



ETUDE DE LA DEGRADATION PHOTOCHIMIQUE DE L'ACIDE MECLOFENAMIQUE

**KOUADIO D.L.¹, SORO B.D.², DIARRA M.¹, MEITE L.²,
DOUMBIA M.L.¹, EHOUMAN S.G.A.², MAMADOU K.²,
DEMBELE A.³, TRAORE S.K.².**

¹UFR Environnement, Université Jean Lorougnon GUEDE BP 150 Daloa,
Côte d'Ivoire

²Laboratoire des Sciences de l'Environnement, UFR Sciences et Gestion de
l'Environnement, Université Nangui Abrogoua 08 BP 801 Abidjan 08,
Côte d'Ivoire

³Laboratoire Central d'Agronomie et d'Écotoxicologie (LCAE), LANADA 04 BP
612 Abidjan 04, Côte d'Ivoire

kouadiodavidl@yahoo.fr

RESUME

Ce travail avait pour but l'étude de l'élimination de l'acide méclofénamique, un anti-inflammatoire non-stéroïdien de la famille des acides fenamiques, de l'environnement aquatique.

Cette molécule a une bande d'absorption comprise entre 200 nm et 315 nm avec des pics d'absorption maximums à 215 nm et 275 nm.

Ainsi, l'étude de la photolyse directe de l'acide méclofénamique a été réalisée sous l'exposition des lampes monochromatique ($\lambda = 253,7$ nm) et polychromatique ($\lambda > 285$ nm). Le suivi de la cinétique de dégradation a été réalisé avec un chromatographe liquide haute pression.

Cette étude a montré une dégradation plus rapide et plus importante de la molécule sous la lampe monochromatique ($k_{app} = 4,857 \cdot 10^{-3}$) que sous la lampe polychromatique ($K_{app} = 0,084 \cdot 10^{-3}$) qui simule le rayonnement solaire.

La dégradation de l'acide méclofénamique a engendré la formation de sous-produits. Six d'entre eux ont été mis en évidence par un couple chromatographe en phase gazeuse et spectrophotomètre de masse. Dans la plupart des cas, ces photoproduits ont conservé une structure proche de l'acide méclofénamique.

Mots clés: Photochimique; Dégradation; Acide Méclofénamique

ABSTRACT

This work aimed at the study of the elimination of the meclofenamic acid, a non-steroidal anti-inflammatory drug of the family of fenamics acids, aquatic environment.

This molecule has a band (strip) of absorption between 200 nm and 315 nm with maximum peaks of absorption in 215 nm and 275 nm. Thus, the study of the direct photolysis of the meclofenamic acid was realized under the monochromatic ($\lambda = 253.7$ nm) and polychromatic ($\lambda > 285$ nm) exposure of lamps. The follow-up of the kinetics of degradation was realized with a high-pressure liquid chromatograph. This study showed a faster and more important degradation of the molecule under the monochromatic lamp ($k_{app} = 4.857 \cdot 10^{-3}$) than under the polychromatic lamp ($K_{app} = 0.084 \cdot 10^{-3}$) which feigns the sun rays. The degradation of the meclofenamic acid engendered the formation of by-products. Six of them were highlighted by a couple chromatograph in gas phase and spectrophotometer of mass. In most of the cases, these photoproducts preserved a structure close to the meclofenamic acid.

Keywords: Photochemical; degradation; Meclofenamic acid

INTRODUCTION

Le rejet des eaux usées issues d'activités diverses dans l'environnement est à l'origine de la présence dans les eaux de surface tout comme dans les eaux souterraines de substances chimiques polluantes telles que les produits pharmaceutiques (Kouadio, 2011). Or, ces produits pharmaceutiques constituent un groupe de composés chimiques reconnu comme polluants pour l'environnement aquatique, conduisant à la contamination des ressources en eaux (Halling-Sorensen et al., 1998; Heberer 2002; Daughthon et Ternes, 1999 et Jorgensen et Halling-Sorensen, 2000). En effet, ils ont des effets néfastes sur les organismes aquatiques et terrestres en raison de leurs propriétés biologiques (Huggett et al., 2002; Ferrari et al., 2004; Hernando et al., 2006). Ainsi, l'accumulation de ces produits, utilisés dans les centres de santé, dans les ménages et en médecine vétérinaire, dans les milieux environnementaux peut avoir des conséquences néfastes sur la santé de l'homme, maillon final de la chaîne alimentaire.

C'est pourquoi en 2006, certains produits pharmaceutiques ont été recherchés dans des échantillons d'eaux collectés dans les effluents des centres de santé, dans les canaux d'évacuation des eaux usées issus des ménages, dans les exutoires d'eaux usées et dans la lagune (Kouadio et al., 2009). Kouadio et al (2009), dans la caractérisation et l'analyse de ces échantillons d'eaux, ont mis en évidence sept produits pharmaceutiques dont deux anti-inflammatoires non-

stéroïdiens (AINS) : le diclofénac et le naproxène réputés très toxiques pour les bactéries et toxiques pour les invertébrés et les algues (Hernando et al., 2006). De plus, récemment, Kouadio (2011) a constaté l'utilisation en aquaculture de l'acide méclofenamique objet de cette étude.

L'acide méclofenamique est un Anti-Inflammatoire non Stéroïdien (AINS) de la famille des acides fénamiques utilisé dans les traitements d'arthrite rhumatoïde et autres maladies musculosquelettiques (Muñoz de la Peña et al., 2006). C'est l'analgésique populaire pour le traitement des douleurs musculosquelettiques réfractaires à l'aspirine. Il produit une analgésie en diminuant l'inflammation et, par conséquent, la sensibilité périphérique. Il a peu, sinon aucune action analgésique centrale et est excrété à environ 65% par les fèces et 10% par les urines dans l'environnement.

Pour lutter contre la pollution des milieux aquatiques due aux produits pharmaceutiques, il faut aller au-delà des méthodes de traitements conventionnels incapables à ce jour d'éliminer en totalité les résidus de médicaments présents dans les effluents ou dans les eaux de surface (Carballa et al., 2003 et 2005; Kim et al., 2007; Stackelberg et al., 2007).

Les techniques photochimiques semblent être bien adaptées. Il s'agit de procédés d'oxydation avancée qui sont basés sur la réactivité des radicaux hydroxyles (OH⁻). Ces derniers peuvent être produits par différentes méthodes telles que : l'électrochimie, la photolyse, la radiolyse et la photocatalyse (Barbeni et al., 1987).

Dans ce travail qui montre l'intérêt de la photolyse comme moyen d'élimination des polluants organiques :

Nous avons comparé pour les deux sources lumineuses utilisées, la lumière monochromatique ($\lambda = 253,7$ nm) et la lumière polychromatique simulant les radiations solaires ($\lambda > 285$ nm), les cinétiques de dégradation dans l'eau distillée.

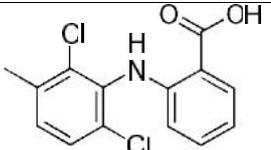
Puis, nous avons identifié et expliqué la formation des photoproduits issus de la dégradation photochimique de l'acide méclofenamique sous l'irradiation polychromatique.

MATERIELS ET METHODES

Solvants et réactifs

Le produit étudié, l'acide méclofenamique (AM) de pureté 98% provient de la société Sigma Aldrich

Tableau 1: Présentation des produits pharmaceutiques sélectionnés

	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Solubilité H ₂ O (mg.L ⁻¹) 25°C	Log K _{ow}	Log K _{oc}
 <p>Formule brute: $_{14}H_{11}Cl_2NO_2$</p>	296,1	30	–	–

Les standards utilisés pour les analyses chromatographiques sont des produits de pureté supérieure à 98 % et commercialisés par les Sociétés Sigma Aldrich, Carlo Ebra ou Fluka-Riedel-de Haën. Pour la préparation de la phase mobile, l'eau employée a été obtenue à partir d'un système Millipore Milli-Q. Les solutions ont été préparées par de l'eau distillée.

Réacteurs photochimiques

Les photolyses ont été réalisées dans un photo-réacteur cylindrique en verre borosilicaté comportant une double paroi entouré de papier aluminium. Ces réacteurs de capacité 2 L contenaient pour les diverses études photochimiques 2 L de solution à irradier de concentration 25µM pour l'étude cinétique et 50µM pour l'identification des photoproduits. Il a été équipé de lampes artificielles en position axiale et protégées de la solution à dégrader par une gaine de quartz (épaisseur annulaire = 1 mm).

Les lampes sont allumées 30 minutes avant leur introduction dans le réacteur.

Les solutions sont sous agitation permanente pour assurer leur homogénéité dans le réacteur au cours des analyses.

Sources lumineuses et détermination du rendement quantique

Les sources lumineuses utilisées comprennent :

- une lampe à mercure à basse pression Vilbert-Lourmat T6C qui émet un rayonnement à 253,7 nm, avec une puissance de 6W ;
- une lampe polychromatique à vapeur de mercure moyenne pression Vilbert-Lourmat T6M d'une puissance de 6 W.

Les valeurs du flux photonique incident de la lampe 253,7 nm ont été mesurées par actinométrie chimique suivant la méthode décrite par Nicole et al. (1990). Le peroxyde d'hydrogène a été utilisé comme actinomètre en milieu dilué. Dans ce cas, la densité optique de la solution est inférieure à 0,02 comme dans les

conditions d'irradiation des solutions de composés pharmaceutiques. Le rendement quantique de photolyse du peroxyde d'hydrogène à 253,7 nm est connu et égal à 1.

Le peroxyde d'hydrogène a été dosé par la méthode colorimétrique au titane (Eisenberg, 1943) selon la réaction suivante :



Le coefficient d'absorption molaire du complexe déterminé par étalonnage est de $700 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Les concentrations en H_2O_2 dans les échantillons ont été calculées à l'aide de la relation suivante :

$$[H_2O_2] (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{Abs \times V_T}{V \times \ell \times V_E} \quad (2)$$

Abs : Absorbance de l'échantillon après soustraction de la valeur du blanc, V_T : Volume total de la fiole jaugée (mL), V_E : Volume de prise d'essai (mL), ℓ : trajet optique and : Coefficient d'absorption molaire.

Les valeurs de flux photoniques déterminées sont de l'ordre de $1,1017 \times 10^{-6}$ E/s/L.

Pour les irradiations polychromatiques, la photolyse d'une solution aqueuse de phénol a été utilisée comme référence pour s'assurer de la stabilité du flux lumineux de la lampe. Les valeurs de rendement quantique des composés étudiés ont été obtenues par référence à la photolyse du phénol utilisé comme composé de référence. Selon Grabner et al. (1977), le rendement quantique du phénol est de 0,03 entre 250 et 300 nm. En considérant comme constantes les valeurs de rendement quantiques de l'acide méclofenamique sur le domaine d'irradiation, les constantes cinétiques d'ordre un apparent du phénol et de la molécule peuvent être décrites comme suit :

$$k_{app}^{phénol} = 2,3I_0 W^{phénol} \sum I_{0j} V_{0j}^{phénol} \quad (3)$$

$$k_{app}^{médicament} = 2,3I_0 W^{médicament} \sum I_{0j} V_{0j}^{médicament} \quad (4)$$

L'équation (5), issue du rapport de (3) sur (4), permet de déterminer le rendement polychromatique du médicament :

$$W^{médicament} = W^{phénol} \frac{k_{app}^{médicament} \sum I_{0j} V_{0j}^{phénol}}{k_{app}^{phénol} \sum I_{0j} V_{0j}^{médicament}} \quad (5)$$

Le phénol a été choisi comme composé de référence car la zone de recouvrement de son spectre d'absorption UV-visible avec le spectre d'émission de la lampe est similaire à celui des composés étudiés.

Conditions d'étude de la cinétique de la dégradation photochimique

Les prélèvements sont effectués à des intervalles de temps croissants durant la photolyse et analysés par chromatographie liquide à haute performance (CLHP) de type Waters 2695 équipé d'un détecteur UV-Visible et d'une colonne Kromasil (250 mm×4,6 mm, 5 µm). La phase mobile est un mélange méthanol - eau 70:30 v/v contenant 4% d'acide orthophosphorique. Le débit d'écoulement de la phase mobile est de 1 ml/min. Le volume de l'échantillon injecté est de 20 µL. La détection a été effectuée à 254 nm. L'analyse qualitative a été réalisée par comparaison des temps de rétention des échantillons prélevés à ceux des produits standard.

Conditions d'identification des photoproduits

Un volume 200 mL de solution irradiée a été prélevé pour l'extraction des photoproduits de l'acide méclofénamique. Nous avons utilisé pour cette extraction des cartouches de marque Oasis HLB (3 mL, 60 mg) contenant un polymère lipophile (divinylbenzène) et d'un autre hydrophile (N-vinylpyrrolidone). Cet adsorbent a été employé dans beaucoup d'études similaires avec un bon taux de recouvrement (Revert et al., 2003; Petrović et al., 2005). Ces cartouches ont été conditionnées avec 2 mL du méthanol et 2 mL d'eau purifiée. Nous avons ensuite procédé à l'élution séquentielle des résidus fixés sur les cartouches avec 4 x 1mL de méthanol. L'extrait alcoolique a été évaporé à sec sous jet d'azote, et l'avons ensuite récupéré avec 500 µL d'une solution d'hexane.

Pour l'identification des photoproduits, un appareil CG/SM de marque Shimadzu et de type QP 20 a été utilisé. L'ensemble est équipé d'un injecteur manuel de type Shimadzu et d'une colonne capillaires de type DB-5MS (5 % diphényl- 95 % de diméthylpolysiloxane ; 0,25 µm d'épaisseur ; 30 m de longueur et 0,25 mm de diamètre). L'enregistrement des chromatogrammes est effectué en mode Scan pour la quantification des composés sélectionnés et en mode TIC (Total Ion Chromatogram) pour l'identification des produits de dégradation. La température de l'injecteur et du détecteur sont respectivement de 280°C et 320 °C. Le programme de température à l'intérieur du four est de : 70 °C (2 min) (Température initiale dans le four), 70 °C → 150 °C (gradient 25 °C/min), 150 °C → 200 °C (gradient 3 °C/min) et 200 °C → 300 °C (gradient 8 °C/min) 20 min. la pression à 70 °C et la constante de vélocité sont respectivement de 61,5 kPa et de 367 mL/Sec. Température de la source d'ion et Interface détecteur/CG sont respectivement de 200 °C et 300 °C.

RESULTATS ET DISCUSSION

Caractéristiques spectrales

Le spectre d'absorption UV-visible de l'acide méclofénamique dans la solution aqueuse est montré dans la figure 1 (Coefficient d'absorption molaire en fonction de la longueur d'onde). Ce spectre d'absorption a été superposé au spectre d'émission de la lumière polychromatique dans l'optique de mettre en évidence la capacité de cette lampe à permettre la dégradation de la molécule.

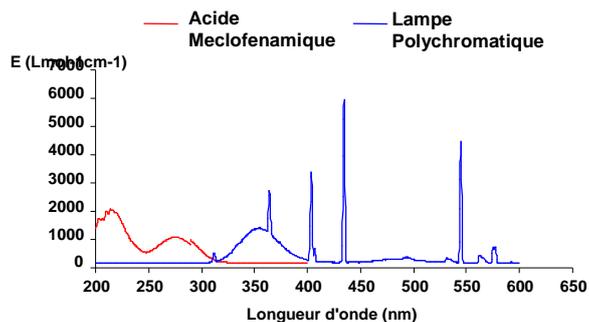


Figure 1: Spectre d'absorption UV-visible de l'AM en solution aqueuse ($25 \mu\text{MolL}^{-1}$) et le spectre d'émission de la lampe T6M (LP)

Le spectre d'absorption de l'acide méclofénamique présente une bande d'absorption comprise entre 200 et 315 nm, avec deux maximums d'absorption à 223 et 275 nm. Ainsi, le domaine d'absorption de la molécule soumise à notre étude se trouve dans le domaine des émissions UV. Elles sont donc susceptibles de se dégrader sous l'irradiation des longueurs d'onde UV.

Le domaine d'absorption UV-Visible de la solution de l'acide méclofénamique s'étendant jusqu'aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm, il a donc une zone de recouvrement avec le spectre d'émission de la lampe polychromatique utilisée (figure 1). Cette molécule absorbant le rayonnement solaire simulé pourrait donc être dégradée sous l'action du rayonnement solaire naturel.

Etude cinétique de la photodégradation directe de l'acide méclofénamique

La figure 2 (Rapport des concentrations en fonction du temps) présente la dégradation de l'acide méclofénamique dans l'eau distillée sous l'irradiation de la lampe monochromatique ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$). L'allure de la courbe cinétique traduit effectivement une disparition de cette molécule. Celle-ci atteint 90% au bout de 10 minutes d'exposition. La cinétique de cette disparition de la molécule sous cette source d'irradiation obéit à une loi cinétique d'ordre un apparent.

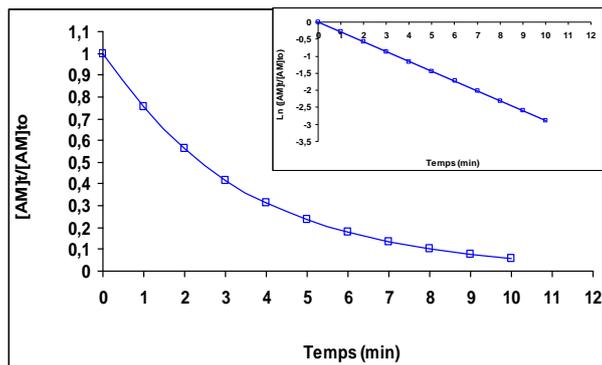


Figure 2: Cinétique de dégradation sous la LM de l'AM dans la solution d'eaux distillée ([AM]= 25 μmol.L⁻¹, t= 25°C)

Nous avons également soumis une solution normalisée de l'acide méclofénamique à l'irradiation polychromatique. Ici également, nous observons une dégradation de la molécule. Au bout de 480 minutes d'exposition, 80% de la molécule est éliminée de l'eau (figure 3).

La cinétique de disparition de la molécule obéit également à une loi d'ordre un apparent.

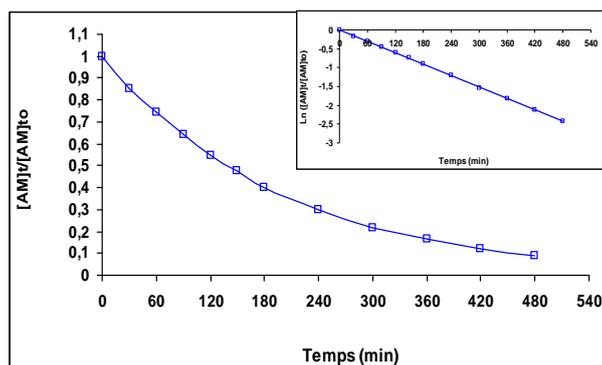


Figure 3: Cinétique de dégradation sous la LP de l'AM dans la solution d'eaux distillée ([AM]= 25 μmol.L⁻¹, t= 25°C)

Les figures 2 et 3 mettent donc en évidence la possibilité des procédés photochimique, notamment la photolyse directe sous exposition de sources lumineuses artificielles, à éliminer ce produit pharmaceutique des eaux.

Tableau 2: Paramètres cinétiques de la dégradation de l'acide méclofenamique dans l'eau distillée sous les lampes monochromatique et polychromatique : demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k) nm, rendement quantique (ϕ).

	Demi-Vie (min)	k_{app} (s^{-1}) ($\times 10^{-3}$)	ϕ (mol.Einstein) ($\times 10^{-1}$)
Lampe Monochromatique	2,40	4,857	1,5286
Lampe Polychromatique	137,26	0,084	0,140

Cependant, nous remarquons que le rayonnement UV 253,7 nm permet une photodécomposition plus rapide de l'acide méclofenamique que celle observée en lumière polychromatique. Au regard des temps de demi-vie déterminés à partir des valeurs respectives des constantes apparentes qui sont de $4,857 \cdot 10^{-3}$ pour $\lambda = 253,7$ nm et de $0,084 \cdot 10^{-3}$ pour $\lambda > 285$ nm (Tableau 2), on note que l'acide méclofenamique se dégrade environ 58 fois moins vite sous l'irradiation polychromatique que sous l'irradiation monochromatique utilisée.

Cette observation a été mise en évidence par Traoré et al. (2007) au cours de l'étude de la dégradation photochimique du thiabendazole sous l'irradiation de ces deux sources lumineuses.

Cela peut s'expliquer par le fait que la longueur d'onde de 253,7 nm correspond aux UV de haute énergie, libérant ainsi une quantité importante de photons. Par ailleurs, l'énergie libérée par cette radiation est supérieure aux énergies de liaison des molécules. Ainsi sous exposition de la lampe monochromatique (253,7 nm), les différentes liaisons chimiques de la molécule peuvent être brisées sans exception.

Quant à la lampe polychromatique, le fait qu'elle simule le rayonnement solaire, nous pouvons déduire de la capacité du soleil à dégrader cette molécule déversée dans les eaux.

D'ailleurs, la dégradation photochimique des polluants sous irradiation solaire a été mise en évidence par Ollis (1985), Matthews (1986), Kochany et Maguire (1994), Costa (2004) et Simon (2008). Spécifiquement, Gadkariem (2002) et Andréozzi (2003) ont expérimenté la dégradation des substances organiques médicamenteuses sous l'action du soleil. Néanmoins, des études ont mis en évidence que les polluants se dégradent moins vite sous l'irradiation solaire que sous l'irradiation polychromatique (Werner et al., 2005 ; Traoré et al., 2007)

Ce constat serait dû au fait que la plupart des processus photochimiques conduisant à la photodégradation ont lieu avec des radiations UV situées dans le proche UV (de 290 à 400 nm). Cette zone spectrale étant soumise à de fortes variations d'intensité selon la latitude, l'altitude, la pollution atmosphérique, la saison etc. Selon Foued (2006), cela pourrait être probablement à l'origine du filtrage et de la réduction de l'intensité des radiations qui arrivent au sol (Houët, 2003).

Afin de mieux cerner le devenir de la molécule sous l'action de la lampe polychromatique simulant le rayonnement solaire, nous avons procédé à une étude de ces sous-produits de dégradation.

Photoproduits de l'acide méclofénamique

Au cours du suivi de la réaction photochimique de dégradation par CLHP de l'acide méclofénamique, nous avons remarqué l'apparition de pics autres que celui de l'acide méclofénamique dans le chromatogramme. De plus, la solution limpide au début de l'étude a changé de coloration pour devenir très brune. Or, Selon Guittonneau et al. (1995), cette coloration brune est le signe de la formation de photoproduits aromatiques hydroxylés dans le milieu. Il y a eu donc formation de sous-produits lors de l'exposition de l'acide méclofénamique aux différentes sources lumineuses. Il était donc nécessaire de les identifier pour être situé sur leur non toxicité. L'objectif de la photodégradation étant d'éliminer totalement l'acide méclofénamique des eaux pour éviter tout risque d'exposition dû à leur présence dans les eaux.

Le chromatogramme (figure 6) obtenu lors de la dégradation de l'acide méclofénamique, présente différents pics dont celui de l'acide méclofénamique. Six principaux ont été identifiés à partir de leurs spectres de masse obtenus en mode ESI.

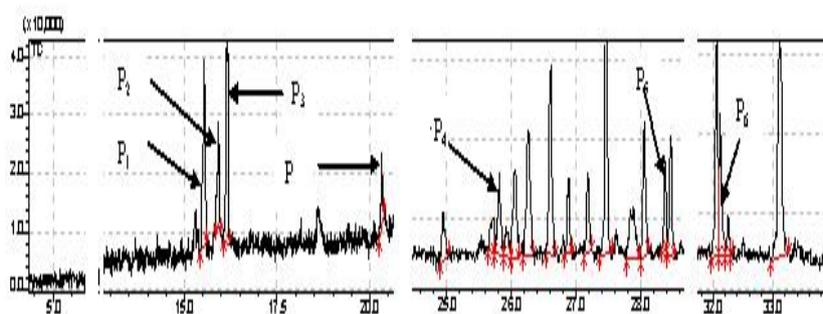


Figure 6 : Chromatogramme CG des produits de dégradation de l'acide méclofénamique (50 µM)

Les tableaux 3 et 4 proposent les spectres de masse et les structures de ses sous-produits de dégradation de l'acide méclofénamique.

Tableau 3 : les spectres de masse et les structures des photoproduits P1, P2 et P3

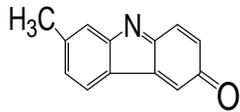
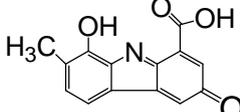
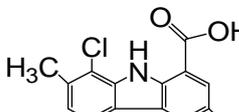
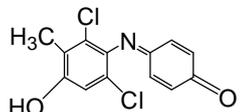
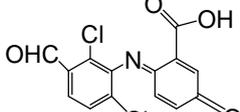
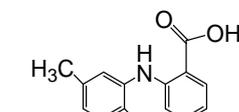
Composés	P1	P2	P3
Spectre de masse (Da)	195	256	275
Structures			

Tableau 4 : les spectres de masse et les structures des photoproduits P4, P5 et P6

Composés	P4	P5	P6
Spectre de masse (Da)	195	256	275
Structures			

L'analyse de ces différentes structures laisse envisager que les produits de dégradation de l'acide mécloféamique sont issus du clivage C-Cl, de la formation de boucle carbone-carbone, de l'hydroxylation, de la réduction, de l'oxydation et de la décarboxylation.

photoproduits P₆

Le photoproduit P₆ peut provenir d'une substitution de l'atome de chlore en position 2 du groupement phénylamine par un groupement hydroxyle. En montrant que l'hydroquinone est un photoproduit de l'acide clofibrique, Doll et Frimmel (2003) ont mis en évidence cette substitution. La rupture homolytique de la liaison Carbone-Chlore sous l'action de la lumière lors de la réaction photochimique a été montrée par Zertal et al. (2005) et Han et He (2007). De plus, Guittonneau et al. (1995) ont fait observer que dans le cas des composés aromatiques substitués par des groupements attracteurs d'électrons, la formation de produits hydrogénés peut s'expliquer par la coupure homolytique de la liaison carbone-halogène au cours de la photolyse. Dans notre cas, cette rupture homolytique carbone-chlore a pu être possible grâce au groupement 6-amino benzoïque qui est un groupement électro-attracteur.

A la suite de la photosubstitution, nous pouvons noter le clivage du deuxième atome de chlore en position 6 et à la réduction de la molécule intermédiaire par une molécule donneuse d'hydrogène présente dans le milieu.

photoproduits P₅

Le photoproduit P₅ peut s'obtenir à la suite des réactions d'hydroxylation du groupement phénylamine ou benzoïques et d'oxydation du groupement méthyle.

Le radical hydroxyle pouvant s'attaquer aux régions de forte densité électronique, nous pouvons avoir une attaque de celui-ci en position C₄ ou C₃ respectivement des groupements phénylamine et benzoïque. Cependant, elle doit tenir compte de la règle de la polysubstitution des noyaux aromatiques : la règle de Holleman (Rabasso, 2006). L'oxydation est la réaction prépondérante lors des mécanismes de photodégradation.

photoproduits P₄

Le photoproduit P₄ peut provenir d'une réaction de décarboxylation et d'hydroxylation de l'acide méclofénamique.

Oelgemöller et Griesbeck (2002), en variant des solvants lors d'une étude de phototransformation de la phthalimides, ont mis en évidence qu'en milieu aqueux sous l'action de la lumière il y avait clivage de la fonction carboxylique. Puis, la formation de P₄ peut nécessiter une double hydroxylation sur les groupements phénylamine et benzoïques.

photoproduit P₂ et P₃

La première étape de la formation de ces photoproduits peut être due à une rupture homolytique des liaisons C₂-Cl du groupement phénylamine et C₅-H du groupement benzoïque suivie de la formation d'une liaison carbone-carbone (C₂-C₅) pour former un carbazole. Puis, pourrait intervenir l'hydroxylation du carbone en position 3 du carbazole pour la formation de P₃ ou une réaction de substitution du chlore en position 8 du carbazole par l'hydroxyle pour la formation de P₂.

La formation de carbazole a été rapportée par Petrovic et Barcelo (2007) lors de l'identification des photoproduits du diclofenac. Cette molécule et l'AM sont deux molécules pharmaceutiques qui présentent une structure de base commune à savoir le (dichloro-2,6 phénylamino)-2 benzène.

photoproduit P₁

La première étape de la formation du photoproduit P₁ peut aussi provenir d'une rupture homolytique des liaisons C₂-Cl et C₅-H suivie de la formation d'une liaison carbone-carbone. La seconde étape pourrait être le clivage du chlore en position 8 du carbazole et à la réduction de la molécule intermédiaire par une autre molécule donneuse d'hydrogène présente dans le milieu. Puis, pourrait suivre une réaction de décarboxylation et enfin, l'hydroxylation d'un des groupements phényles.

De l'identification des photoproduits, il ressort que pour l'irradiation en lumière polychromatique, on n'ait pas d'ouverture de noyau aromatique et que les réactions photochimiques (transfert d'énergie, oxydation...) n'affectent que la chaîne latérale de la molécule. Cependant les clivages du groupement carboxylique en position 1 et les Chlores réduisent ou annihilent l'activité biocide des photoproduits P₁, P₂, P₃ et P₆. Ce qui n'est pas le cas des photoproduits P₄ et P₅, qui conservent dans leur structure les atomes de chlores.

CONCLUSION

La dégradation de l'acide méclofénamique a été mise en évidence sous irradiation monochromatique (253,7 nm) et polychromatique (> 285 nm).

Les constantes cinétiques obtenues lors des expériences sont fonction de la nature des irradiations (monochromatique et polychromatique), de leur intensité et de leur homogénéité.

L'étude réalisée au CG/SM a permis d'identifier six photoproduits issus de la photodégradation de l'acide méclofénamique.

Les photoproduits de l'acide méclofénamique résultent du clivage de chlore, de la formation de la liaison carbone-carbone, de la réduction, de la substitution, de la décarboxylation et de l'hydroxylation.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- ANDREOZZI R., MAROTTA R., PAXEUS N. (2003). Pharmaceuticals in STP effluents and their solar photodegradation in aquatic environment, *Chemosphere*, Vol. 50, n°10, 1319-1330.
- CARBALLA M., OMIL F., LEMA J.M. (2003). Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPS) from municipal wastewaters by physico-chemical processes, *Electronic Journal of Environmental, Agriculture and Food Chemistry*, Vol. 2, n°2, 309-313.
- CARBALLA, M., OMIL, F., LEMA, J.M., LLOMPART, M., GARCIA, C., RODRIGUEZ, I., GOMEZ, M., TERNES T. (2005). Behaviour of

- pharmaceuticals and personal care products in a sewage treatment plant of northwest Spain, *Water Science and Technology*, Vol. 52, n°8, 29-35.
- COSTA F.A.P., DOS REIS E.M., AZEVEDO J.C.R., NOZAKI J. (2004). Bleaching and photodegradation of textile dyes by H₂O₂ and solar or ultraviolet radiation, *Solar Energy*, Vol. 77, n°1, 29–35.
- DAUGHTON C.G., TERNES T.A. (1999). Pharmaceuticals and personal care products in the environment: Agents of subtle change, *Environmental Health Perspectives*, 107, 907-938.
- DOLL T.E., FRIMMEL F.H. (2003). Fate of pharmaceuticals-photodegradation by simulated solar UV-light, *Chemosphere*, Vol. 52, n°10, 1757–1769.
- FERRARI B., MONS R., VOLLAT B., FRAYSSE B., PAXEUS N., LO GIUDICE R., POLLIO A., GARRIC J. (2004). Environmental risk assessment of six human pharmaceuticals: Are the current environmental risk assessment procedures sufficient for the protection of the aquatic environment, *Environmental Toxicology and Chemistry*, Vol. 23, n°5, 1344-1354.
- FOUED A. (2006). Rôle des absorbeurs UV inorganiques sur la photostabilisation des systèmes bois-finition transparente, Thèse de Doctorat. Université Henri Poincaré. Nancy, France. 170 p.
- GADKARIEM E.A., BELAL F., ABOUNASSIF M.A., EL-OBEID H.A., IBRAHIM K.E.E. (2002). Photodegradation kinetic studies and stability-indicating assay of diloxanide furoate in dosage forms using high-performance liquid chromatography, *Journal of liquid chromatography and related technologies*, Vol. 25, n°19, 2947-2964.
- GUITTONNEAU S., MOMEGE S., SCHAFMEIER A., VIAC P.O., MAELLIER P. (1995). Etude comparative de la dégradation du Bromoxynil et du Bromoxynil Heptanoate par photolyse UV et Par oxydation chimique (H₂O₂/UV, O₃, Cl₂). *Revue des Sciences de l'Eau*, 8, 201-216.
- HALLING-SORENSEN B., NORS NIELSEN S., LANZKY P.F., INGERSLEV F., LUTZHEFT H.C.H., JORGENSEN S. E. (1998). Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- a review, *Chemosphere*, Vol. 36, n°2, 357-393.
- HAN K.L., HE G.Z. (2007). Review Photochemistry of aryl halides: Photodissociation dynamics, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 8, n°2, 55–66.
- HEBERER T. (2002). Occurrence, fate, and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data, *Toxicology Letters*, Vol. 131, n°1-2, 5-17.
- HERNANDO M.D., MEZCUA M., FERNANDEZ-ALBA A.R., BARCELO D. (2006). Environmental risk assessment of pharmaceutical residues in wastewater effluents, surface waters and sediments, *Talanta*, Vol. 69, n°2, 334-342.
- HOUËT M. (2003). Spectroradiométrie du rayonnement solaire UV au sol: Améliorations apportées à l'instrumentation et au traitement des mesures.

- Analyse pour l'évaluation du contenu atmosphérique en ozone et en aérosol, Thèse de Doctorat, Université des sciences et technologie, Lille, France. 249 p.
- HUGGETT D. B., BROOKS B.W., PETERSON B., FORAN C. M., SCHLENK D. (2002). Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms, *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, Vol. 43, n°2, 229-235.
- JORGENSEN S.E., HALLING-SORENSEN B. (2000). Drugs in the environment, *Chemosphere*, Vol. 40, n°7, 691-699.
- KIM S.D., CHO J., KIM I.S., VANDERFORD B.J., SNYDER S.A. (2007). Occurrence and removal of pharmaceuticals and endocrine disruptors in South Korean surface, drinking and wastewaters, *Water Research*, Vol. 41, n°5, 1013-1021.
- KOCHANY J., MAGUIRE R.J. (1994). Sunlight photodegradation of metolachlor in water, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, Vol. 42, n°2, 406-412.
- KOUADIO D. L. (2011). Contamination des eaux par quelques antibiotiques et anti-inflammatoires non-stéroïdiens et traitement photochimique : Cas de la commune de Yopougon, Thèse de Doctorat, Université d'Abobo-Adjamé. Abidjan, Côte d'Ivoire. 128 p.
- KOUADIO D. L., TRAORE K. S., BEKRO Y.A., VERONIQUE M., DEMBELE A., MAMADOU K., MAZELLIER P., LEGUBE B., HOUENOU P. (2009). Contamination des Eaux de Surface par les Produits Pharmaceutiques en Zones Urbaines de Côte D'ivoire: Cas du District D'abidjan, *European Journal of Scientific Research*, Vol. 27, n°1, 140-151.
- MATTHEWS R.W. (1986). Photooxidation of organic material in aqueous suspensions of titanium dioxide, *Water Research*, Vol. 20, n°5, 569-578.
- MUÑOZ DE LA PEÑA A., MORA DIEZ N., BOHOYO GIL D., OLIVIERI A. C., ESCANDAR G. M. (2006). Simultaneous determination of flufenamic and meclofenamic acids in human urine samples by second-order multivariate parallel factor analysis (PARAFAC) calibration of micellar-enhanced excitation-emission fluorescence data, *Analytica Chimica Acta*, Vol. 569, n°1, 250-259.
- OELGEMÖLLER M., GRIESBECK A.G. (2002). Photoinduced electron transfer chemistry of phthalimides: an efficient tool for C-C-bond formation, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, Vol. 3, n°2, 109-127.
- OLLIS D.F. (1985). Contaminant degradation in water, *Environmental Science and Technology*, Vol. 19, n°6, 480-484.
- PETROVIĆ M., BARCELÓ D. (2007). LC-MS for identifying photodegradation products of pharmaceuticals in the environment, *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. 26, n°6, 486-493.
- RABASSO N. (2006). *Chimie Organique*. [Visité le 09/07/09]. Disponible sur Internet : <http://membre.lycos.fr/nico911/chorga.html>.

- SIMON J.C., DAUBY B., NONET S. (2008). Evaluation de l'efficacité de l'oxydation avancée par photocatalyse hétérogène UV/TiO₂ sur un effluent industriel contaminé par des composés organiques non biodégradables (colorants), *Revue Scientifique des ISILF n°22*: 25p. [Visité le 09/08/09]. Disponible sur Internet :
www.helmo.be/gramme/.../Article_Dauby_Simon_27_02_08_25pages.pdf
- TRAORE K. S., DEMBELE A., MAMADOU K., SORO D. B., MAZELLIER P., LEGUBE B., LAFRANCE P., HOUENOU P. (2007). Dégradation photochimique d'un Fongicide de la famille des Benzimidazoles, *European Journal of Scientific Research*, Vol. 19, n°1, 162-173.
- WERNER J., MCNEILL K., ARNOLD W.A. (2005). Environmental photodegradation of mefenamic acid, *Chemosphere*, Vol. 58, n°10, 1339–1346.
- ZERTAL A., JACQUET M., LAVEDRINE B., SEHILI T. (2005). Photodegradation of chlorinated pesticides dispersed on sand, *Chemosphere*, Vol. 58, n°10, 1431–1437.