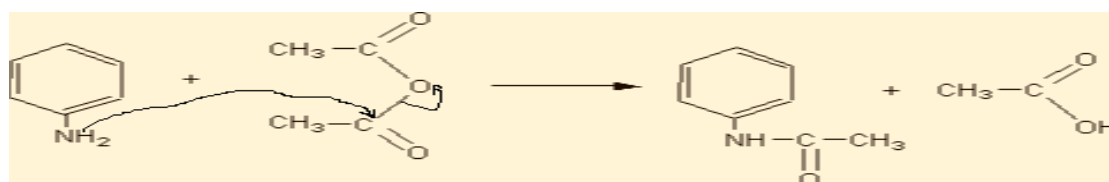


Figure I.2 : Schéma de la réaction d'acylation de l'aniline en acétanilide. [17]

I.2.3. Action thérapeutique et élimination

Cela fait plus d'un siècle qu'utilise le paracétamol en thérapeutique, pour ses propriétés antipyrétiques et analgésiques. Cela dit, son mécanisme d'action reste néanmoins un sujet controversé et au stade hypothétique. Cependant, de récentes études convergent sur le fait que le paracétamol a principalement une activité au niveau du système nerveux central. [18] Le mécanisme d'action complet responsable des effets thérapeutiques et des effets secondaires du paracétamol reste à être davantage précisé. En effet, toutes les hypothèses posées n'ont pas encore été démontrées chez l'Homme. [19]

I.2.4. Effets indésirables

Les effets secondaires du paracétamol sont généralement rares et bénins, mais cela ne veut pas dire qu'il ne provoque pas des problèmes sanitaires survenus lors de sa prise. Ces effets indésirables peuvent être à court terme pour les patients qui ont une fatigue des reins ou du foie, comme il peut causer l'apparition d'autres maladies après un surdosage et à longue durée de sa prise, à titre d'exemple : l'hématologie (neutropénie, thrombocytopénie, leucopénie.), l'hépatotoxicité (toxicité du foie), cytolysse hépatique (destruction des cellules du foie), Des ulcérations rectales (prise de paracétamol sous forme suppositoire) et même des rashes cutanés. [9, 19]

I.2.5. Surdose et impact éco toxicologique sur l'environnement

I.2.5.a. Surdose

La toxicité de ce produit est déterminée par sa teneur c'est-à-dire pour une masse moins de 10g, cette substance ne provoque pas un grand problème. Au-delà de celle-là, le paracétamol peut entraîner des intoxications aiguës qui peut être traité par un lavage gastrique et en présence de N-acétylcystéine en intraveineuse. Si l'utilisation de ce médicament est prolongée, il peut amener au risque d'hépatite chronique. [20]

I.2.5.b. Impacts éco toxicologiques sur l'environnement

I.2.5. b.1. Effets sur l'environnement

Selon les études, le paracétamol pourrait se transformer en produit toxique, lorsque les usines de traitement des eaux usées utilisent le procédé de javellisation. Ce produit est connu aussi sous le nom d'acétaminophène qui se transformerait, sous l'action de l'hypochlorite, en 1,4-benzoquinone et N-acétyl-p-benzoquinone imine (Napqi). La première molécule est suspectée d'être génotoxique et mutagène, tandis que la seconde est toxique pour le foie. De ce fait, il est nécessaire de déterminer les concentrations de ces substances dans les eaux usées et qui faisait l'objectif de plusieurs études pas tellement anciennes et récentes.

Pour des faibles concentrations inférieures à quelques ng/L, le paracétamol peut perturber les systèmes vitaux tels que le système endocrinien (réduction/augmentation

de la fertilité, augmentation de l'incidence des cas d'hermaphrodisme, perturbations du métabolisme stéroïdien) dans les organismes aquatiques.[14]

I.2.5.b.2. Effets sur les animaux

Le paracétamol est une substance très toxique pour les chats et ne doivent en absorber. Car le paracétamol après son adsorption est dégradé en différents composés grâce à un phénomène de « glycurono conjugaison » et Les chats ne possèdent pas l'glucuronyl transférase, de petites quantités peuvent leur être mortelles. La toxicité survient à des doses quotidiennes aussi faibles que 10 mg/kg.

Pour les chiens, le paracétamol est un antalgique utile avec bon résultat en termes d'efficacité, Mais il ne doit être administré que sur l'avis d'un vétérinaire. En effet, Une surdose pourrait être fatale, Il est rapidement atteint même à faibles doses. La toxicité hépatique peut survenir à partir de 100 mg/kg et une méthémoglobinémie à partir de 200 mg/kg.[21]

I.3. Les procédés d'oxydation avancée

I.3.1. Définition

Les procédés d'oxydation avancée (POA) utilisés pour les traitements des eaux et des effluents industriels, sont des techniques de traitement récentes faisant appel à des intermédiaires radicalaires qui sont principalement les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$). 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. [22]

I.3.2. Espèces radicalaires

La combinaison entre les réactifs dans ces procédés d'oxydation avancée peut engendrer des radicaux libres qui sont les suivants :

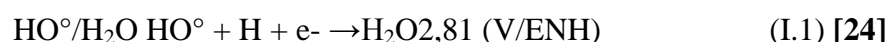
1-Les radicaux hydroxyles ($\text{HO}\cdot$) qui sont les plus puissants par rapport aux autres entités radicalaires.

2-Les radicaux superoxydes $\text{O}_2^{\cdot-}$: sont des ions très actifs mais reste toujours moins importants que le premier type ($\text{HO}\cdot$).

3-Les radicaux d'hydroperoxyde ($\text{HO}_2\cdot$) ou de HO_3 proviennent des réactions secondaires de l'association des radicaux hydroxyles avec un atome d'oxygène, des ions superoxydes avec un proton ou de la dissociation non convenable du peroxyde d'hydrogène, etc...[23]

I.3.3. Cinétique des réactions des radicaux hydroxyles

Le radical $\cdot\text{OH}$ possède un caractère d'acide fort ($E^\circ\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O} = 2,81 \text{ V/ENH}$) et il est responsable à l'oxydation des composés organiques par l'abstraction d'un hydrogène des radicaux libres organiques $\text{R}\cdot$ selon l'équation suivante :

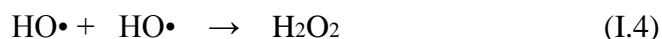


Les radicaux hydroxyles oxydent les molécules organiques avec des constantes de vitesse habituellement de l'ordre $10^7\text{-}10^{10} \text{ L mol}^{-1}\text{S}^{-1}$ en solution aqueuse. Et peuvent former ainsi des radicaux peroxyde s'ils réagissent avec l'oxygène moléculaire.[25]

Initialisant, ainsi une série de réactions de dégradation oxydative qui peut conduire à la minéralisation complète des composés organiques. Cette il faut une réaction d'addition électrophile s'il perçante un substrat organique sur un mécanisme simple de transfert d'électrons dans cette équation. [26]



S'il recombinaison enter radical-radical il donne une produite des radicaux hydro peroxydes qui sont beaucoup moins réactifs et ne semblent pas contribuer à la dégradation oxydative des substrats organiques en présence d'un excès de H_2O_2 , et les équations suivantes reprisant cette recombinaison.[23]



Le radical $\cdot\text{OH}$ est une espèce transitoire omniprésente dans la nature et est l'oxydant le plus réactifs après le fluor [27], comparé aux autres entités oxydantes, les radicaux $\cdot\text{OH}$ et $\text{O}\cdot$ sont généralement moins réactifs que les $\cdot\text{OH}$. [28]

I.3.4. Les Caractéristiques du radical $\cdot\text{OH}$

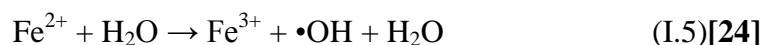
Les radicaux hydroxyles restent toujours les entités oxydantes les plus puissantes ui se produisent in situ de la solution en appliquant les procédés d'oxydation avancée, ces entités sont caractérisées par :

- *leur vie courte
- *Très réactif
- *Réaction non sélective
- *Caractère électrophile
- *Control cinétique de réaction
- *Facile à produire
- *Omniprésent dans la nature
- *Oxydant puissant [26]

I.3.5. Procédés d'oxydation chimique en phase homogène

I.3.5.1. Le Procédé Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$)

C'était en 1894, que Fenton ait découvert que dans un milieu acide, le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Il est dû principalement à la formation du radical liber $\bullet\text{OH}$ qui est l'espèce oxydante dans cette réaction :



I.3.5.1.a. Mécanisme réactionnel

Dans le procédé Fenton le processus réactionnel consiste à générer des radicaux hydroxyles via une réaction de décomposition de peroxyde d'hydrogène en présence des ions de fer ferreux (équation I.5). [29]



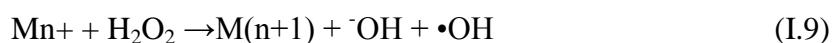
Les réactions radicalaires qui peuvent avoir lieu au cours de ce procédé sont les suivantes :



Si le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est faible, donc ce milieu est acide ($0 < \text{pH} < 3$), les réactions d'initiation (6) et de terminaison (8) sont prédominantes. Par contre si le rapport $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ est élevé, la réaction de propagation (7) et celle de la formation des radicaux hydroperoxydes $\text{HO}_2\bullet$ sont les transformations majoritaires. Les $\text{HO}_2\bullet$ sont

capables de réduire ensuite le Fe^{3+} en Fe^{2+} et de propager le cycle décomposition.[30]
La décomposition du peroxyde d'hydrogène peut être également réalisée par les ions ferriques selon la réaction de Fenton citée précédemment.

Les métaux susceptibles de favoriser la décomposition radicalaire du peroxyde d'hydrogène sont : Fe, Cr (VI), Ti, Cu, Mn, Co(I), Al, ...etc. les catalyseurs les plus utilisés restent le Cu et Al, selon la réaction suivante.[31]



Avec : n c'est le degré d'oxydation du métal (M).

I.3.5.1.b. Facteurs influençant l'efficacité du procédé Fenton

Plusieurs paramètres influent sur la cinétique du procédé Fenton tels que :

*Le pH : est un paramètre très important à contrôler lors de l'application de ce procédé car il influe directement sur la spéciation du fer. A savoir que sa valeur optimale pour une réaction de Fenton est de 3 à l'abri de lumière.[32]

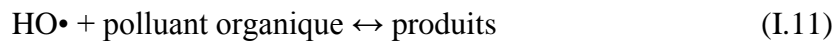
*Le rapport H_2O_2/Fe^{2+} : qui peut créer un effet synergétique sur la cinétique de ce type de réaction en l'augmentant, mais il faut savoir qu'aux fortes doses des réactifs, cet excès peut créer un piégeage des radicaux hydroxyles.[33]

*La présence de consommateurs des radicaux hydroxyles : qui consomment ces agents d'oxydation et par conséquent, ils inhibent la réaction de dissociation de la matière à dégrader.[34]

I.3.5.2. La photolyse de H_2O_2 (UV/ H_2O_2)

La photo décomposition du peroxyde d'hydrogène génère des radicaux hydroxyles par simple irradiation $UV \leq 300$ nm (I.11). La photolyse de H_2O_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 H_2O_2 . Dans un système a 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, $[H_2O_2]$) et la présence de consommateurs de radicaux est affect sur la production des radicaux. [35]





I.3.5.3. Le Procédé photo-Fenton

Le procédé photo-Fenton est le couplage de deux procédés qui sont : Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) et la photodissociation directe (UV). L'irradiation ultraviolette dans ce cas-là a une grande importance parce qu'elle augmente la vitesse et la dégradation du polluant (effet synergétique) et engendre plus des radicaux hydroxyles dans le milieu réactionnel. [36]

I.3.6. Procédés d'oxydation chimique en phase hétérogène

I.3.6.1. Photocatalyse hétérogène

En se basant sur l'irradiation ultraviolette ou solaire, des semi conducteurs peuvent conduire à la photodégradation des polluants organiques persistants en les excitants pour que leurs surfaces soient les sites de l'ensemble des réactions de destruction de la matière organique. Les oxydes métalliques les plus utilisés dans le domaine de la photocatalyse sont : TiO_2 (anatase, P25), ZnO , Fe_2O_3 , WO_3 , etc... Ils étaient utilisés dans plusieurs travaux, mais récemment, et dont l'objectif d'améliorer leur efficacité, les chercheurs ont pensé à les coupler, hybrider, supporter sur un support inerte (graphite, argile, etc...) ou incorporer ces semi conducteurs dans des matériaux bien étudiés.

I.3.6.2. Like photo-Fenton

C'est le même principe qu'un procédé photo-Fenton mais en se basant sur les ions ferriques au lieu de travailler avec les ions ferreux. Les cations Fe^{3+} sont présentés dans ce cas-là, sous forme des oxydes à titre d'exemple l'hématite. Ce semi-conducteur peut exister dans la nature et irradier naturellement en utilisant l'irradiation solaire, c'est à cause de son énergie de gap qui vaut $E_g = 9,18 \text{ kJ}$ et qui en donne cette caractéristique de prolongement de la longueur d'onde causant l'excitation de ce photocatalyseur. [27]



Chapitre II :

Partie expérimentale

II.1. Produits chimiques et matériel utilisés

II.1.1. Produits chimiques

Tableau II-1: Produits chimiques utilisés et leurs Formules.

Composés	Formule	Pureté
Acide chlorhydrique	HCl	36,5-38%
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	95-97%
Bromure de potassium	KBr	
Chlorure de sodium	NaCl	99,5%
Ethanol	C ₂ H ₆ O	99,9%
Hydroxyde de sodium	NaOH	
Dioxyde de Manganèse	MnO ₂	
Paracétamol	C ₈ H ₉ NO ₂	99%
Peroxyde d'hydrogène	H ₂ O ₂	35%
polyéthylène glycol	C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1}	
Sulfate de fer ferreux	FeSO ₄ , 7H ₂ O	99%

II.1.2. Les caractéristiques du paracétamol

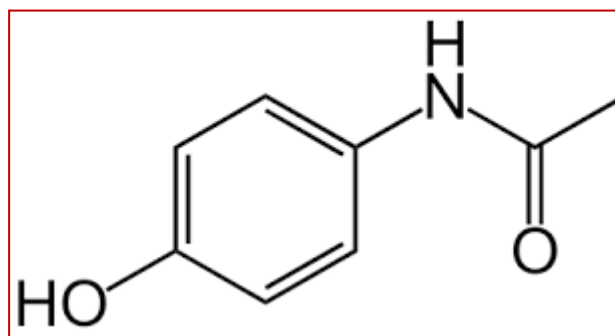


Figure II.1 : Formule chimique de l'acétaminophène. [17]

Tableau II-2 : Propriétés physico-chimiques de paracétamol.

Noms chimiques	N-acétyl-para-aminophénol (NAPAP).[36] Para-acétaminophénol . Acétaminophène. Hydroxy-4-acétanilide.[37]
Formule brute	C ₈ H ₉ NO ₂ . [37]
Formule développée	Sa formule développée est composée d'un cycle benzénique, à lequel des groupements hydroxyle et amide sont attachés.[37]
La classe chimique	Il appartient à la classe des dérivés de l'aniline. [38]
Propriétés physicochimiques	Le paracétamol est un acide faible par son pKa est de 9,5 à 25°C. Masse molaire 151,2 g/mol. Point de fusion à 168-172°C. [39] Densité; d=12. [40] Le paracétamol se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche, inodore, de saveur amère. La solubilité dans l'eau à 20°C est de 1,2g pour 100ml. Sa liposolubilité est relativement faible.[38]
La classe thérapeutique	Il est inclus dans la catégorie des analgésiques et antipyrétiques. [38,41] et des anticoagulants. [42]
La forme galénique	Il existe plus de 600 produits contenant

II. 2. Matériel utilisé

II.2.1. Appareils et instruments

II.2.1.1. Réacteur

Pour les différents procédés d'oxydation avancée photo lytiques, la dégradation du paracétamol a été effectuée dans un bécher de 500mL, recouvert d'un papier en aluminium dans le cas de l'exposition aux irradiations ultraviolettes artificielles, afin d'éviter la réflexion des photons transmis du système installé.

II.2.1.2. Lampe

Le rayonnement ultraviolet est émis par une lampe UV-Vis (254-365 nm). Les radiations émises sont dues au retour à l'état fondamental des atomes de mercure excités par décharge électrique entre deux électrodes.

II.3. Méthode d'analyse

II.3.1. Spectrophotométrie UV-visible

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée, généralement en solution. Cette méthode se base sur la mesure de la différence entre lumière incidente et lumière transmise par la solution. Les mesures sont effectuées par un spectrophotomètre, Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers cette solution une partie de celle-ci est absorbée par le soluté, et l'autre partie sera transmise avec une intensité I inférieure à I_0 . L'absorbance, est une valeur positive, sans unité.[1]

L'absorbance est définie comme suit :

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

I_0 : intensité initiale de la lumière traversée.

I : intensité de la lumière transmise.

A : absorbance.

La loi de Beer-Lambert (II.1), indique que pour une longueur d'onde λ , l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à la longueur du trajet optique.

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

A_{λ} : l'absorbance de la solution à la longueur d'onde λ .

C : (mol. L⁻¹) la concentration de l'espèce absorbante.

ϵ_{λ} : (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.3.2. Spectroscopie infrarouge (IR)

II.3.2.1. Généralités

La spectrométrie infrarouge est l'un des outils les plus utilisés pour la caractérisation et l'identification des molécules organiques. Son domaine est localisé entre la région du spectre visible, au-delà du rouge, et des ondes hertziennes et s'étend de 12500 à 10 cm⁻¹. Il est arbitrairement divisé en trois catégories ;

*Le proche infrarouge entre 12500 et 4000 cm⁻¹.

*Le moyen infrarouge entre 4000 et 400 cm⁻¹.

*Le lointain infrarouge entre 400 et 10 cm⁻¹. [43,44]

II.3.2.2. Principe

Le principe de la spectroscopie infrarouge (IR) se base sur les interactions entre la matière et la lumière, c'est pratiquement, la mesure de la diminution de l'intensité du rayonnement qui traverse un échantillon en fonction de la longueur d'onde. Cette absorption correspond spécifiquement aux liaisons présentes dans la molécule. Le rayonnement infrarouge dispense suffisamment d'énergie pour stimuler les vibrations moléculaires à des niveaux d'énergie supérieurs. Ce mode d'analyse s'utilise principalement pour analyser qualitativement les substances étudiées, en montrant l'existence de telle ou telle liaison entre les différents atomes en formant. [44]

II.3.2.3. Préparation de l'échantillon

Un gramme de bromure de potassium (KBr) mélangé avec 0,002g du photocatalyseur synthétisé (MCA), sont dispersés et soumis sous une pression

adéquate pour former une bonne pastille destinée à être analysée par un analyseur d'IR.

II.3.3. Diffraction des rayons X

II.3.3.1. Principe

L'analyse non destructive d'échantillons cristallisés par diffraction des rayons X est une méthode puissante pour résoudre de nombreux problèmes industriels et technologiques. Au début, cette technique mesure directement la structure cristalline des phases présentes. La diffraction des rayons X permet de caractériser les cristaux dans les matériaux du patrimoine comme les pigments, les opacifiants des verres, les argiles crues, les métaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement périodique tridimensionnel des atomes. Ces derniers s'organisent en plans réticulaires plus ou moins denses qui sont désignés par leurs indices de Miller (h, k, l) dans un système de repère de l'espace, donc, Elle donne des informations quantitatives sur l'épaisseur de couches minces, la concentration d'atomes dans une solution solide, la texture. L'étendue de la zone des pics de diffraction est liée à l'abondance de chaque phase dans le mélange.

Un faisceau de rayons X incident de longueur d'onde λ ne sera réfléchi par une famille de plan (h, k, l) que dans la mesure où il rencontre ces plans sous un certain angle θ dit angle de Bragg tel que [45,46,47] :

$$2d(hkl) \sin\theta = n \lambda \quad (\text{II.3})$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X.

d : distance de deux plans réticulaires.

θ : angle d'incidence des rayons X.

n : L'ordre de la réflexion.

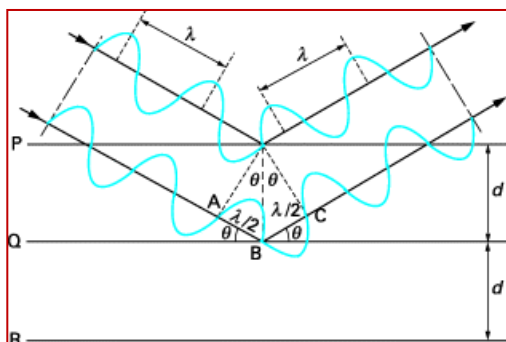


Figure II.2:Schéma représentant le principe de la diffraction des rayons X par les plans réticulaires d'indices h, k et l.[47]

II.4. Synthèse du photocatalyseur de MCA

II.4.1. Préparation du charbon actif

10g de boue du résidu de café sec et bien lavée, avec de l'eau distillée, est ajouté à 5g de $MgCl_2$ pour être dissoudre par la suite dans 200ml d'eau et soumis à une agitation continue pendant 5h sous une température de 373K. Le produit sec est lavé avec du HCl d'une concentration de 5 mol/L avant d'être séché à $T= 110^{\circ}C$ pendant 24H. La barbotine se forme en ajoutant du NaOH (1mol/L). Elle est séchée pendant 4h sous une température de $110^{\circ}C$, lavée avec de l'eau distillée.

II.4.2. Synthèse du photocatalyseur

La quantité obtenue du charbon actif est ajouté à la même quantité de MnO_2 . 10 ml de Polyéthylèneglycol (526) est ensuite introduite dans le récipient contenant le mélange précédant, Soumis à une agitation mécanique en utilisant un agitateur mécanique (de type SK-L180-pro) Pendant 1h.



Chapitre III :
Résultats et discussions

III.1. Introduction

Ce travail a été consacré à l'étude de l'élimination du paracétamol par des Procédés d'Oxydation Avancée (POA), qui se trouve, en quelques ppm, dans une solution aqueuse. Les techniques d'UV seul, de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{UV}$, de $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$, et d' $\text{UV}_{\text{solaire}}$ / MCA sont les principaux POA appliqués au cours de cette approche. La cinétique de dégradation de paracétamol a été suivie par spectrophotométrie UV-Visible, en mesurant les absorbances des échantillons de l'acétaminophène à une longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 196 \text{ nm}$.

III.2. Dégradation du paracétamol par le procédé Fenton

Ce procédé se base principalement sur la réaction de Fenton, c'est à dire le couplage entre un agent oxydant de peroxyde d'hydrogène et un catalyseur en ions ferreux.

Dans cette première partie, on présente les différents résultats trouvés lors de l'étude de l'influence des différents paramètres sur l'efficacité de la dégradation du paracétamol par ce procédé.

III.2.1. Effet de pH

le pH initial est un paramètre très important dans le procédé Fenton, il influe directement sur la spéciation du fer et par conséquent sur la disponibilité des ions Fe^{2+} et la nature des entités produites dans le milieu réactionnel qui font les principaux réactifs pour la réalisation de la réaction de Fenton, photo-Fenton ou à la production des complexes de fer indésirables empêchant l'élimination de ce polluant organique.

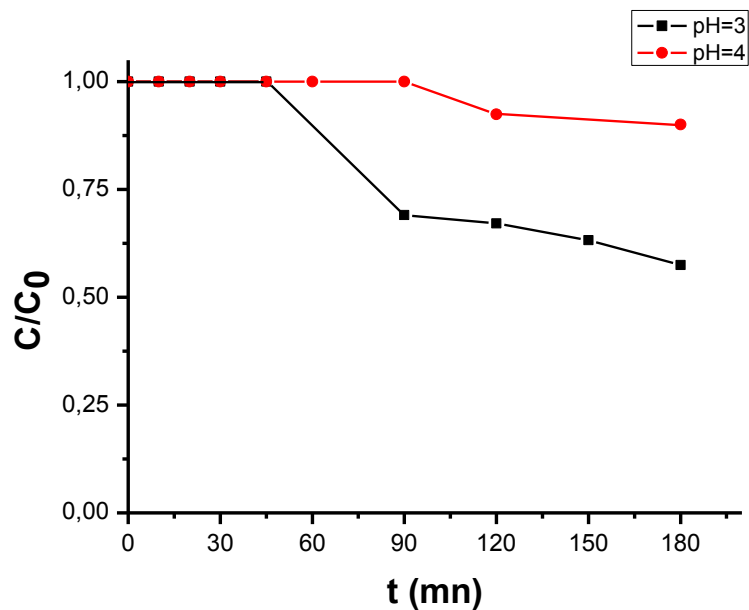


Figure III.1 : Effet de pH sur la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton ;
 [Paracétamol]= 10mg/L, R=16, V-300mL.

Les résultats illustrés dans la figure III.1 indiquent une augmentation de la dégradation de paracétamol pour des valeurs de pH inférieur ou égale à 3, à cette valeur limite un meilleur rendement d'élimination de paracétamol est obtenu (57%). Par la suite, il diminue pour atteindre un rendement de 9% sous un pH=4. Cette diminution de la dégradation du paracétamol peut être expliquée par la formation du complexe de fer comme le $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$. [27]

III.2.2. Effet de [Paracétamol]

Pour étudier l'impact de la concentration du polluant sur l'efficacité de sa dégradation par le procédé Fenton, une série d'essais a été effectuée en variant les concentrations du paracétamol de 5 à 15 mg/L sous les mêmes conditions opératoires de V= 300ml, un pH=3 et un rapport R=16.

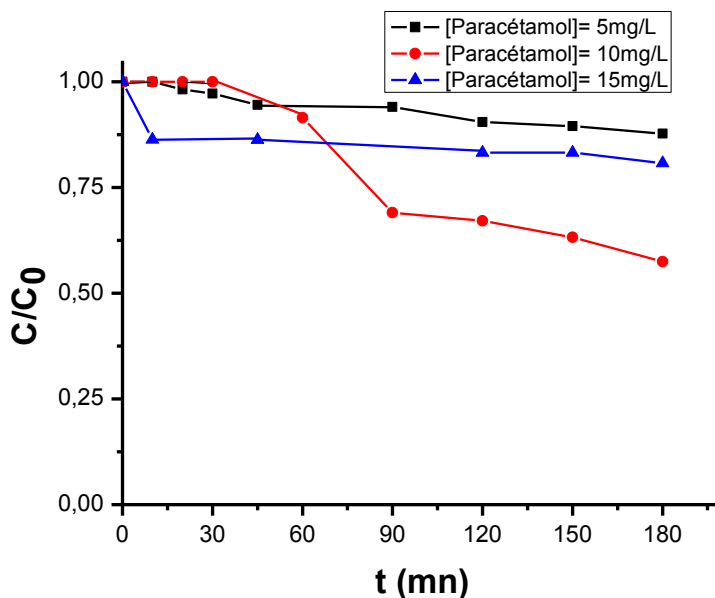


Figure III.2 : Effet de [Paracétamol] sur la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton ; pH=3, R=16, V=300mL.

Les résultats de cette figure, indiquent que le meilleur rendement de la dégradation du paracétamol par le procédé Fenton, est de 46%. Cette valeur-là est obtenue en travaillant sous les mêmes conditions citées préalablement mais avec une concentration du polluant de 10 mg/L. Elle représente la valeur limite dans ce processus et aucune modification portée surelle, influe défavorablement sur le taux de destruction.

III.3. Dégradation de paracétamol par procédé UV_{254NM}/H₂O₂

III.3.1. Introduction

Dans ce procédé, On couple l'irradiation ultraviolette ($\lambda = 254\text{nm}$) avec le peroxyde d'hydrogène, dont l'objectif est d'améliorer l'efficacité de la dégradation du paracétamol 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.

III.3.2. Effet de [Paracétamol]

Cette approche a été effectuée en variant la concentration du paracétamol de 5 à 15 mg/L. Le travail sous les mêmes conditions de $\text{pH}_{\text{milieu}}=6$, $R=16$ et $V=300\text{mL}$ permet d'obtenir les résultats présentés dans la figure ci-dessous.

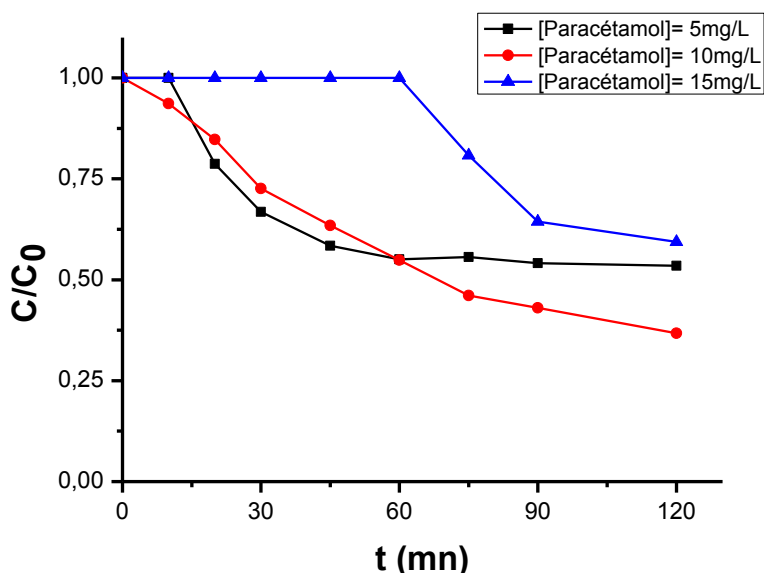


Figure III.3 : Effet de la concentration du polluant sur la dégradation du paracétamol par le procédé $\text{UV}_{254\text{nm}}/\text{H}_2\text{O}_2$, pH du milieu=6, $R=16$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats de cette figure, indiquent que la valeur limite de la concentration du paracétamol est de 10mg/L pour laquelle un bon rendement de la dégradation est obtenu ($R=78\%$).

III.4. Dégradation du paracétamol par le procédé $\text{UV}_{\text{solaire}}/\text{MCA}$

III.4.1. Effet de la concentration du catalyseur synthétisé

Une réaction photo catalytique peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction Catalysée par un matériau ;il s'agit d'un semi-conducteur soumis à une source d'excitation des électrons, à la surface duquel sont adsorbées les entités principales et radicalaires.

L'influence de la concentration du catalyseur synthétisé de Magnésium charbon actif a été suivi cinétiquement pour voir son efficacité sur la dégradation de ce médicament, en présence des UV. De ce fait, sous une température ambiante, une

valeur de pH du milieu et pour une concentration initiale du polluant de 15mg/L, on a effectué notre étude dont les résultats obtenus sont présentés dans la figure suivante.

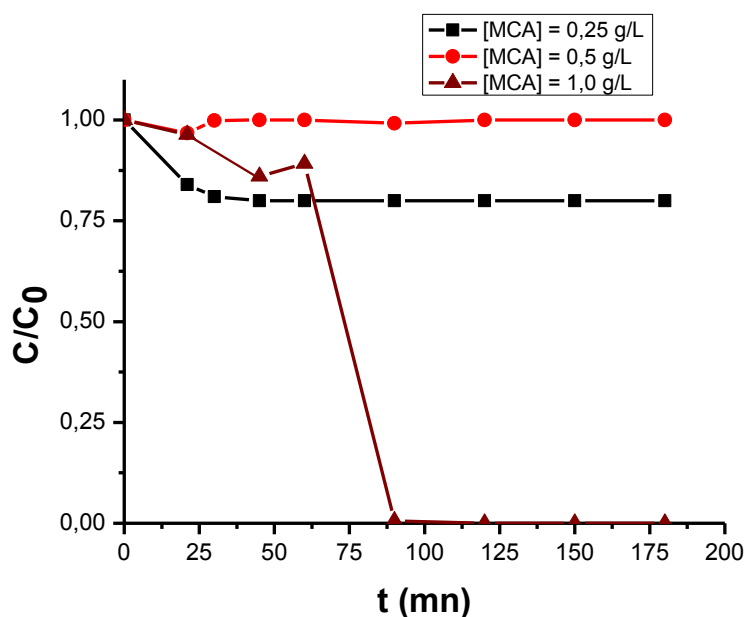


Figure III.4 : Effet de la concentration du photocatalyseur sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{solaires}/MCA ; $[Paracétamol]=5\text{mg/L}$, $\text{pH du milieu}=6$, $V=300\text{mL}$.

Les résultats trouvés, montrent clairement qu'une dégradation totale de la matière à éliminer est atteinte au bout de 90 minutes d'irradiation, en travaillant avec une quantité de 1 g/L de MCA. Cette valeur-là est en accord avec la majorité des remarques citées dans la littérature, lors de l'utilisation de l'irradiation solaire comme source d'excitation.

III.4.2. Effet de [Paracétamol]

L'impact de ce facteur sur l'efficacité de la dégradation du paracétamol par ce procédé a été étudié en variant la concentration de ce polluant de 5 à 15 mg/L et en gardant les autres paramètres constants de $[MCA]=1\text{g/L}$, $\text{pH du milieu}=6$, $V=300\text{mL}$.

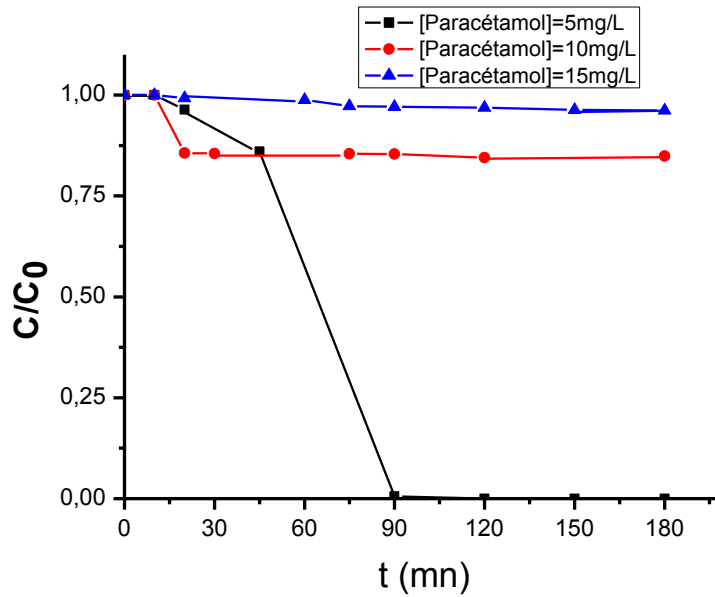


Figure III.5 : Effet de la concentration du paracétamol sur sa dégradation par le procédé UV_{solaire}/MCA ; $[MCA]=1\text{g/L}$, pH du milieu=6, $V=300\text{mL}$.

La figure ci-dessus montre que l'augmentation de la concentration du paracétamol implique une diminution du rendement de la dégradation. La valeur maximale de $[Paracétamol] = 5 \text{ mg/L}$ pour laquelle une élimination totale de la matière est obtenue.

III.4.3. Effet de pH

L'influence de la valeur du pH initial sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{solaire}/MCA a été étudiée en variant cette dernière de 3 à 10.

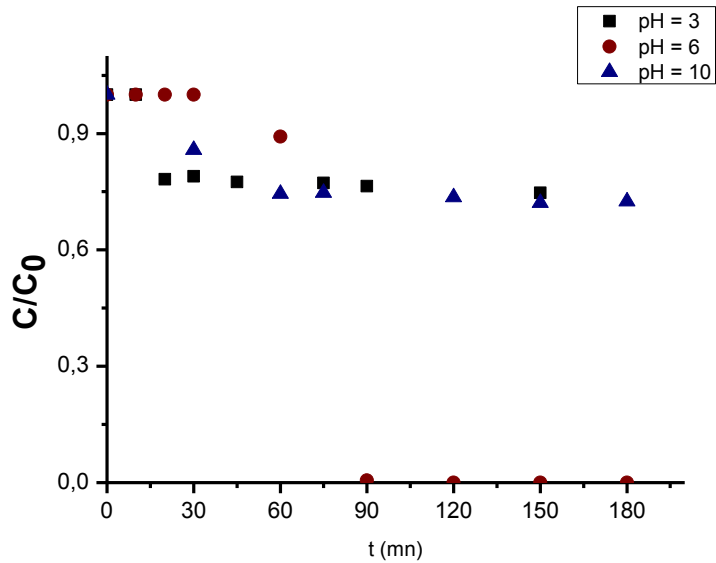


Figure III.6 : Effet de pH sur la dégradation du paracétamol par le procédé UV_{soilaire}/MCA ; $[Paracétamol]=5\text{mg/L}$, $[MCA]=1\text{g/L}$, $V=300\text{mL}$.

D'après ces résultats, on peut dire qu'une dégradation totale du paracétamol peut être atteinte, en travaillant sous un pH du milieu.

III.5. Conclusion

Après avoir effectué une comparaison des résultats entre les différents procédés étudiés, on peut dire que le procédé UV_{soilaire}/MCA est la bonne technique à utiliser pour la dégradation du paracétamol sous les conditions opératoires suivantes : $[Paracétamol]=5\text{mg/L}$, pH du milieu=6, $V=300\text{mL}$ et $[MCA]=1\text{g/L}$. Appliquant ce procédé, une destruction totale de la matière organique est obtenue au bout de 90 mn d'irradiation solaire.

CONCLUSION GENERALE

La qualité des eaux naturelles peut être altérée par l'activité humaine. Cette détérioration est due à la présence des sels minéraux en grandes quantités et/ou matières organiques qui doivent être réduits ou éliminés complètement.

En vue de résoudre ce problème, les chercheurs ont pensé à des techniques de traitement des eaux tels que l'extraction, l'adsorption sur charbon actif, et les procédés d'oxydation avancée.

Le travail présenté dans ce mémoire a eu pour but de contribuer à l'étude de la dégradation du paracétamol par des procédés d'oxydation avancée : H_2O_2/UV , H_2O_2/Fe^{2+} , $UV_{solaire}/MCA$. Nous avons travaillé à une température ambiante et nous sommes parvenus à tirer quelques points essentiels sur les POA tels que l'efficacité et les paramètres influençant chaque procédé.

Le traitement du paracétamol par le procédé Fenton (Fe^{2+}/H_2O_2) montre que les valeurs optimales qu'on doit respecter lors de l'application de ce système sont : $pH = 3$, $[paracétamol] = 10 \text{ mg/L}$ et $R = 16$. Le travail sous ces conditions conduit à l'élimination de 57% de ce produit.

Les études réalisées au cours de ce travail montrent que les procédés d'oxydation avancée photochimiques sont efficaces pour l'élimination du paracétamol. La dégradation de cette substance est effectuée par l'action oxydante des radicaux hydroxyles produits dans le milieu à traiter. Ces entités actives sont capables de détruire la quasi-totalité des polluants organiques persistants à cause de leur pouvoir oxydant qui est très élevé, de leur réactivité et de leur non sélectivité vis-à-vis des matières organiques. Dans le cas de la photolyse, les résultats montrent que la minéralisation du paracétamol est défavorable dans un milieu alcalin et à grande concentration de matière à dégrader. Ce procédé permet d'atteindre un taux de destruction de 78% après 120 mn d'irradiation ultraviolette ($\lambda = 254\text{nm}$).

Dont l'objectif d'exploiter les ressources naturelles, de réduire la quantité des déchets rejetés dans l'environnement et de les réutiliser, le plus possible, un nouveau catalyseur a été synthétisé à base d'un support du charbon actif provient de résidu du café.

Pour voir son efficacité dans le domaine de la photocatalyse, ce photocatalyseur (MCA) a été appliqué pour la dégradation du paracétamol en utilisant l'irradiation solaire comme source d'excitation.

L'ajout de ce semi conducteur au milieu réactionnel traité par l'irradiation solaire est favorable pour une quantité appropriée de MCA de 1g/L.

En travaillant sous les conditions opératoires suivantes : [Paracétamol]=5mg/L, pH du milieu=6, [MCA]= 1g/L et V=300mL, une dégradation totale de la matière organique est atteinte.

L'objectif principal dans notre étude est de bien arriver à la minéralisation de ce polluant organique et la formation des produits finaux qui sont l' H_2O et le CO_2 . Il ne peut être vérifié que par la mesure de la DCO ou du COT.

La synthèse d'un photocatalyseur qui ne coûte pas cher et qui ne demande qu'une source naturelle gratuite pour son action photo catalytique, est un bon travail et une bonne innovation. Il pourra être largement appliqué dans les prochains travaux de l'épuration des eaux et pourquoi pas à l'utiliser dans les unités de traitement des eaux dans les industries.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]-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), helali sihem, 2012.
- [2]-Traitement de l'acétaminophène par ozonation dans un milieu basique et étude écotoxicologique de la solution résiduelle, mariam bouziani, 2016.
- [3]-Réduction d'un polluant organique par un procédé d'oxydation avancée, soussi sara, 2011.
- [4]-Vers un procédé fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques, Filipa Aleksandrova Velichkova, 2014).
- [5]-Elimination des composés pharmaceutiques par photo-fenton heterogene (goethite et argile synthétique) Etude cinétique et transfert des espèces organiques à l'interface minéral solution, MANAA Zoubir, 2015.
- [6]-Académie nationale de pharmacie, 2008.
- [7]-Médicament et environnement, rapport de l'académie nationale de pharmacie, 2019.
- [8]-Dégradation de la sulfaméthazine par le procédé électro/Fe³⁺/pds en présence d'une anode en feutre de carbone et d'une cathode en acier : faisabilité du couplage de l'électro/Fe³⁺/Pds au traitement biologique, Aknoun Selma & Benmoussa Hayette, 2016.
- [9]-Pharmacologie générale toxicology, Isabelle, Héléne, 2008.
- [10]-Contamination du milieu hydrique par les résidus de médicaments humains et vétérinaires: application à l'étude de la présence de fluoroquinolones à usage humain et vétérinaire dans l'eau, charlotte edard, 2011.
- [11]-Contamination des milieux aquatiques par les substances pharmaceutiques et cosmétiques, Maude COLLETTE-BREGAND, Alice JAMES, Catherine MUNSHY, Gilles BOCQUENÉ, 2009.
- [12]-Pharmacomedicale.org/medicaments/par-specialites/itm/paracetamol.
- [13]-Sante. Le figaro.fr/sante/traitement/analgésiques paracétamol/définition.
- [14]-Adsorption du paracétamol par l'utilisation des différents ; types d'adsorbants naturels, Medjdoub, Fatma, 2018.

-
- [15]-Etude Conformationnelle d'Acétaminophène (Paracétamol) : Structure et Stabilité, TAIEP BRAHIM Mustapha, 2017.
- [16]-Pharmacologie b.p, classes pharmacologie, Denis STORA, 2010.
- [17]-Stabilité du paracétamol : Application à un sachet produit en industrie pharmaceutique, Driad Yacine, 2009.
- [18]-Etude de la cinétique de la libération du paracétamol greffe sur le poly (acide lactique), Bedjaoui Faris, 2013.
- [19]-Le surdosage en paracétamol consécutif à une algie dentaire. Enquête épidémiologique et revue de littérature, Claire Collin, 2012.
- [20]-Etude des médicaments non-conformes au laboratoire national de la sante du 1er janvier au 31 decembre 2016, monsieur jacques lassine koumare, 2018.
- [21]-Intérêt et risques d'utilisation du paracétamol chez les animaux de compagnie. folia veterinaria. en ligne [archive][pdf] sur <http://www.bcfi-vet.be> [archive]).
- [22]-Application des techniques d'oxydation avancée pour la dépollution des effluents organiques dans les eaux de rejets industriels : cas des savonneries, Sadou Dalhatou, 2014.
- [23]-Elimination du 4-Nitrophénol par des procédés d'oxydation avancée, Gaffour Hafida, 2016.
- [24]-Traitement de colorants azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée, MEROUANI Djillali Redha, 2011.
- [25]-Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels, François Záviska, 2009.
- [26]-Traitement des eaux usées industrielles: dégradation des colorants azoïques par un procédé intégré, CHEBLI Derradji, 2012.
- [27]-Elimination du 4-nitrophenol par des procédés d'oxydation avancée, Gaffour hafida, 2011.
- [28]-Etude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée, Samiha Hammami, 2012.
- [29]-Elimination de deux polluants organiques, le bisphénol et l'ibuprofène, GUETTAIA, Djalila, 2017.
- [30]-Etude de la dégradation par voie photochimique de polluant organique (orange g) en milieu aqueux homogène et hétérogène, Chenini Halima.

-
- [31]-Traitement des margines des huileries d'olive par les procedes d'oxydation avancee bases sur le systeme fenton-like (H_2O_2/Cu), Hamida Ep BEKD, 2014.
- [32]-Elimination des polluants organiques par methodes physicochimiques et photochimiques, Ala Abdessemed.
- [33]-Elimination des composes organiques par procedes d'oxydation avancee, KHOUSSA HANAA, 2015.
- [34]-Etude de l'elimination de deux colorants (cristal violet et jaune d'alizarine), ALIOUCHE SIHEM, 2017.
- [35]-Elimination des polluants organiques contenus dans les eaux usees par electro-Fenton, Guergour Saida, 2014.
- [36]-Toxicité du paracétamol : résultats d'une étude multicentrique relative aux intoxications volontaires au paracétamol dans les sau adultes français, Callahan Jean-Christophe, M. Clere Nicolas, 2014.
- [37]-Pris en charge des intoxications au paracétamol: études rétrospective sur trois ans dans le service des urgences adultes du chu de limoges, Mélanie BIDAULT, 2011.
- [38]-Les intoxications des animaux de compagnie par les médicaments à usages humain, Sonia, Marie, Maryse CLEMENT – GUERCIA, 2003.
- [39]-Elaboration d'un semi-conducteur a base d'un matériau organique, TIFFOUR, Imane 2017.
- [40]-Compression du paracétamol: étude de differents parametres de compression, Audrey BARRAUD, 2003.
- [41]-Pris en charge de la douleur de l'otite de l'enfant de moins de 3 ans en médecine générale, Emeline SARLANDIE, 2012.
- [42]-Utilisation des antalgiques ou analgésiques dans le service de chirurgie orthopédique, Koumab Sidibé, 2003.
- [43]-Apport de la spectroscopie infra-rouge in situ a l'étude des réactions de compléxation a l'interface solide/solution, Athénaïs Davantès, 2015.
- [44]-Spectroscopie infrarouge exaltée de surface pour la détection de composés organiques dissous dans le milieu marin, Frédéric Verger, 2012.
- [45]-Synthèse, caractérisation et étude structurale des nouvelles variétés d'oxalates mixtes de plomb, zirconium et de cadmium, Ali BENSADDEK, 2010.
- [46]-Synthèse, caractérisation et structure par diffractions des RX d'oxalates mixtes de baryum, calcium et strontium, Chahrazed TRIFA, 2005.

[47]-Diffraction des rayons x appliquée au patrimoine, Michel Dubus, 2018.

Résumé

Le paracétamol est largement utilisé comme produit pharmaceutique. Il a une action antalgique, destiné principalement aux humains. Cette substance organique pénètre dans l'environnement par les eaux usées et agricoles ce qui entraîne des problèmes écologiques et sanitaires tels que: l'écotoxicité, carcinogénèse, etc....

Ce travail consiste en l'étude de l'élimination du paracétamol par des procédés catalytiques photocatalytiques.

La dégradation de ce polluant, a été suivie par spectrophotométrie UV/Vis. La synthèse d'un nouveau photocatalyseur à 50% de produits naturels, a permis l'obtention d'un rendement de dégradation de 100% au bout de 90 mn d'irradiations solaires.

Mots clés: paracétamol, photocatalyse, les procédés d'oxydation avancée, dégradation solaire, élimination du paracétamol.

Abstract

Paracetamol is widely used as drug. This species enters the environment by industrial and agricultural wastewater which causes ecological problems as: ecotoxicity, carcinogenetic...

This work consists in the study of the elimination of paracetamol by catalytic and photocatalytic processes.

The elimination of this pollutant is followed by spectrophotometry. The synthesis of a new photocatalyst with 50 % of natural products can be destroy 100 % of product after 90 minutes of solar irradiations.

Key words: paracetamol, photocatalysis, AOPs, solar radiations, paracetamol destruction.

ملخص

الباراسيتامول كثير الاستعمال كمادة صيدلانية . تعمل على خفض درجة الحرارة عند الانسان. تدخل هذه المادة المحيط عن طريق مياه الصرف الصحي والزراعي الذي بدوره يولد مشاكل بيئية وصحية مثل: التسمم ، السرطان....إلخ
الغرض من هذا العمل هو دراسة تدهور الباراسيتامول عن طريق عمليات الأوكسدة المتقدمة الضوئية فوق البنفسجية وتتبع هذه العمليات. صناعة محفز ضوئي بنسبة 50% من المواد الطبيعية سمح بتفكيك 100 % من هذه المادة في ظرف 90 دقيقة من الاشعاع الضوئي.

كلمات المفتاح : الباراسيتامول ، التحفيز الضوئي ، عمليات الأوكسدة المتقدمة ، الاشعاع الشمسي ، التخلص من الباراسيتامول.