

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA  
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

**UNIVERSITE DES FRERES MENTOURI CONSTANTINE 1  
FACULTE DES SCIENCES EXACTES  
DEPARTEMENT DE CHIMIE**

**N° d'ordre :63/D3C/2021**

**Série :09/Ch/2021**

**Thèse**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**DOCTORAT LMD**

**OPTION : Chimie Analytique et Environnement**

**DEGRADATION PHOTOCATALYTIQUE DE POLLUANT  
PHARMACEUTIQUE EN PRESENCE DES ACIDES  
ORGANIQUES ET DES METAUX DE TRANSITIONS EN  
SOLUTION AQUEUSE**

**Mr. BENSSASSI Mohamed El Hadi**

**Devant le jury :**

<b>Président</b>	<b>:</b>	<b>N. DEBBACHE</b>	<b>Pr. Université Des Frères Mentouri Constantine 1</b>
<b>Rapporteur</b>	<b>:</b>	<b>T. SEHILI</b>	<b>Pr. Université Des Frères Mentouri Constantine 1</b>
<b>Examineur</b>	<b>:</b>	<b>M.F. GHORAB</b>	<b>Pr. Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>:</b>	<b>R. DELIMI</b>	<b>Pr. Université Badji Mokhtar Annaba</b>
<b>Examineur</b>	<b>:</b>	<b>L. MAMMERI</b>	<b>MCA. Université Des Frères Mentouri Constantine 1</b>

**Soutenue le : 04 juillet 2021**

## **REMERCIEMENTS**

*Une telle expérience n'est réalisable que par le soutien physique et moral de personnes que je tenais à remercier.*

*Je tiens à adresser tous mes remerciements à mon directeur de Laboratoire des Sciences et Technologie de l'Environnement (LSTE) et directeur de thèse, Monsieur le Professeur Tahar SEHILI pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de la confiance qu'il m'a accordé tout au long de ses trois années. Je lui exprime toute ma reconnaissance pour son aide scientifique qui m'a permis de mener à bien ce travail, ainsi sa disponibilité, son attention inlassable, et son soutien moral tout au long de ces années de recherche. Mes remerciements s'adressent aussi à madame Lamia Mammeri pour le soutien et les discussions efficaces.*

*Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur Moisés Canle, Professeur à l'Université de la Corogne et directeur du laboratoire Chemical Reactivity & Photoreactivity de m'avoir accueilli dans son laboratoire lors d'une bourse de 7 mois dans le cadre du Programme National Exceptionnel (P.N.E) 2019-2020, Je lui dois également une profonde gratitude pour ses conseils, son aide scientifique, je lui exprime également mes sincères remerciements, pour sa collaboration et son échange scientifique.*

*Je suis extrêmement reconnaissant au Monsieur le Professeur J. Arturo Santaballa, Professeur à l'Université de la Corogne. Je tiens à lui exprimer ma sincère gratitude pour son aide scientifique qui m'a permis d'avancer dans mon travail.*

*Je remercie aussi Madame Nadra Debbache, professeur à l'université des frères Mentouri Constantine 1, de m'avoir fait l'honneur d'être la présidente de mon jury de soutenance. Qu'elle veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respects.*

*J'adresse également mes sincères remerciements à Monsieur Mohamed Faouzi Ghorab, professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba, Monsieur Rachid Delimi, professeur à l'Université Badji Mokhtar Annaba et à Mme Lamia Mammeri à l'Université des Frères Mentouri Constantine 1, qui ont bien voulu me faire l'honneur et le privilège d'examiner cette thèse.*

*Je remercie chaleureusement tous les membres du Laboratoire LSTE. Un grand merci à Melle Nassira Seraghni, Melle Siham Belaidi pour leur aide et leurs conseils tout au long de la réalisation de ce travail. Je n'oublierai pas d'exprimer ma reconnaissance à tous mes camarades du laboratoire LSTE.*

*Merci à tous ceux que j'aurais oublié de citer.*

## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AINS	:	Anti-Inflammatoires Non Stéroïdiens
Asp	:	Acide Aspartique
CE <sub>50</sub>	:	Concentration provoquant une réponse biologique binaire (par ex. : mobile ou immobile) chez 50 % des organismes exposés pendant une période déterminée.
CL <sub>50</sub>	:	Concentration provoquant la mort chez 50 % des organismes exposés pendant une période déterminée.
CLHP	:	Chromatographie Liquide Haute Performance
CL-SM	:	Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse
CLUP	:	Chromatographie Liquide Ultra Performance
COT	:	Carbone Organique Total
D%	:	Pourcentage de dégradation
Da	:	Dalton
DCO	:	Demande Chimique en Oxygène
E <sub>0</sub>	:	Potentiel d'oxydation
EDDS	:	Acide Ethylènediamin N,N <sub>0</sub> -disuccinique
EDTA	:	Acide Ethylènediaminetétraacétique
EOR	:	Espèces d'Oxygènes Réactifs
Fe <sup>III</sup> -Asp	:	Complexe Fe <sup>III</sup> -aspartate
Fe <sup>III</sup> -Cit	:	Complexe Fe <sup>III</sup> -citrate
Fe <sup>III</sup> -Lact	:	Complexe Fe <sup>III</sup> -lactate
Fe <sup>III</sup> -Glu	:	Complexe Fe <sup>III</sup> -glutamate
Fe <sup>III</sup> -Ox	:	Complexe Fe <sup>III</sup> -oxalate

Glu	:	Acide Glutamique
h $\nu$	:	Photon
HEDTA	:	Acide Hydroxyéthyléthylènediaminetriacétique
HO $\bullet$	:	Radical hydroxyle
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	:	Peroxyde d'hydrogène
IDA	:	Acide Iminodiacétique
k	:	Constant de l'équilibre
k <sub>r</sub>	:	Constant de vitesse de la réaction
Lact	:	Acide Lactique
log $\beta$	:	Constante de stabilité
MODC	:	Matière Organique Dissoute Chromophore
NTA	:	Acide Nitrilotriacétique
O <sub>3</sub>	:	Ozone
O <sub>2</sub> $\bullet^-$	:	Radical superoxyde
PA	:	Principe Actif
PC	:	Paracétamol
pH	:	Potentiel hydrogène
POA	:	Procédés d'Oxydation Avancée
PPSPP	:	Produits Pharmaceutiques et Produits de Soins Personnels
PSA	:	Plateforme Solaire d'Almeria
r <sup>2</sup>	:	Coefficient de corrélation
SIE	:	Sonde d'Ionisation par Elestrospray
STEP	:	Stations d'Épuration
UV	:	Ultra-Violet

- $\Phi_{\text{HO}^\bullet}$  : Rendements quantiques de la formation des radicaux hydroxyle
- $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$  : Rendements quantiques de la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$
- $\varepsilon$  : Coefficient d'absorption molaire
- $\lambda$  : Longueur d'onde (nm)

# LISTE DES FIGURES

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

- Figure I.1** : Sources de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques.
- Figure I.2** : Le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement.
- Figure I.3** : Formule développée du paracétamol.
- Figure I.4** : Diagramme de distribution des complexes monomères de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en fonction du pH.
- Figure I.5** : Spectre d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .
- Figure I.6** : Diagrammes de spéciation des complexes du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec les acides organiques, calculés par le logiciel MINEQL<sup>+</sup> en fonction du pH. (a)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA, (b)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Citrate, (c)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -NTA, (d)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxalate, (e)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Tartrate, (f)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS.
- Figure I.7** : Les spectres UV-Visible de quelque complexes organiques du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .
- Figure I.8** : Cycle photocatalytique du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit dans une solution aqueuse.
- Figure I.9** : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -tartrate
- Figure I.10** : Mécanisme réactionnel de la photolyse stationnaire du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lactate par flash laser.
- Figure I.11** : (a) Première partie du mécanisme de la photodégradation du complexe  $\text{Fe}(\text{III})$ -EDDS. (b) Mécanisme des radicaux alcoxy ( $\text{RO}\cdot$  et  $\text{R}'\text{O}\cdot$ ) formés par les voies (1 et 2).
- Figure I.12** : Mécanisme de la photolyse du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp<sup>+</sup> et la formation des principaux sous-produits.
- Figure I.13** : Mécanisme de phototransformation du CBZ sous l'irradiation en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate.

**Figure I.14** : Voie de la dégradation de l'IBP dans le système Fe<sup>III</sup>-malonate/UV<sub>A</sub>

**Figure I.15** : Mécanisme de dégradation du propranolol en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-citrate

## Chapitre II : Méthode Analytique et Protocoles Expérimentaux

**Figure II.1** : (a) Dispositif d'irradiation polychromatique 300 nm <  $\lambda$  < 450 nm.

(b) Le spectre d'émission de la lampe « *Philips TLAD 15 W/05* ».

**Figure II.2** : Réacteur à lampe interne (a) et schéma (b)

**Figure II.3** : Spectre d'émission de la lampe TQ 150.

**Figure II.4** : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

**Figure II.5** : Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20.

**Figure II.6** : Analyseur de carbone Teledyne Tekmar

**Figure II.7** : Courbe d'étalonnage du Fe<sup>II</sup>

**Figure II.8** : Courbe d'étalonnage du phénol.

## Chapitre III : Caractérisation des complexes du Fe<sup>III</sup> et du substrat

**Figure III.1** : (a) La variation de l'absorbance à 214 nm de Fe<sup>III</sup>-Asp en fonction du rapport C<sub>L</sub>/C<sub>M</sub>, [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, pH = 3,0 ± 0,05.

(b) Log (A<sub>i</sub>/A<sub>max</sub>-A<sub>i</sub>) en fonction du Log C<sub>L</sub>.

**Figure III.2** : (a) La variation de l'absorbance à 251 nm de Fe<sup>III</sup>-Glu en fonction du rapport C<sub>L</sub>/C<sub>M</sub>, [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, pH = 3,0 ± 0,05.

(b) Log (A<sub>i</sub>/A<sub>max</sub>-A<sub>i</sub>) en fonction du Log C<sub>L</sub>.

**Figure III.3** : (a) La variation de l'absorbance à 348 nm de Fe<sup>III</sup>-Lac en fonction du rapport C<sub>L</sub>/C<sub>M</sub>, [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, pH = 3,02 ± 0,05

(b) Log (A<sub>i</sub>/A<sub>max</sub>-A<sub>i</sub>) en fonction du Log C<sub>L</sub>.

**Figure III.4** : Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide Asp (0,30 mM), Fe<sup>III</sup> (0,30 mM) et du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, pH = 3,0. **Insert** : Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe<sup>III</sup>Asp-Fe<sup>III</sup>-Asp].

- Figure III.5** : Courbes d'étalonnage du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp (0.30 mM) par spectrophotométrie en fonction du pH de la solution.
- Figure III.6** : Evolution du spectre UV-Visible du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,30 mM ; pH = 3,6).
- Figure III.7** : (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp (0,30 mM ; pH = 3,6) lors de l'irradiation à 365nm.  
(b) Cinétique de disparition du complexe et formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .
- Figure III.8** : Disparition du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -aspartate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation. [ $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp] = 0,30 mM (pH ~ 3,60), T = 293,00 K.  
**Insert** : Formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans différentes sources de lumière. [ $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp] = 0,30 mM (pH naturel d'environ 3,6), T = 293,00 K.
- Figure III.9** : Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide glutamique (0,30 mM),  $\text{Fe}^{\text{III}}$  (0,30 mM) et du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM), pH = 3,0.  
**Insert** : Spectre UV-Visible de la différence [complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu- $\text{Fe}^{\text{III}}$ ]
- Figure III.10** : Courbes d'étalonnage du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM) par spectrophotométrie en fonction du pH.
- Figure III.11** : Spéciation du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glutamate en fonction du pH [ $\text{Fe}^{\text{III}}$ ] = 0,30 mM, [Glu] = 0,30 mM, programme de simulation et de spéciation Hyperquad (HySS2009).
- Figure III.12** : Evolution du spectre UV-Visible d'une solution contenant le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante.
- Figure III.13** : (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) lors de l'irradiation à 365 nm.  
(b) Cinétique de disparition du complexe et la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$ .
- Figure III.14** : Cinétique de disparition du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu à différentes valeurs de pH



- Figure III.15** : Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Glutamate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation. [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM (pH ~ 3,2), T = 293,00 K.  
**Insert** : Formation du Fe<sup>II</sup>.
- Figure III.16** : Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide lactique (0,30 mM), Fe<sup>III</sup> (0,30) mM et du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact, pH = 3,0. **Insert** : Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe<sup>III</sup>-Lact-Fe<sup>III</sup>].
- Figure III.17** : Spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate en fonction du pH [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, [Lact] = 0,60 mM, programme de simulation et de spéciation Hyperquad.
- Figure III.18** : Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,30 mM ; pH = 2,6).
- Figure III.19** : Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM ; pH = 2,7) lors de l'irradiation à 365 nm. **(b)** Cinétique de disparition du complexe et la formation du Fe<sup>II</sup>.
- Figure III.20** : Cinétique de disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Lac à différentes valeurs de pH.
- Figure III.21** : Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Lactate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation. [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,30 mM (pH ~ 2,7), T = 293,00 K.  
**Insert** : Formation du Fe<sup>II</sup>.
- Figure III.22** : Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de PC (0,05 mM ; pH = 6,0).
- Figure III.23** : Spectres UV-Visible de PC en solution aqueuse à différentes concentrations. **Insert.** Courbe d'étalonnage.
- Figure III.24** : Spectre UV-visible d'une solution de PC (0.05mM) à différents pH.
- Figure III.25** : Chromatogramme d'une solution de 0.05 mM (à pH libre et à température ambiante,  $\lambda$  de détection = 243 nm, débit 1 mL.min<sup>-1</sup>) Conditions d'élution : Eau/ACN (v/v : 80/20).
- Figure III.26** : Courbe d'étalonnage du PC à 243 nm.

**Figure III.27** : Chromatogramme CLHP et spectre de masse du paracétamol.

## **Chapitre IV : Etude photochimique du système complexe-paracétamol**

**Figure IV.1** : (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC (0,30/0,05 mM ; pH = 3,7) à l'obscurité et à température ambiante. (b) Cinétique de dégradation du PC.

**Figure IV.2** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange à température ambiante et à l'obscurité. (a)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC (0,15 mM, 0,05 mM), (b)  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC (0,45 mM, 0,05mM).

**Figure IV.3** : Disparition de PC lors de la réaction thermique du système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC pour différentes concentration de PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,7 \pm 0,05$ ,  $T = 298,0 \text{ K}$ ).

**Figure IV.4** : Cinétiques de disparition du PC (0,05 mM ; pH = 6,5) par photolyse directe à 365 nm.

**Figure IV.5** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC (0,30 mM ; 0,05 mM ; pH = 3,4) lors de l'irradiation à 365 nm.

**Figure IV.6** : Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC (0,30 mM, 0,05 mM) et la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en fonction du temps d'irradiation ; pH = 3,6 ; T= 298.00 K.

**Figure IV.7** : (a, b) Disparition du PC dans le mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp ( $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,6 \pm 0,05$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ). c) Formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC pour les différentes concentrations initiales du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp.

**Figure IV.8** : (a) Disparition du PC dans le mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC en fonction du temps d'irradiation à différents pH ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $T = 298,00 \text{ K}$ ). (b) Formation des radicaux hydroxyles lors de la photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp à différents pH ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$  ;  $T = 298,00$ ).

- Figure IV.9** : (a) Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC à différentes concentrations du PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0.01 - 0.10 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,7 \pm 0.05$ ,  $T = 298,00 \text{ K}$ ). (b) Constante de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC à différente concentration du PC.
- Figure IV.10** : Effet du rapport Fe<sup>III</sup> : Asp sur la photodégradation du paracétamol à 365 nm (Temps d'irradiation = 300 min),  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,0$ ,  $T = 293,0 \text{ K}$ .
- Figure IV.11** : Evolution du COT en fonction de temps d'irradiation.  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,2 \pm 0,05$ ,  $T = 298,00$ . **Insert** : Évolution du COT du PC avec le temps d'irradiation, exprimée par  $(\text{COT}_{\text{PC-Fe(III)Asp}} - \text{COT}_{\text{Fe(III)Asp}})$ .
- Figure IV.12** : (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Glu}] = 0,30\text{mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 3,6$ ) à l'obscurité et à température ambiante. (b) Cinétique de dégradation du PC.
- Figure IV.13** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à température ambiante et à l'obscurité. (a) Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,15 mM, 0,05 mM), (b) Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,45 mM, 0,05 mM).
- Figure IV.14** : Disparition de PC lors de la réaction thermique du système Fe<sup>III</sup>-Glu/PC pour différentes concentration de PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Glu}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,7 \pm 0,05$ ,  $T = 298,0 \text{ K}$ ).
- Figure IV.15** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,30 mM ; 0,05 mM ;  $\text{pH} = 2,8$ ) lors de l'irradiation à 365 nm.
- Figure IV.16** : (a) Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,30 mM, 0,05 mM) et la formation du Fe<sup>II</sup> en fonction du temps d'irradiation ;  $\text{pH} = 3,7$  ;  $T = 298,00 \text{ K}$ . (b) Constantes de vitesse de la photolyse seule et en présence du Fe<sup>III</sup>-Glu/UV.
- Figure IV.17** : (a) Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Glu ( $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,

pH =  $3,6 \pm 0,05$ ; T = 298,00 K). **(b)** Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différente concentration du complexe.

**Figure IV.18** : **(a)** Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC en fonction du temps d'irradiation à différents pH ([Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [PC] = 0,05 mM, T = 298,00 K). **(b)** Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différente pH.

**Figure IV.19** : **(a)** Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différentes concentrations du PC ([Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [PC] = 0,01- 0,10 mM, pH =  $3,6 \pm 0,05$ , T = 298,00 K). **(b)** Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différente concentration du PC.

**Figure IV.20** : **(a)** Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC ([Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, [Lact] = 0,60 mM, [PC] = 0,05 mM ; pH = 2,9); pH = 2,9) à l'obscurité et à température ambiante, **(b)** Cinétique de dégradation du PC.

**Figure IV.21** : Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC à température ambiante et à l'obscurité.  
**(a)** Fe<sup>III</sup>-Lact/PC (0,15 mM, 0,03 mM ; 0,05 mM),  
**(b)** Fe<sup>III</sup>-Lact/PC (0,45 mM, 0,90 mM ; 0,05mM).

**Figure IV.22** : Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, [Lact] = 0,60 mM, [PC] = 0,05 mM, pH = 2,8, T = 298,00 K.

**Figure IV.23** : Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Lact ([PC] = 0,05 mM, pH =  $2,8 \pm 0,05$ ; T = 298,00 K).

**Figure IV.24** : Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC à différentes concentrations du PC ([Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, [PC] = 0,01 - 0,10 mM, pH =  $2,7 \pm 0,1$ , T = 298,00 K).

**Figure IV.25** : Photodégradation du PC dans des matrices environnementales réelles à 365 nm. [PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,30 mM, pH = 3,00, T = 298,00 K

## **Chapitre V : Etude du mécanisme de dégradation et identification des sous-produits**

**Figure V.1** : Disparition du PC dans les mélanges PC + Complexe du Fe<sup>III</sup> en absence et en présence du T-BuOH avec différentes proportions.  
([PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, [T-BuOH] = 0-2 % (v/v), pH = 3,7).

**Figure V.2** : Disparition du PC dans le mélange PC + complexe en fonction du temps d'irradiation à 365 nm en présence et en absence d'oxygène.  
[PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, pH = 3,0).

## LISTE DES TABLEAUX

### Chapitre I : Synthèse Bibliographique

- Tableau I.1** : Les rendements d'élimination de quelques composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration.
- Tableau I.2** : Effets écotoxicologiques associés à des classes spécifiques des composés pharmaceutiques
- Tableau I.3** : Étude de la toxicité du paracétamol pour quelques organismes aquatiques.
- Tableau I.4** : Les constantes de stabilité des complexes de Fe<sup>II</sup> ou de Fe<sup>III</sup> avec différents acides organiques.
- Tableau I.5** : Rendements quantiques de la formation des radicaux hydroxyles (HO•) pour différentes espèces de Fe<sup>III</sup>.
- Tableau I.6** : Rendements quantiques de la formation du Fe<sup>II</sup> pour différentes solutions de Fe<sup>III</sup>.
- Tableau I.7** : Les réactions chimiques et les constantes de vitesse dans le système Fe<sup>III</sup>-Cit.
- Tableau I.8** : Rendements quantiques de formation des radicaux HO•
- Tableau I.9** : Les sous-produits de la photodégradation du complexe Fe<sup>III</sup>-EDDS.
- Tableau I.10** : Rendements quantiques du Fe<sup>II</sup> formé lors de la photolyse du Fe<sup>III</sup>-Asp, (Fe<sup>III</sup>-(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup>), (Fe<sup>III</sup>-(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>) et Fe(OH)<sup>2+</sup> sous irradiation monochromatique et polychromatique

### Chapitre II : Méthode Analytique et Protocoles Expérimentaux

- Tableau I.1** : Réactifs utilisés.
- Tableau I.2** : La reproductibilité de la quantification du PC par CLHP

### Chapitre III : Caractérisation des complexes du Fe<sup>III</sup> et du substrat

- Tableau III.1** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide aspartique
- Tableau III.2** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide glutamique
- Tableau III.3** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide lactique
- Tableau III.4** : La stœchiométrie et la constante de stabilité des complexes du fer

- Tableau III.5** : Coefficients d'absorption molaire du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp (0,30 mM) en fonction du pH de la solution.
- Tableau III.6** : Disparition en pourcentage du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp en fonction du pH.
- Tableau III.7** : Coefficients d'absorption molaire du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM) en fonction du pH de la solution.
- Tableau III.8** : Constante de stabilité des différentes formes du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu
- Tableau III.9** : Influence du pH sur la photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu et sur la constante de vitesse  $k_r$  de la photolyse de ce complexe.
- Tableau III.10** : Spéciations du  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})$  dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact.
- Tableau III.11** : Influence du pH sur la photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact et sur la constante de vitesse  $k_r$  de la photolyse de ce complexe.
- Tableau III.12** : Propriétés physico-chimiques du paracétamol.
- Tableau III.13** : Résultats de Caractérisation du PC par CL-SM.

#### Chapitre IV : Etude photochimique du système complexe-paracétamol

- Tableau IV.1** : Effet de la concentration en complexe du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact sur le pourcentage et la constante de vitesse de photodégradation du PC sous irradiation à 365 nm.  $[\text{PC}]_0 = 0,05 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2,8 \pm 0,05$ ,  $T = 293 \text{ K}$ .
- Tableau IV.2** : Effet de pH sur le pourcentage et la constante de vitesse de la photodégradation du PC.  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $[\text{Lact}]_0 = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}]_0 = 0,05 \text{ mM}$ .
- Tableau IV.3** : Effet de la concentration initial du PC sur le pourcentage et la constante de vitesse de la photodégradation du PC dans le mélange  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact/PC.  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $[\text{Lact}]_0 = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2,7 \pm 0,1$ ,  $T = 298,00 \text{ K}$ .
- Tableau IV.4** : Concentration des ions inorganiques communs trouvés dans l'eau de source ( $\text{pH} = 7,85$ ) utilisée dans cette étude.

## Chapitre V : Etude du mécanisme de dégradation et Identification des sous-produits

- Tableau V.1** : Effet du tertiobutanol sur le pourcentage de la photodégradation du PC dans le mélange PC + Complexe et sur la cinétique de la réaction photochimique (La constante de vitesse, temps demi-vie).  
[PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM,  
[Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0.15 mM, [T-BuOH] = 0-2% (v/v), pH = 3,0 ± 0,1,  
T = 298,00 K.
- Tableau V.2** : Chromatogrammes CLHP et SM du paracétamol (PC) et des sept sous-produits identifiés dans la photodégradation de PC présence des complexes du Fe<sup>III</sup> en présence.
- Tableau V.3** : Principaux sous-produits de transformation observés par CLHP-SM (mode de balayage positif ESI) dans la photodégradation de PC en présence des complexes du Fe<sup>III</sup>



## TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Synthèse Bibliographique</b> .....	4
I.1. Introduction .....	4
I.2. Problématique des résidus pharmaceutiques .....	4
I.2.1. Généralité sur les produits pharmaceutiques .....	4
I.2.2. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	5
I.2.3. Le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement .....	6
I.2.3.1. Le devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP).....	7
I.2.3.2. Les processus de transformation dans l'environnement naturel .....	9
I.2.4. Toxicité et l'effet écotoxicologique.....	11
I.2.5. Le produit pharmaceutique sélectionné : Paracétamol .....	13
I.3. Les processus environnementaux induits par la lumière « la photochimie environnementale» .....	14
I.3.1. La photochimie environnemental du fer .....	16
I.3.1.1. Le fer .....	16
I.3.1.2. les complexes aqueux du fer .....	17
I.3.1.3. Les complexes organiques du fer .....	20
I.3.1.4. Les propriétés photochimiques des complexes de fer .....	24
I.3.1.5. Photodégradation des produits pharmaceutiques par les complexes organiques de Fe <sup>III</sup> .....	39
<b>Chapitre II : Méthode Analytique et Protocoles Expérimentaux</b> .....	57
II.1. Réactifs et solvant .....	57
II.2. Préparation des solutions.....	57
II.2.1. Solution mère du PC (10 <sup>-3</sup> M) .....	58
II.2.2. Solution mère du Fe <sup>III</sup> (5.10 <sup>-2</sup> M).....	58
II.2.3. Solution mère de l'acide aspartique (10 <sup>-2</sup> M) .....	58
II.2.4. Solution mère de l'acide glutamique (10 <sup>-2</sup> M).....	58
II.2.5. Solution mère de l'acide lactique (10 <sup>-2</sup> M).....	58
II.3. Solution pour les dosages .....	58

II.3.1. Dosage du Fe <sup>II</sup> .....	58
• Tampon acétate de sodium (pH = 4,5).....	58
• 1,10-phénanthroline (1 g.L <sup>-1</sup> ).....	58
II.3.2. Dosage des radicaux hydroxyles .....	59
• Solution mère du benzène (2.10 <sup>-2</sup> M).....	59
II.3.3. Analyse du Carbone Organique Total (COT).....	59
• Solution d'acide phosphorique à 20% .....	59
• Solution de phtalate d'hydrogène de potassium (1000 ppmC.L <sup>-1</sup> ).....	59
II.4. Dispositifs d'irradiation.....	59
II.4.1. Irradiation à 365 nm polychromatique .....	59
II.4.2. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm .....	61
II.5. Méthodes analytiques .....	61
II.5.1. Analyse par spectroscopie UV/visible.....	61
II.5.2. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP).....	62
• Reproductibilité et la répétabilité.....	63
II.5.3. Analyse par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (LC-SM).....	64
II.5.4. Analyse du Carbone Organique Totale (COT).....	64
II.6. Méthodes de dosage chimique .....	65
II.6.1. Dosage du Fe <sup>II</sup> .....	65
• Méthode à la 1,10-phénanthroline .....	65
II.6.2. Dosage des radicaux hydroxyles (HO•) .....	67
<b>Chapitre III. Caractérisation des complexes du Fe<sup>III</sup> et du substrat .....</b>	<b>69</b>
III.1. Synthèses des complexes du fer avec des acides organiques. ....	69
III.1.1. Les propriétés physico-chimiques des acides organiques .....	69
III.1.1.1. Acide aspartique (Asp) .....	69
III.1.1.2. L'acide glutamique (Glu) .....	70
III.1.1.3. L'acide Lactique (Lact) .....	71
III.1.2. Le processus de complexation.....	71
Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité.....	72
III.2. Complexe Fe <sup>III</sup> -aspartate (Fe <sup>III</sup> -Asp).....	74
III.2.1. Caractérisation du complexe Fe <sup>III</sup> -aspartate.....	74
III.2.1.1. Caractéristiques spectrales.....	75

III.2.1.2. Stabilité du complexe .....	76
III.2.2. Propriété photochimique du complexe Fe <sup>III</sup> -aspartate .....	77
III.2.2.1. Photolyse du Complexe Fe <sup>III</sup> -Asp sous irradiation polychromatique.....	77
III.2.2.2. Etude paramétrique et mécanistique sur la photolyse du Fe <sup>III</sup> -Asp .....	79
III.3. Complexe Fe <sup>III</sup> -Glutamate (Fe <sup>III</sup> -Glu).....	81
III.3.1. Caractérisation du complexe Fe <sup>III</sup> -Glutamate .....	81
III.3.1.1. Caractéristiques spectrales.....	81
III.3.1.2. Spéciation du complexe.....	83
III.3.1.3. Stabilité du complexe .....	84
III.3.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe <sup>III</sup> -Glutamate.....	85
III.3.2.1. Photolyse du Fe <sup>III</sup> -Glu sous irradiation polychromatique.....	85
III.3.2.2. Etude paramétrique et mécanistique.....	88
III.4. Complexe Fe <sup>III</sup> -Lactate (Fe <sup>III</sup> -Lact).....	90
III.4.1. Caractérisation du complexe Fe <sup>III</sup> -lactate (Fe <sup>III</sup> -Lact).....	90
III.4.1.1. Caractéristiques spectrales.....	90
III.4.1.2. Spéciation du complexe.....	91
III.4.1.3. Stabilité du complexe .....	92
III.4.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe <sup>III</sup> -Lactate.....	93
III.4.2.1. Photolyse du Fe <sup>III</sup> -Lact sous irradiation polychromatique .....	93
III.4.2.2. Etude paramétrique et mécanistique.....	95
III.5. Présentation des Propriétés de paracétamol (PC) en solution aqueuse.....	97
III.5.1. Propriétés spectrales du PC en solution aqueuse .....	98
III.5.2. Effet du pH.....	99
III.5.3. Stabilité du paracétamol (PC) .....	100
III.5.4. Caractérisation chromatographique.....	100
III.5.4.1. Caractérisation par CLHP.....	100
III.5.4.2. Caractérisation par CL-SM.....	102
Conclusion .....	103
<b>Chapitre VI. Etude photochimique du système complexe Fe<sup>III</sup>-PC .....</b>	<b>108</b>
IV.1. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Aspartate/PC .....	108
IV.1.1. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Asp/PC en absence de lumière .....	108
IV.1.2. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Asp/PC sous irradiation polychromatique à 365 nm....	110
IV.1.2.1. Influence de la concentration en Fe <sup>III</sup> -Asp sur la photodégradation du PC.....	113

IV.1.2.2. Influence du pH initial de la solution .....	114
IV.1.2.3. Influence de la concentration initiale du PC .....	115
IV.1.2.4. Influence du rapport molaire Fe <sup>III</sup> /Acide aspartique sur la dégradation du paracétamol.....	116
IV.1.2.5. Minéralisation.....	117
IV.2. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Glutamate/PC .....	118
IV.2.1. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Glu/PC en absence de lumière.....	118
IV.2.2. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Glu/PC sous irradiation à 365 nm .....	120
IV.2.2.1. Influence de la concentration en Fe <sup>III</sup> -Glu sur la photodégradation du PC.....	122
IV.2.2.2. Influence du pH initial de la solution .....	123
IV.2.2.3. Influence de la concentration initiale du PC .....	124
IV.3. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Lact/PC.....	125
IV.3.1. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Lact/PC en absence de lumière.....	125
IV.3.2. Etude du mélange Fe <sup>III</sup> -Lact/PC sous irradiation à 365 nm .....	127
IV.3.2.1. Influence de la concentration en Fe <sup>III</sup> -Lact sur la photodégradation du PC....	128
IV.3.2.2. Influence du pH initial de la solution .....	129
IV.3.2.3. Influence de la concentration initiale du PC .....	130
IV.4. Photodégradation du paracétamol dans des matrices environnementales réelles .....	131
IV.5. Conclusion .....	134
<b>Chapitre V : Etude du mécanisme de dégradation et identification des sous-produits</b>	<b>137</b>
V.1. Contribution des radicaux hydroxyle dans le processus photocatalytique.....	137
V.2. Rôle de l'oxygène dissous dans la photodégradation du paracétamol photoinduite par les complexes Fe <sup>III</sup> -Asp, Fe <sup>III</sup> -Glu et Fe <sup>III</sup> -Lact.....	139
V.3. Etude chromatographique et analytique .....	140
V.4. Conclusion.....	148
<b>Conclusion Générale</b> .....	<b>153</b>

# INTRODUCTION GENERALE

### Introduction générale

Ces dernières années, la présence des produits pharmaceutiques et des produits de soins personnels (PPSPP) dans l'environnement aquatique est devenue un sujet de préoccupations majeures, et le problème continu de s'aggraver avec le développement de médicaments plus puissants et plus résistants sur le plan métabolique. Ces nouveaux polluants préoccupants, malgré leur présence omniprésente, restent mal compris en termes de leur devenir dans l'environnement et de leurs effets sur la santé de l'homme et des écosystèmes [1-2]. Les produits pharmaceutiques pénètrent dans l'environnement par plusieurs voies : ils peuvent être excrétés partiellement non métabolisés par les patients humains et pénétrer dans l'environnement par les eaux usées [3], ou ils peuvent simplement être déversés "à l'égout" par les consommateurs ou les établissements médicaux [4-5]. Leurs métabolites sont aussi des polluants et sont principalement apportés dans l'environnement par excrétion. Dans certains cas, les métabolites sont actifs et peuvent avoir des effets secondaires importants [6] et peuvent être présents à une toxicité plus élevée que la molécule-mère.

Les techniques de traitements actuellement utilisées dans les stations d'épuration des eaux usées sont souvent inefficaces pour éliminer les composés pharmaceutiques [7-8], ce qui entraîne leur détection dans les masses d'eau réceptrices où ils sont exposés à la lumière naturelle du soleil en présence de matières organiques omniprésentes dans l'environnement. La dégradation photochimique est donc susceptible de constituer un mécanisme important pour les polluants pharmaceutiques dans les eaux de surface [2]. Deux mécanismes différents ont été proposés pour les réactions induites par la lumière solaire : la photolyse directe lorsque le spectre d'absorption du composé pharmaceutique chevauche sur le spectre solaire [9], ou la photodégradation indirecte par des réactions avec les espèces réactives de l'oxygène (ERO), par exemple le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) et l'oxygène singlet ( $^1\Delta\text{O}_2$ ) générés par les photosensibilisateurs naturels [10].

Parmi les photoréactions dans les eaux naturelles, les processus contenant des ions de métaux transitoires et, en particulier, de fer, sont importants. Dans les eaux de surface, ce métal est mobilisé par complexation avec des acides organiques tels que les polycarboxylates, les aminopolycarboxylates...etc. La réactivité photochimique de ces complexes a fait l'objet d'études approfondies au cours de ces dernières années, comme  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -oxalate,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate,

Fe<sup>III</sup>-pyruvate, Fe<sup>III</sup>-malonate, Fe<sup>III</sup>-EDDS, Fe<sup>III</sup>-NTA. Ces complexes ont montré une photoréactivité très importante et efficace pour la dégradation des polluants.

L'objectif de ce travail est de comprendre le devenir du paracétamol dans l'environnement aquatique en présence de la lumière et de différents complexes organiques de Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-aspartate, Fe<sup>III</sup>-glutamate, et Fe<sup>III</sup>-lactate) naturellement présents dans l'environnement aquatique. Le paracétamol, molécule pharmaceutique la plus consommée au monde, est aussi celle que l'on retrouve le plus dans les milieux aquatiques et dans les effluents de stations d'épuration urbaines, ce qui a motivé notre choix pour ce polluant type.

Ce manuscrit débute bien sûr par une synthèse bibliographique sur les problèmes de pollution aquatique par les produits pharmaceutiques, suivi d'une revue détaillée sur les complexes du fer, leurs spéciations, leurs comportements photochimiques en solution ainsi que les études menées sur la dégradation des produits pharmaceutiques.

Le deuxième chapitre présente l'ensemble des dispositifs et protocoles expérimentaux utilisés lors de cette étude.

Nos résultats expérimentaux sont présentés dans les trois chapitres suivants : le troisième chapitre est consacré à la caractérisation des complexes organiques de fer (Fe<sup>III</sup>-aspartate, Fe<sup>III</sup>-glutamate, et Fe<sup>III</sup>-lactate) et du paracétamol (PC) par différentes méthodes spectrophotométriques et chromatographiques, ainsi leur comportement photochimique sous irradiation UV<sub>A</sub>. Un mécanisme réactionnel est présenté, mettant en évidence le rôle des radicaux photo-formés à longue durée de vie dans la réduction de la pollution due aux polluants organiques comme le paracétamol. Dans le chapitre quatre nous présentons les résultats obtenus sur l'étude de la dégradation du paracétamol (PC) dans les mélanges complexe/PC en absence et en présence de lumière. C'est un chapitre très important, il décrit l'intérêt des résultats obtenus. L'optimisation de certains paramètres expérimentaux tels que le pH, la concentration du complexe et du substrat. Dans le cinquième chapitre, l'identification des espèces réactives qui sont responsables de la dégradation, l'influence d'oxygène moléculaire, et l'identification des sous-produits de la dégradation ont fait l'objet d'une étude détaillée à fin de proposer un mécanisme réactionnel.

A l'issu de ces travaux une conclusion générale incluant les perspectives sera dégagée.

### Références

- [1] D. W. Kolpin *et al.*, “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999 - 2000: A national reconnaissance,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 6, pp. 1202–1211, 2002.
- [2] A. L. Boreen, W. A. Arnold, and K. McNeill, “Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review,” *Aquat. Sci.*, vol. 65, n° 4, pp. 320–341, 2003.
- [3] K. Kümmerer, “Pharmaceuticals in the environment,” *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 35, pp. 57–75, 2010.
- [4] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. H. Lützhøft, and S. E. Jørgensen, “Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review,” *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, pp. 357–393, 1998.
- [5] W. Song, W. J. Cooper, S. P. Mezyk, J. Greaves, and B. M. Peake, “Free radical destruction of  $\beta$ -blockers in aqueous solution,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, pp. 1256–1261, 2008.
- [6] G. D. Bennett *et al.*, “Teratogenicity of carbamazepine-10, 11-epoxide and oxcarbazepine in the SWV mouse,” *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, vol. 279, n° 3, pp. 1237–1242, 1996.
- [7] T. A. Ternes, “Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1,” *Water Res.*, vol. 32, n° 11, pp. 3245–3260, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- [8] L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, and M. Elimelech, “Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 19, pp. 7698–7705, 2005.
- [9] L. Wang, H. Xu, W. J. Cooper, and W. Song, “Photochemical fate of beta-blockers in NOM enriched waters,” *Sci. Total Environ.*, vol. 426, pp. 289–295, 2012.
- [10] S. K. Khetan and T. J. Collins, “Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, pp. 2319–2364, 2007.



# CHAPITRE I

## **Synthèse Bibliographique**

## Chapitre I : Synthèse Bibliographique

### I.1. Introduction

Ce premier chapitre introduit la problématique des résidus pharmaceutiques. Les sources de ces contaminants dans l'environnement, leur devenir et leur comportement dans l'environnement naturel et dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP), ainsi leurs effets écotoxiques sur la faune et l'homme. Aussi, dans une deuxième partie de ce chapitre bibliographique une revue détaillée sur les complexes organiques de fer, leurs spéciations, leurs comportements photochimiques en solution ainsi que les études menées sur la dégradation des produits pharmaceutiques.

### I.2. Problématique des résidus pharmaceutiques

#### I.2.1. Généralité sur les produits pharmaceutiques

Un produit pharmaceutique, tel qu'une pilule ou un liquide, est constitué d'un ou plusieurs principes actifs (PA) qui sont des petites molécules (dont le poids moléculaire varie généralement de 200 à 500 Da) ayant des propriétés physico-chimiques et biologiques différentes, des excipients, des additifs, ainsi que des sels inorganiques ou d'autres produits chimiques organiques, tels que des sucres, des parfums, des pigments et des colorants. Les excipients et les additifs sont souvent d'une importance mineure pour la pollution de l'environnement. Certains médicaments peuvent toutefois contenir des excipients et des additifs chimiques perturbateurs du système endocrinien [1].

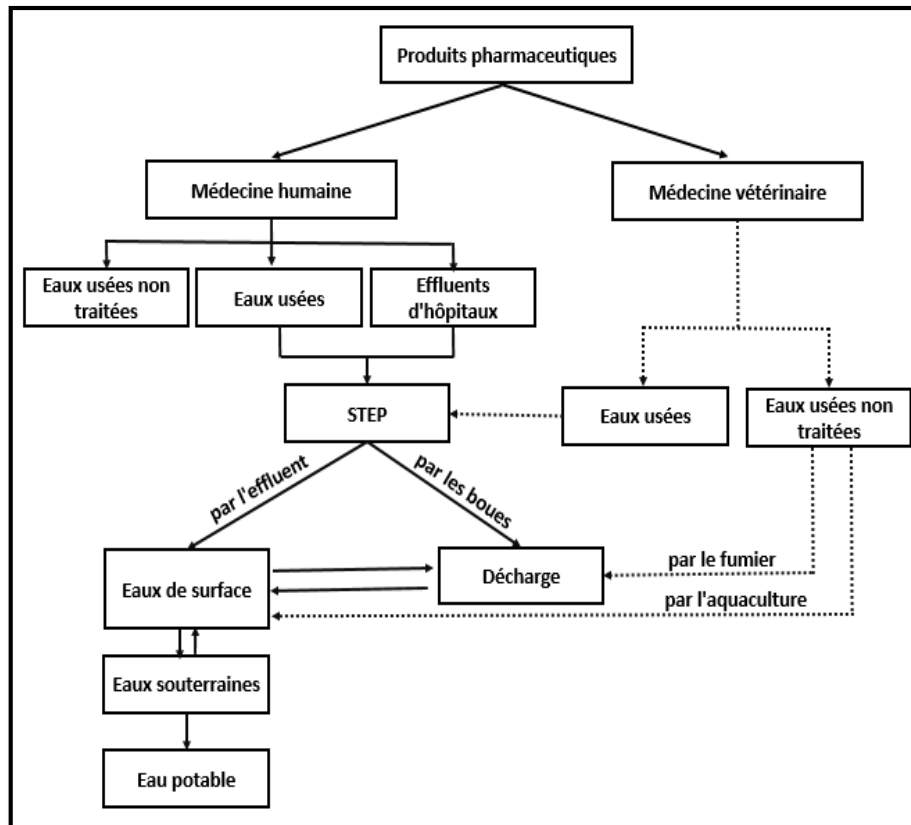
Les produits pharmaceutiques peuvent être classés en fonction de leur activité biologique et de leur objectif (par exemple, les analgésiques pour atténuer la douleur, les antibiotiques sont utilisés de manière topique pour traiter les infections bactériennes et les antinéoplasiques pour la thérapie anticancéreuse). La classification selon la structure chimique est principalement utilisée pour les PA au sein de sous-groupes de médicaments, par exemple, au sein du groupe d'antibiotiques, tels que  $\beta$ -lactams, céphalosporines, pénicillines et quinolones. D'autres classifications font référence au mode d'action, par exemple, les anti-métabolites ou les agents alkylants au sein du groupe des cytotoxiques et/ou des antinéoplasiques. Dans le cas de dernière classification, les structures chimiques des molécules d'un même groupe peuvent être très différentes et entraîner des destins environnementaux variables.

### I.2.2. Présence des produits pharmaceutiques dans l'environnement

Les produits pharmaceutiques sont indispensables à la santé humaine et animale. Après son utilisation, ces composés et leurs métabolites sont excrétés et pénètrent dans l'environnement par différentes voies. Des niveaux variables de ces substances ont été signalés jusqu'à présent dans différentes matrices environnementales à travers le monde, à savoir les eaux usées, les eaux de surface, l'eau potable, les boues d'épuration et les sédiments [2]. Le rejet direct d'eaux usées non traitées et traitées devient la principale source de ces polluants dans les milieux aquatiques [3] de nombreuses études menées dans différents pays tels que le Royaume-Uni, l'Australie, les États-Unis et l'Espagne indiquent que le grand nombre de produits pharmaceutiques présents dans les eaux usées varie entre 16 et 54 types [4]. Parmi les sources secondaires, on peut citer le ruissellement terrestre provenant des fermes d'élevage, des champs agricoles et des installations d'aquaculture [5] (*Figure I.1*). En outre, les produits pharmaceutiques sont gérés et utilisés diversement, de sorte qu'une source importante dans une région géographique peut ne pas être aussi importante dans une autre [6]. Quelle que soit leur voie d'entrée, le transport de ces polluants se fait par les circuits aquatiques et leur nature lipophile qui est le responsable de la bioaccumulation [7]. La nature hydrophile de certaines substances peut induire des transferts de molécules actives des sols vers les eaux de surface ou vers les eaux souterraines par phénomène d'entraînement. Quant aux molécules lipophiles, elles peuvent être soumises à des phénomènes de bioaccumulation. Les animaux qui se nourrissent du fumier comme les oiseaux, les vers, les mouches peuvent subir une exposition immédiate aux produits pharmaceutiques ou à leurs métabolites et subir à priorise effets indésirables ou encore accumuler les produits qui peuvent ensuite se concentrer dans les chaînes alimentaires [8]. Cependant, la lipophile n'est pas le seul paramètre pour comprendre la bioaccumulation [9]. Des études récentes ont expliqué d'autres processus, notamment le métabolisme [10], l'exposition par inhalation [11] et l'homéostasie animale, afin de mieux comprendre l'accumulation de ces contaminants dans le biote marin [12].

La présence des produits pharmaceutiques dans les milieux aquatiques dépend de leurs propriétés physico-chimiques et en particulier de leur hydro-solubilité, de la stabilité des molécules et de leur demi-vie. Dans les sols, la mobilité des produits pharmaceutiques est influencée par une combinaison de plusieurs facteurs incluant la structure chimique, la solubilité dans l'eau, le pH des sols, leur capacité d'échanges de cations, leurs teneurs en calcaire, leur teneur en matière organique ou encore la température.

Les risques pour l'environnement ne sont pas forcément liés aux concentrations de ces produits, mais à leur persistance et leur activité biologique critique (toxicité élevée, possibilité d'effets sur les fonctions biologiques majeures, comme la reproduction) [13].



**Figure I.1** : Sources de contamination de l'environnement par les produits pharmaceutiques.

### I.2.3. Le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement

La caractérisation du devenir et de la persistance est un élément essentiel du processus d'évaluation des risques écologiques des polluants. Certains facteurs clés influencent le devenir de ces polluants dans les matrices aquatiques, notamment leurs propriétés physico-chimiques (solubilité, pression de vapeur et lipophile), les conditions environnementales (pH, température, irradiation et conditions d'oxydo-réduction) et la communauté microbienne [14]. Les connaissances sur le devenir des produits pharmaceutiques se limitent à plusieurs composés et à des expériences en laboratoire dans des conditions contrôlées simulant l'environnement naturel. Seules quelques données sont disponibles et se concentrent sur des études de terrain [15]. Ainsi, il existe suffisamment de manques dans les données concernant les voies de la dégradation et les processus de transformation, ce qui rend difficile la compréhension du devenir de ces composés dans les systèmes naturels qui sont des systèmes complexes.

### I.2.3.1. Le devenir des produits pharmaceutiques dans les stations d'épuration des eaux usées (STEP)

Les stations d'épuration des eaux usées (STEP) sont considérées comme l'une des plus importantes sources de résidus pharmaceutiques dans l'environnement aquatique. À l'heure actuelle, les stations d'épuration sont principalement exploitées pour éliminer les polluants classiques tels que les solides, les nutriments et les matières organiques [16]. Pour les produits pharmaceutiques il est difficile d'obtenir une véritable minéralisation ou l'élimination complète de ces composés [7]. Les techniques de traitements qui ont été étudiées pour éliminer les polluants pharmaceutiques étaient soit des procédés conventionnels, soit des procédés avancés. Les techniques conventionnelles comprennent les procédés physico-chimiques (la sédimentation, Coagulation-floculation, la filtration, et adsorption/bio-adsorption sur charbon actif...etc.), et les procédés biologiques tels que le procédé à boues activées. Les techniques avancées comprennent la filtration sur membrane (nano-filtration et osmose inverse), et les procédés d'oxydation avancée (POA) tels que l'ozonation ( $O_3$ ), la photolyse UV, la photocatalyse et la réaction de Fenton. Le principe d'action des POA est basé sur la formation *in situ* des radicaux très réactifs particulièrement les radicaux hydroxyle ( $HO^\bullet$ ) qui sont caractérisés par un potentiel d'oxydation élevé ( $E = 2,8 \text{ V}$ ) et par une faible sélectivité, d'où son intérêt en traitement des eaux.

De grandes différences ont été observées dans l'efficacité de l'élimination des substances pharmaceutiques en raison de la méthode de traitement utilisé dans les différentes stations d'épuration, ainsi les propriétés physico-chimiques des polluants et la variation des paramètres de fonctionnement tels que le pH, le temps de rétention des solides, et l'activité microbienne. *Le tableau I.1* représente les rendements d'élimination des quelques composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration (STEP) [6].

**Tableau I.1** : Les rendements d'élimination de quelques composés pharmaceutiques dans les stations d'épuration [6].

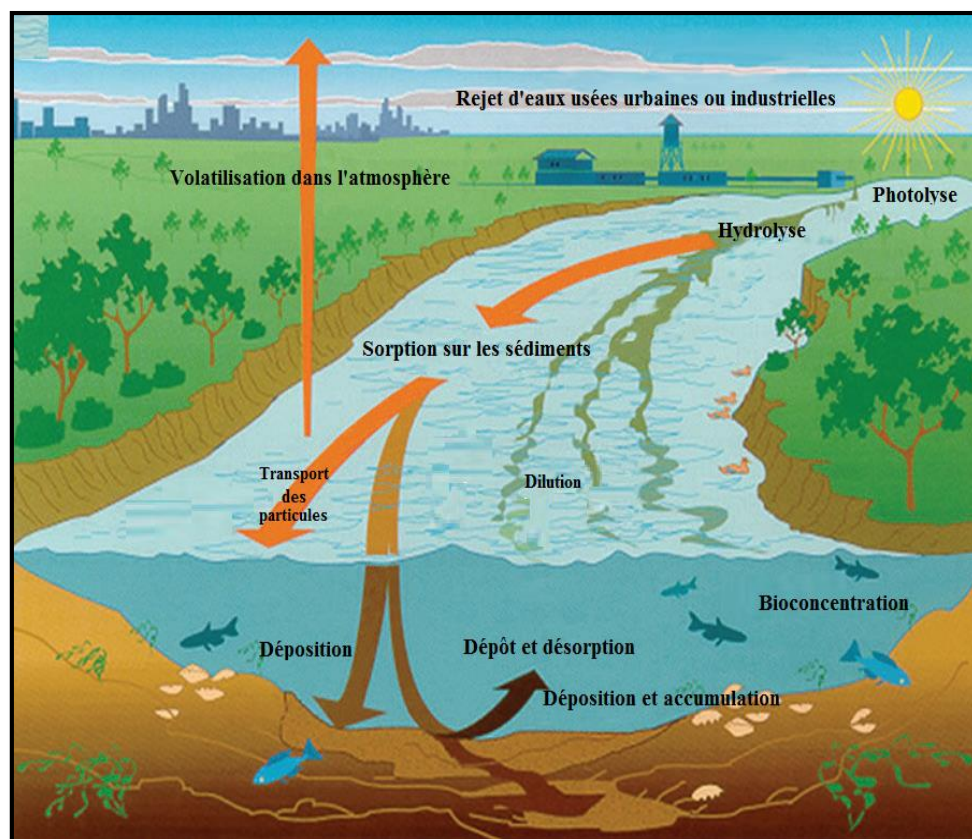
<b>Produit pharmaceutique</b>	<b>Processus de traitement</b>	<b>Taux global de l'élimination (%)</b>	<b>Référence</b>
Acétaminophène	Osmose inverse	99	[17]
	Charbon actif	90	[18]
Ampicilline	Procédé classique des boues activées	72	[19]
Aténolol	Procédé classique des boues activées	20	[20]
Carbamazepine	Ozonation Photocatalyse	80	[21]
	Procédé classique des boues activées	92	[22]
	Bioréacteur à membrane	10	
Ciprofloxacine	Biodégradation par les algues	13 - 56	[23]
Codéine	Absorption par les plantes	87	[24]
Cyclophosphamide	UV/O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	99	[25]
Diclofénac	Ozonation	60	[21]
	UV-Photolyse	85	[26]
	Bioréacteur à membrane	63-65	[22]
	Absorption par les plantes	99	[20]
Efavirenz	Procédé classique des boues activées	19-92	[20]
17b-estradiol	Biodégradation par les algues	100	[23]
Gemfibrozil	Nano-filtration	86,5	[17]
Ibuprofène	Nano-filtration	83,9	[17]
	UV-Photolyse	30	[26]
Kétoprofène	Procédé classique des boues activées	51,5 - 91,9	[27]
Lévofloxacine	Procédé classique des boues activées	50 - 80	[19]

Métoprolol	Procédé classique des boues activées	25	[22]
	Bioréacteur à membrane	30 - 44	
Naproxène	Osmose inverse	95	[17]
Propranolol	Procédé classique des boues activées	60	[22]
	Bioréacteur à membrane	66 - 78	
Sulfaméthoxazole	Algues- médiation par la photolyse	32	[23]
	UV-photolyse	59	[26]
	Biocatalyseur Laccase avec médiateurs	100	[25]
Tétracycline	Procédé classique des boues activées	44	[19]
Oxytétracycline	Procédé classique des boues activées Volatilisation dans l'atmosphère	54,6 – 96,3	[27]

### I.2.3.2. Les processus de transformation dans l'environnement naturel

Le devenir et le comportement des produits pharmaceutiques dans l'environnement doivent encore être éclaircis. Comme indiqué précédemment, les substances pharmaceutiques (utilisés en médecine humaine et/ou vétérinaire) et leurs métabolites sont diffusés dans l'environnement de différentes manières. Dans l'environnement, le devenir des produits pharmaceutiques peut être divisé en trois catégories : le transport, la séquestration et la dégradation (*Figure I.2*). La catégorie la moins perturbante est le simple transport de la particule dissoute depuis le point d'entrée. La dispersion et toute dilution supplémentaire peuvent réduire la concentration de ces substances dans la colonne d'eau. Ainsi, le mélange et l'aération turbulents lors du transport d'une masse d'eau peuvent encore réduire les concentrations de produits pharmaceutiques pour les composés relativement plus volatils. La prochaine classification du devenir est la séquestration des produits pharmaceutiques dans d'autres compartiments de l'environnement. Les produits pharmaceutiques peuvent être transférés sans dégradation et stockage, au moins temporairement, dans d'autres matrices ou compartiments par des procédés tels que la

bioconcentration, la sorption et la décantation des particules. Il est important de souligner que le stockage de ces produits est potentiellement transitoire, car il est possible que les produits chimiques pénètrent à nouveau dans la colonne d'eau par la dépuración de la vie aquatique, la désorption des sédiments, ainsi que par la réintroduction à partir de l'atmosphère par dépôt de particules ou échange gazeux. Les processus les plus susceptibles de transformer ou de minéraliser les produits pharmaceutiques, et plus particulièrement leur élimination permanente du milieu aquatique, comprennent la photolyse, la biodégradation et l'hydrolyse.



**Figure I.2 :** Le devenir des produits pharmaceutiques dans l'environnement [1].

La photodégradation et la biodégradation sont les processus de transformation majeures des produits pharmaceutiques dans l'environnement aquatique [28]. Les processus photo-induits peuvent être divisés en photolyse directe due à l'absorption de la lumière, suivie d'un clivage des liaisons ou d'un réarrangement moléculaire [29]. Par les voies photochimiques indirectes, y compris la réaction avec des espèces réactives telles que les radicaux hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ), oxygène singlet ( $^1\text{O}_2$ ), résultant de l'interaction de la lumière solaire et du photosensibilisateur présent dans l'environnement aquatique [30]. Les principaux photo-sensibilisateurs sont la



matière organique dissoute chromophore (MODC), les nitrates, les nitrites et les composés du fer (aqua/organique complexe) et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [31].

#### I.2.4. Toxicité et l'effet écotoxicologique

Les substances pharmaceutiques sont destinées à cibler des voies métaboliques spécifiques chez l'homme et les animaux, mais l'exposition à des concentrations dans l'environnement peut également produire une réponse biologique chez les organismes non spécifiques. Étant donné que la plupart des composés pharmaceutiques existent à des faibles concentrations dans l'environnement aquatique, leurs effets toxiques sont plus susceptibles d'être chroniques qu'aigus. De plus, les biotes aquatiques sont exposés à ces composés tout au long de leur cycle de vie, ce qui rend leur stade prénatal plus sensible aux effets toxiques [32]. Cependant, des essais *in vitro* et *in vivo* sont utilisés pour déterminer le potentiel toxique des composés pharmaceutiques. Les critères d'évaluation communs pour les tests de toxicité étaient la croissance, la mortalité et la reproduction. Mais ce n'est que récemment que l'on a accordé beaucoup d'attention à l'étude des effets potentiels sur le développement, les molécules, l'histologie et le comportement [33]. La toxicité des composés pharmaceutiques varie en fonction de la nature du contaminant, de l'espèce, la durée d'exposition, la concentration et de la période de développement dans laquelle les organismes sont exposés [34]. Les antibiotiques, par exemple, peuvent induire le développement de résistance aux antimicrobiens, ce qui rend de plus en plus difficile le traitement des infections [35]. Les anti-inflammatoires non stéroïdiens (AINS) comme l'ibuprofène, le diclofénac, le naproxène et l'aspirine exercent une inhibition sur certaines fonctions de la croissance chez les vertébrés (non mammifères) et les invertébrés [36]. Les bêta-bloquants et les régulateurs des lipides sanguins sont connus pour générer des effets similaires chez les corps non cibles et chez les corps cibles. Par exemple, l'atorvastatine, un régulateur des lipides sanguins prescrit à l'échelle mondiale à 1,2 µg/L a entraîné une diminution des réserves de lipides, de glucides et de protéines, et a supprimé la transcription d'enzymes clés impliquées dans la biogenèse et le métabolisme des acides gras dans la glande digestive de l'espèce bivalve clé [12]. De même, la fréquence cardiaque de *Daphnia magna* a été fortement affectée lors de l'exposition au bêta-bloquant propranolol [37]. La neurotoxicité et les changements de comportement sont les effets les plus fréquemment signalés pour les médicaments psychiatriques. Les effets toxiques sont principalement étudiés pour la Fluoxétine et la Carbamazépine [7]. En outre, les effets écotoxicologiques fréquemment signalés pour différentes classes de composés pharmaceutiques sont indiqués dans le **tableau I.2**.

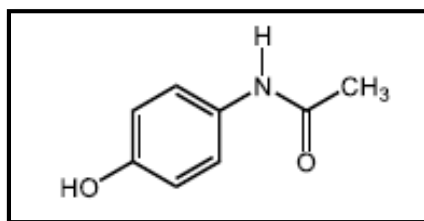
**Tableau I.2** : Effets écotoxicologiques associés à des classes spécifiques des composés pharmaceutiques.

Classe	Exemples d'effets écotoxicologique	Référence
<b>Analgésiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dommages oxydatifs et effets neurotoxiques possibles chez <i>phorcus lineatus</i>, la palourde <i>Ruditapes philippinarum</i> et <i>Anguilla</i> lors de l'exposition au paracétamol.</li> </ul>	[38]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Altérations histopathologies dans les branchies et les reins postérieurs de poisson-chat néo-tropicaux à des concentrations de paracétamol pertinentes pour l'environnement.</li> </ul>	[39]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Augmentation de la prévalence des micronoyaux chez <i>Oreochromis niloticus</i> (tilapia).</li> </ul>	[40]
<b>Antibiotiques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Développement de souches de bactéries environnementales et pathogènes résistantes aux antibiotiques.</li> </ul>	[41]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Un taux d'éclosion plus faible et une longueur de corps plus courte observés dans le développement du poisson zèbre.</li> </ul>	[42]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inhibition de la croissance des cyanobactéries, des algues vertes et des diatomées.</li> </ul>	[43]
<b>Composés psychiatriques</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Inducteur de génotoxicité, d'altérations comportementales et reproductives chez les planaires d'eau douce.</li> </ul>	[44]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Neuro-toxicité et modifications du comportement photo-tactique de <i>Daphnia magna</i>.</li> </ul>	[45]
<b>Bêta-bloquants</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Diminution du rythme cardiaque chez <i>Daphnia magna</i>.</li> </ul>	[46]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Interférence avec les récepteurs b2 de divers poissons.</li> </ul>	[47]
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Dysfonctionnement reproductif chez les crustacés amphipodes.</li> </ul>	[48]

	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perturbation métabolique chez le <i>poisson-zèbre</i> et les moules bleues. [49]</li> </ul>
<b>Régulateurs des lipides sanguins</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Des perturbations du développement des embryons de <i>poissons zèbres</i> affectant la réussite de l'éclosion ainsi que l'activité locomotrice. [50]</li> <li>• Modification de la densité cellulaire des diatomées marines (<i>Phaeodactylum tricornutum</i>). [51]</li> </ul>
<b>Composés anticancéreux</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Effets génotoxiques sur les organismes aquatiques.</li> <li>• Modifications morphologiques intestinales du têtard et possibilité de déclencher une transformation cellulaire maligne et un cancer. [52]</li> </ul>

### I.2.5. Le produit pharmaceutique sélectionné : Paracétamol

Le paracétamol, ou acétaminophène (PC), est un médicament, analgésique et antipyrétique, ordinairement de premier choix pour soulager la douleur légère à moyenne chez divers patients, notamment les personnes âgées, les femmes enceintes et les enfants [53] ; bien que son surdosage provoque une hépato-toxicité et même une insuffisance hépatique aiguë [54]. Le paracétamol (N-(4 hydroxyphényl) éthanamide, PC), appartient au groupe des anilides (les dérivés amides de l'aniline). Sa formule développée est présentée comme suite à la *figure I.3*. Le paracétamol est formé d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. Ce composé est disponible dans les eaux usées [55-56]. En outre, une très faible concentration de paracétamol est généralement détectée dans les eaux de surface, les rivières, l'eau potable et les eaux souterraines [57]. Par exemple, il a été trouvé à une concentration aussi élevée que  $65 \mu\text{gL}^{-1}$  dans la rivière Tyne (Royaume-Uni) [58]. L'enquête géologique des États-Unis et une étude portant sur 139 cours d'eau américains ont identifié la concentration de paracétamol comme l'une ou l'autre une composée anthropique la plus fréquemment détectée [58]. En outre, deux de ces composés de dégradation identifiés ont été transformés en composés toxiques lors de la chloration dans les stations d'épuration des eaux usées [59].



**Figure I.3 :** Formule développée du paracétamol.

Différents tests écotoxicologiques du paracétamol utilisant différentes espèces aquatiques ont été effectués. Les résultats obtenus sont très variés, le **tableau 1.3** résume quelques études faites pour déterminer la toxicité du paracétamol.

**Table I.3 :** Étude de la toxicité du paracétamol pour quelques organismes aquatiques.

Espèce utilisée	Concentration (mg/L)	Référence
<i>Vibrio fischeri</i>	CE <sub>50</sub> (30 min) = 650	[60]
<i>Thamnocephalus platyrus</i>	CL <sub>50</sub> (24 h) = 63,8	[61]
<i>Tetrahymena pyriformis</i>	CE <sub>50</sub> (48 h) = 112	[60]
<i>Streptocephalus proboscideus</i>	CE <sub>50</sub> (24 h) = 29,6	[62]
<i>Daphnia magna</i>	CE <sub>50</sub> (48 h) = 30,1	[63]
<i>Daphnia magna</i>	CE <sub>50</sub> (48 h) = 50,0	[60]
<i>Médaka Oryzias latipes</i>	CL <sub>50</sub> (48 h) = 63,8	[63]
<i>Poisson zèbre Brachydanio rerio</i>	CL <sub>50</sub> (48 h) = 378	[60]
<i>Crevette verte néon</i>	CL <sub>50</sub> (48 h) = 60,7	[64]

### **I.3. Les processus environnementaux induits par la lumière « la photochimie environnementale»**

La photochimie environnementale est une sous discipline de la chimie environnementale. Avec le développement de la chimie de l'environnement, notamment en ce qui concerne le mécanisme chimique des processus environnementaux et la technologie chimique pour le contrôle de la pollution, certains nouveaux domaines de recherche interdisciplinaires ont été synchronisés et reconnus comme la photochimie environnementale, l'électrochimie environnementale, la sonochimie environnementale, etc.

Aujourd'hui, la photochimie environnementale est l'un des principaux domaines de la chimie environnementale. En général, les scientifiques divisent la photochimie environnementale en deux branches, l'une est la photochimie environnementale naturelle et l'autre est la photochimie environnementale appliquée [65].

Dans la photochimie environnementale naturelle, les chercheurs étudient les processus photochimiques environnementaux dans différents milieux de l'atmosphère, de l'eau, du biosystème et de la surface du sol. Les principaux domaines d'application de cette branche sont les suivants : *i*) les processus et mécanismes photochimiques dans l'environnement ; *ii*) les effets des activités humaines sur les processus photochimiques et les mécanismes perturbateurs ; *iii*) les résultats des perturbations humaines sur l'environnement, la biosphère et l'humanité.

À partir des années 1970, la photochimie aquatique est devenue le principal objet de recherches sur les processus photochimiques environnementaux [66]. La recherche sur la photocatalyse hétérogène du  $\text{TiO}_2$  a poussé le développement de la photochimie de surface dans les semi-conducteurs ainsi que dans les particules naturelles [67]. Dans le domaine des processus photochimiques aquatiques et de surface, les espèces naturellement photoréactives du fer,  $\text{NO}_2^-$ / $\text{NO}_3^-$  des substances humiques,  $\text{H}_2\text{O}_2$  et des algues ont été largement étudiées. Ces processus photochimiques peuvent avoir des influences importantes sur les comportements environnementaux, le devenir et les effets biologiques des nouveaux polluants et les cycles biogéochimiques du carbone, de l'azote et des métaux lourds comme le mercure [68-70]. Alors que dans la photochimie environnementale appliquée, il y a principalement trois domaines et chacun d'eux a fait l'objet de nombreuses publications au cours des 20 dernières années [65]. Le premier est l'énergie solaire et la conversion chimique de l'énergie, par exemple la cellule sensible aux colorants, le fractionnement de l'eau pour la production d'hydrogène, la conversion du  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  et la synthèse sélective. La seconde est la réhabilitation environnementale principalement liée aux processus d'oxydation avancée (POAs) comme le traitement de l'eau potable, le traitement des eaux usées, la purification de l'air, la désodorisation, la stérilisation et la décomposition des composés organiques. Et le troisième est celui des matériaux photo-fonctionnels, par exemple la super-hydrophilie, l'autonettoyage, les revêtements sanitaires et les matériaux bloquant les UV. Dans le premier et le troisième domaine, les scientifiques ont concentré leurs intérêts de recherche sur les semi-conducteurs et les photocatalyseurs modifiés de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,...etc. Toutefois, dans le domaine de l'assainissement de l'environnement, de nombreux autres systèmes d'oxydation et de réduction

photochimiques autres que le  $\text{TiO}_2$  ont été étudiés. Ils sont notamment connus sous les noms d'UV/ $\text{O}_3$ , UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ , photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ - $\text{H}_2\text{O}_2$ /UV), système Like-photo-Fenton ( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -polycarboxylates) et ainsi de suite. Presque toutes les POAs photochimiques ont été appliquées dans le traitement des eaux usées à l'échelle pilote à plateforme Solaire d'Almeria (PSA), en Espagne. L'objectif de ces applications est d'utiliser l'énergie solaire par différents types de réacteurs pour le traitement des eaux usées.

### I.3.1. La photochimie environnemental du fer

#### I.3.1.1. Le fer

Le fer est le quatrième élément le plus abondant dans la croûte terrestre et, par conséquent, le métal de transition le plus abondant. Il est présent dans les roches, dans les sols, dans le compartiment aquatique (complexe soluble ou bien suspension d'oxydes insolubles) et dans l'atmosphère (nuages). Dans les compartiments aquatiques, sa concentration égale à  $0,2 \text{ nmol.L}^{-1}$  dans les eaux de surface des océans [71], il n'est présent qu'à des concentrations nano-molaires en raison de la faible solubilité de la plupart des espèces de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , qui sont des formes thermodynamiquement stables dans les eaux oxygénées [72].

Le fer dans les eaux naturelles est présent à l'état d'oxydation ferrique  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou ferreux  $\text{Fe}^{\text{II}}$ , qui dépend du pH, des processus oxydatifs et réducteurs ainsi que de la présence d'agents complexants organiques ou inorganiques. La capacité du couple ferrique/ferreux à être réduit ou oxydé est une caractéristique importante pour les processus chimiques et biologiques dans l'environnement aquatique. Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est naturellement présent dans les milieux anaérobies, tandis que le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est le plus stable dans l'eau aérobie. Le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est présent sous forme des complexes solubles tels que :  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$ ,  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^+$ , et, éventuellement, de  $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ , en fonction des conditions physico-chimiques (par exemple, pH et concentrations de Fe) [73]. Cependant, ces aquacomplexes de fer représentent une part mineure du fer total présent dans les eaux naturelles. *Eberle et Palmer (1986)* [74] ont mesuré les concentrations de fer et identifié différentes espèces solubles dans le Rhin (Europe) : sur les  $407 \mu\text{g/L}$  de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  total, seuls  $1,6 \mu\text{g/L}$  de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  étaient réellement dissous (après filtration de la solution avec un filtre de  $0,4 \mu\text{m}$ ) dans le filtrat, 39 % du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  se trouvait sous forme de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ , 28 % sous forme de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$  et 13 % sous forme de  $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^+$ . Le reste n'a pas été identifié, mais il était probablement sous forme des colloïdes solubles du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . La grande

différence entre les espèces de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  réellement dissoutes et la concentration totale de fer peut être attribuée aux oxydes et aux complexes avec la matière organique ou les acides organiques.

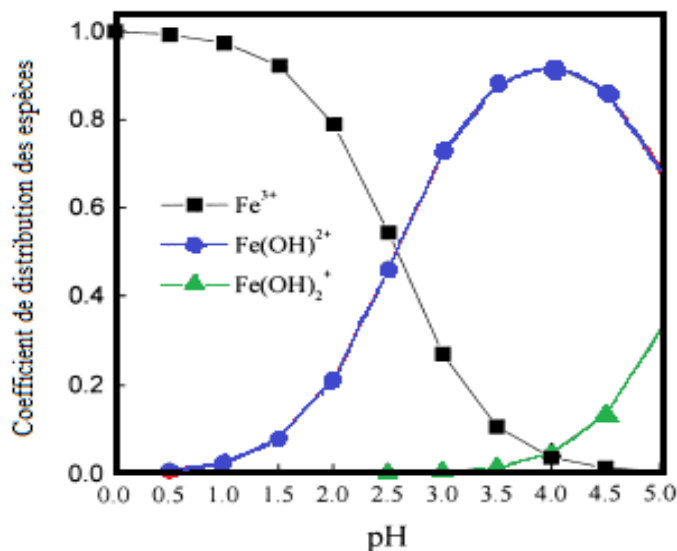
### I.3.1.2. les complexes aqueux du fer

#### A. Les espèces produites par l'hydrolyse du $\text{Fe}^{\text{III}}$ en milieu aqueux

L'hydrolyse des sels du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en solution aqueuse est un processus complexe qui dépend de plusieurs facteurs. *Flynn en 1984* a décrit le processus d'hydrolyse des sels ferriques en solution aqueuse, d'une façon simplifiée, par un mécanisme divisé le processus d'hydrolyse en plusieurs étapes : (i) hydrolyse primaire donnant lieu à des complexes de faible poids moléculaire (mono et dimère) ; (ii) formation et vieillissement des polymères polynucléaires ; (iii) précipitation des oxydes et hydroxydes ferriques. Au cours de ces étapes, environ trois classes différentes d'espèces sont observées, c'est-à-dire les complexes de bas poids moléculaire  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , polymère hydrosoluble  $(\text{Fe}_n(\text{OH})_m(\text{H}_2\text{O})_x)^{(3n-m)+}$ , ou  $\text{Fe}_m\text{O}_n(\text{OH})_x^{(3m-2n-x)+}$ , et les oxydes précipités ( $\text{FeOOH}$ , et  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [75].

- **Influence du pH**

Le pH joue un rôle crucial dans l'équilibre de dissociation des espèces de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et leur distribution dans l'environnement aquatique. *Faust et Hoigné (1990)* [76] ont rapporté que sur la base des constantes d'équilibre disponibles pour les complexes aqueux du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , le  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  est l'espèce monomère dominante dans la gamme du pH entre (2,5-5) dans la pluie, les nuages, le brouillard et probablement dans certaines eaux de surface acides (**Figure I.4**). En outre, les principales espèces de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  présentes dans les gouttelettes d'eau atmosphérique, étudiées par *Parrazols et al. (2006)* [77] et générées à partir du  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sont :  $[\text{Fe}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  et  $[\text{Fe}(\text{SO}_3)(\text{H}_2\text{O})_5]^+$  ; la répartition entre ces complexes est fonction du pH. Et dans l'eau naturelle, dont la valeur du pH est comprise entre 5 et 9, les ions  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et  $\text{Fe}^{\text{II}}$  hydratés sont la forme dominante et stable du fer, alors que lorsque la concentration d'oxygène dissous est suffisamment élevée, le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  hydraté est la seule forme inorganique dans l'eau [78].



**Figure I.4** : Diagramme de distribution des complexes monomères de Fe<sup>III</sup> en fonction du pH [75].

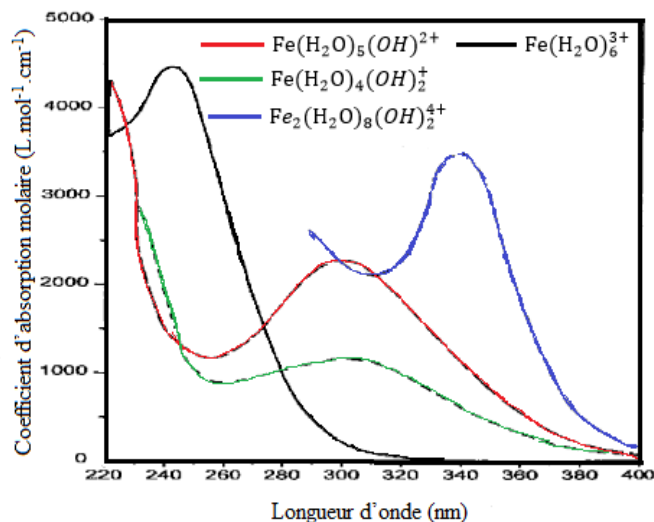
Dans les solutions aqueuses à pH < 5, il existe au moins quatre types de complexes du Fe<sup>III</sup> de formes différentes, dont Fe<sup>3+</sup>, Fe(OH)<sup>2+</sup>, Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup>, et Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup>, la distribution de ces complexes est décrite par les équilibres suivants :



- **Propriétés spectrales**

*La figure I.5* présente les différents spectres d'absorption des complexes de fer de faible masse moléculaire. De fortes différences peuvent être observées entre les différents complexes.





**Figure I.5** : Spectre d'absorption UV-Visible des complexes aqueux de Fe<sup>III</sup> [73].

- Le spectre d'absorption du complexe Fe<sup>III</sup> est caractérisé par un maximum à 240 nm, avec un coefficient d'absorption moléculaire compris entre 3850 et 4500 L<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>. cm<sup>-1</sup> [79-81].
- Le spectre d'absorption du complexe Fe(OH)<sup>2+</sup> présente un maximum à 297 nm, avec un coefficient d'absorption moléculaire autour de 2000 L<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> [76,80-83].
- Le spectre d'absorption du complexe Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> présente également un maximum à 297 nm, mais le coefficient d'absorption molaire n'est pas bien défini ; il est rapporté de manière variable comme étant de 1100 ou 1800 L<sup>-1</sup>.mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup>. Ce complexe ferrique est assez instable et a tendance à précipiter [80].
- Le dimère Fe<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub><sup>4+</sup> a un maximum à 335 nm avec un coefficient d'absorption moléculaire compris entre 3500 et 8300 L<sup>-1</sup> mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> [80-81].
- Les agrégats solubles de Fe<sup>III</sup> donnent une absorption en augmentation continue de 500 à 200 nm, sans maximum notable [82].

### B. Autres complexes inorganiques du fer

En présence de fortes concentrations de sulfates et en milieu acide, les complexes inorganiques suivants peuvent se former : [FeSO<sub>4</sub>]<sup>+</sup>, [FeHSO<sub>4</sub>]<sup>2+</sup>, et [Fe(SO<sub>4</sub>)]<sup>2-</sup>. Avec une forte concentration de chlorures, on peut observer la formation de [FeCl]<sup>2+</sup> et [FeCl<sub>2</sub>]<sup>+</sup>. La présence de phosphates entraîne la formation d'hydrogène de fer et de dihydrogénophosphates et, en fonction de la concentration d'oxygène, des formes ferreuses solubles ou ferriques insolubles sont produites [73].

### I.3.1.3. Les complexes organiques du fer

Dans les conditions typiques d'un milieu aquatique naturel, les oxyhydroxydes et oxyde de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sont souvent peu solubles. La concentration du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  soluble en équilibre avec ces solides est très faible. La dissolution du fer va cependant dépendre du pH du milieu, plus le pH est acide et plus la quantité de fer soluble sera importante, mais également la présence d'agents complexants du fer tel que les acides organiques (polycarboxylates, amino-polycarboxyliques) peuvent fortement augmenter la dissolution du fer dans les milieux aquatiques naturels [84]. La présence de ce type de complexe en milieu aqueux pourra avoir également un rôle non négligeable sur la capacité photo-oxydante du milieu.

Les acides polycarboxylates tels que l'oxalate, le citrate, et le malonate sont des constituants courants des précipitations, du brouillard, des eaux de surface et des solutions du sol. Ils peuvent former des complexes stables avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et améliorer la dissolution du fer dans les eaux naturelles par des processus photochimiques.

Les acides Aminopolycarboxyliques comme l'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) ou l'EDDS (acide éthylènediamin N,N<sub>0</sub>-disuccinique) peuvent se comporter de la même manière que les acides polycarboxyliques. En fait, les acides Aminopolycarboxyliques ont une forte capacité à solubiliser et à inactiver les ions métalliques (et en particulier le fer) par formation de complexes.

Les constantes de stabilité  $k$  ou  $\log\beta$  des complexes métal-ligand organique sont définies et déterminées comme suit :



$$k_n = \frac{[\text{ML}_n]}{[\text{ML}_{n-1}] \cdot [\text{L}]} \quad \text{I.5}$$

Le **tableau I.4** présente les valeurs des constantes de stabilité des complexes de fer (ferrique et ferreux) avec différents acides organiques. Le **tableau I.4** montre clairement que les constantes de stabilité des complexes du fer peuvent varier considérablement et que les acides organiques n'ont pas la même capacité à complexer le fer ferrique ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ) ou ferreux ( $\text{Fe}^{\text{II}}$ ) en solution aqueuse. En outre, on constate que les constantes de stabilité du fer ferrique sont systématiquement plus élevées que celles du fer ferreux.

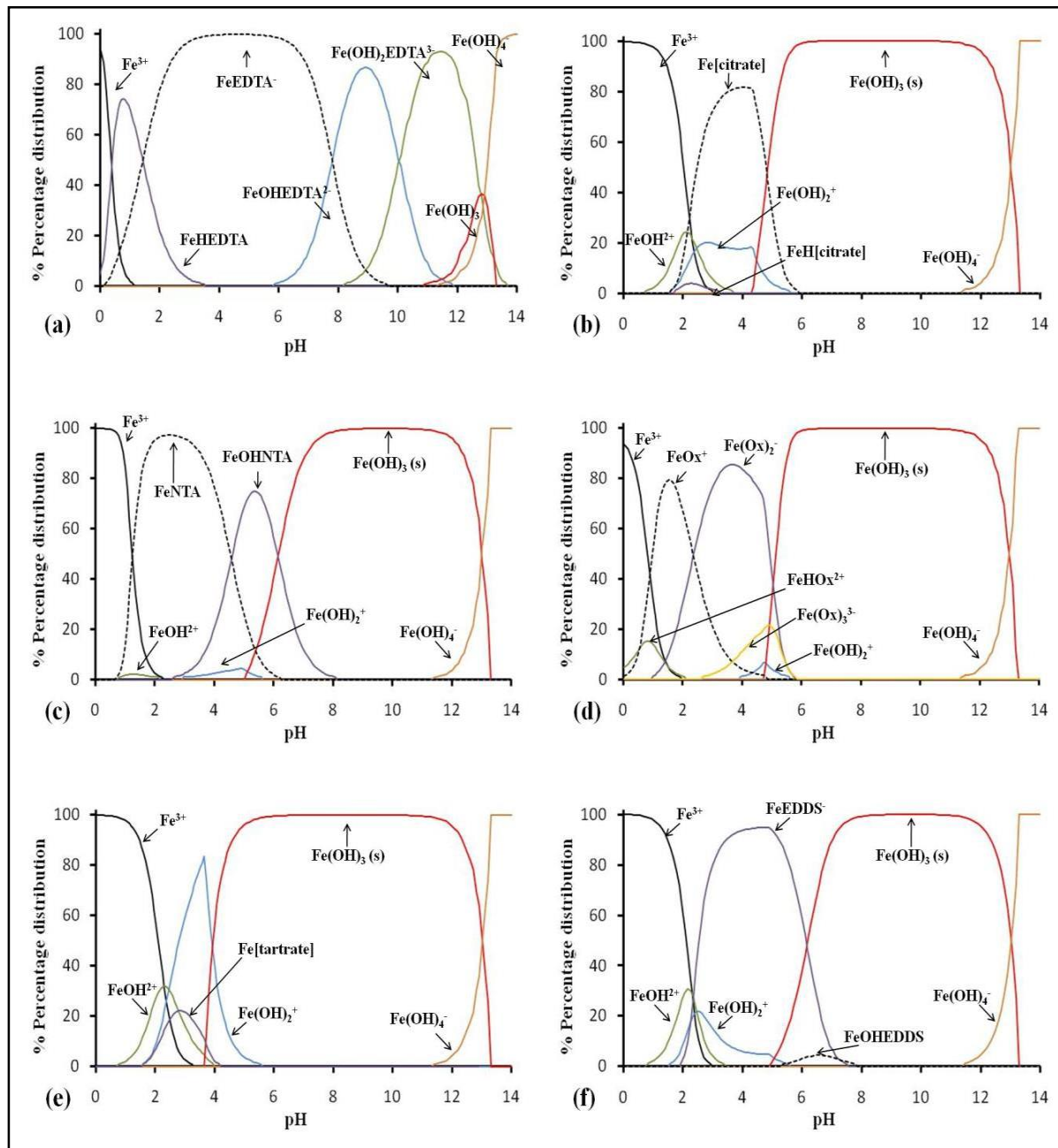
**Tableau I.4** : Les constantes de stabilité des complexes de Fe<sup>II</sup> ou de Fe<sup>III</sup> avec différents acides organiques.

Acide organique	Fe <sup>II</sup>	Fe <sup>III</sup>
EDTA	14,3	25,7
EDDS	-	22,0
HEDTA	-	19,1
Salicylique	6,5	16,3
NTA	8,8	15,9
<b>Aspartique</b>	4,3	13,1
Citrique	3,2	11,8
IDA	5,2	11,3
<b>Glutamique</b>	4,6	11,2
Glycine	4,3	10,2
Oxalique	4,7	10,0
Tartrique	-	9,4
Succinique	-	7,5
<b>Lactique</b>	-	7,5
Glycolique	-	6,4
Formique	-	3,4

- **La spéciation des complexes organiques du Fe<sup>III</sup>**

*L. Clarizia et al (2017)* [85] ont étudié la spéciation des complexes du Fe<sup>III</sup> en présence de différents acides organiques (EDTA, citrique, NTA, oxalique, tartrique, et EDDS), par le logiciel MINEQL<sup>+</sup> en fonction du pH. Ces auteurs montrent que lorsque le Fe<sup>III</sup> est dissous dans une solution aqueuse en présence d'un acide organique, des complexes de Fe<sup>III</sup> solubles sont formés à un pH supérieur à 3,0 (**Figures I.6 (a-f)**). Pour l'EDTA, la formation des complexes solubles (c'est-à-dire Fe<sup>III</sup>-EDTA) permet de passer à des valeurs de pH basique (pH > 8,0) sans précipitation de Fe<sup>III</sup> (**Figure I.6 (a)**). La présence de citrate, NTA, oxalate, et EDDS peut même rendre le Fe<sup>III</sup> disponible jusqu'à un pH presque neutre en formant des complexes stables et solubles, comme indiqué dans *les figures I.6 (b, c, d, et f)*, respectivement.

L'ajout de tartrate à la solution aqueuse ne déplace pas de manière significative la précipitation du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  vers des valeurs de pH plus élevées. De plus, le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -tartrate n'est pas présent à des pH supérieurs à 5,0 (*Figure I.6 (e)*).

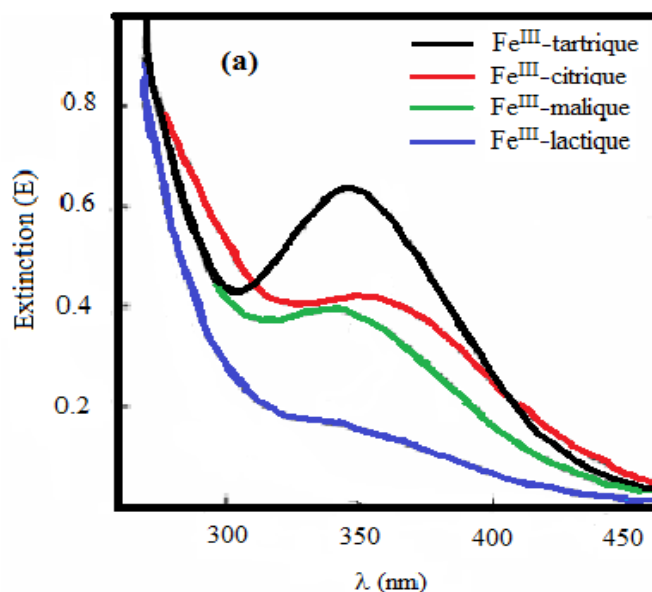


**Figure I.6 :** Diagrammes de spéciation des complexes du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec les acides organiques, calculés par le logiciel MINEQL<sup>+</sup> en fonction du pH. **(a)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDTA, **(b)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Citrate, **(c)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -NTA, **(d)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Oxalate, **(e)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Tartrate, **(f)**  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS [85].

- **Propriétés spectrales des complexes organiques du Fe<sup>III</sup>**

D'une manière générale, chaque complexe organique présente des propriétés spectrales différentes à un pH variable en fonction de la spéciation du complexe. Quelques données sur la relation entre l'absorption de la lumière et le pH des complexes ont été trouvées. La formation d'un complexe ferrique avec un acide polycarboxylique comme l'acide tartrique, citrique, lactique et malique, était caractérisée par un changement spectral, une bande ou un épaulement proche de 350 nm (*Figure I.7 (a)*) [86].

Une comparaison des propriétés d'absorption optiques des systèmes contenant du FeOH<sup>2+</sup>, du Fe<sup>III</sup>-Oxalate, et le complexe Fe<sup>III</sup>-Nitrate, indiquent que les espèces de Fe<sup>III</sup>-oxalate et Fe<sup>III</sup>-citrate peuvent absorber la lumière plus intensément que le FeOH<sup>2+</sup>, avec une extension de l'absorption dans le domaine visible (jusqu'à  $\lambda = 440$  nm) (*Figure I.7 (b)*) [85]. Une augmentation modérée de l'absorption sur le visible s'applique également aux complexes Fe<sup>III</sup>-EDTA (*Figure I.7 (c)*). Ces observations soulignent que la formation des complexes Fe<sup>III</sup> avec les acides organiques permet l'exploitation plus efficace du rayonnement solaire.



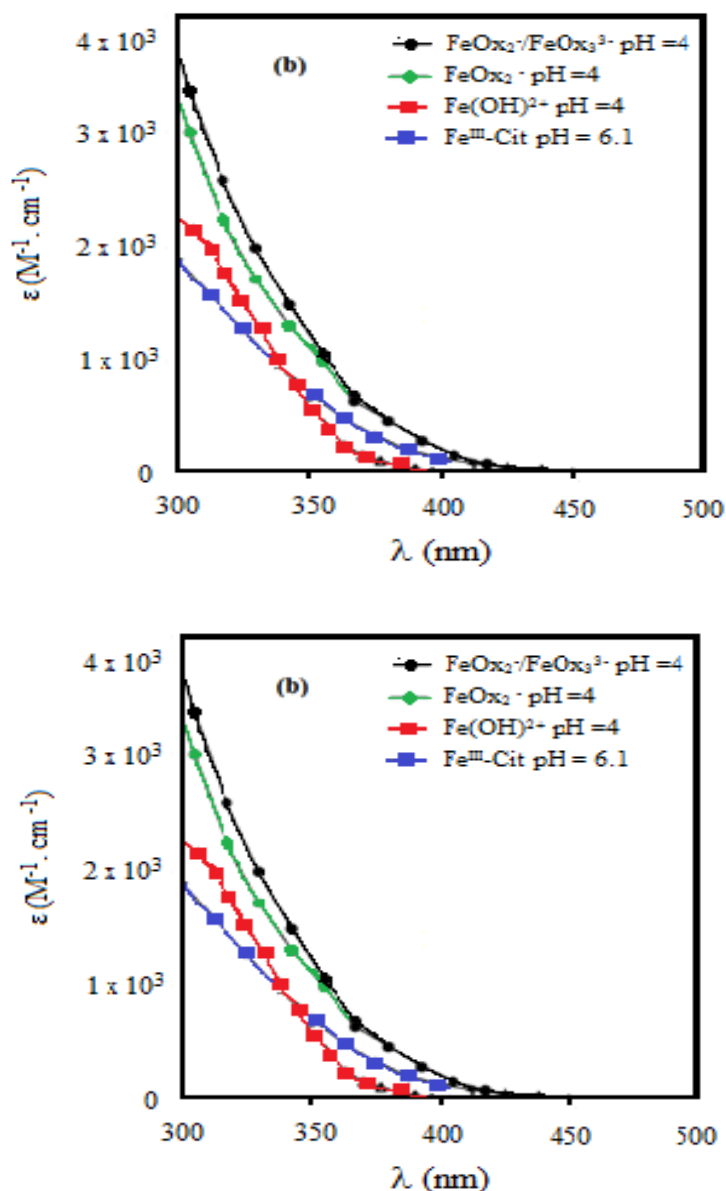


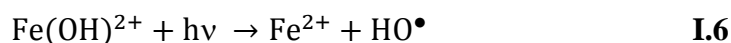
Figure I.7 (a,b,c) : Les spectres UV-Visible de quelques complexes organiques du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [85-86].

### I.3.1.4. Les propriétés photochimiques des complexes de fer

#### I.3.1.4.1. Les propriétés photochimiques des aquacomplexes du $\text{Fe}^{\text{III}}$

La première observation de l'activité photochimique des sels de fer a été rapportée par *Evans et Uri* en 1949 [87]. Ils ont démontré la photo-polymérisation de l'acrylonitrile et du méthyle méthacrylate dans une solution de  $\text{FeCl}_3$ . En 1953, *Bates et Uri* [88] ont indiqué qu'en cas d'irradiation par la lumière UV, l'ion ferrique pouvait oxyder les composés organiques dans les solutions aqueuses acides. En tant qu'agent responsable de cette réaction, est le radical hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) formé par photodissociation du  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  (Equation I.6), et le rendement

quantique des radicaux hydroxyle HO• est déterminé par *H.J. Benkelberg et.al (1995)* [89] égal à 0,075 à 360 nm.



L'efficacité de la formation de HO• dépend fortement de la spéciation du Fe<sup>III</sup> et de la longueur d'onde d'irradiation. Cette efficacité est souvent représentée pour un rendement quantique. Les rendements quantiques de la formation de radicaux hydroxyle sont présentés dans le **tableau I.5** [73]. Le **tableau I.5** montre que les complexes monomères Fe(OH)<sup>2+</sup> et Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> sont les espèces les plus photoactives pour la formation des radicaux hydroxyle. Les autres espèces du Fe<sup>III</sup> forment également un certain radical hydroxyle sous irradiation, mais avec un rendement quantique beaucoup plus faible. Aussi, le même tableau montre également que l'efficacité de la formation des radicaux hydroxyle dépend de la longueur d'onde et que les rendements quantiques diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde. Pour les longueurs d'onde plus courtes, l'énergie des photons est plus élevée, ce qui est en accord avec le fait que la libération des radicaux hydroxyles nécessite une quantité d'énergie supplémentaire à celle nécessaire au transfert d'électrons [73].

**Tableau I.5** : Rendements quantiques de la formation des radicaux hydroxyle (HO•) pour différentes espèces de Fe<sup>III</sup>[73].

Aquacomplexes du Fe <sup>III</sup>	λ (nm)	Φ <sub>HO•</sub>	Références
Fe <sup>3+</sup>	254	0,065	[79]
	< 300	~ 0,05	[90]
Fe(OH) <sup>2+</sup>	280	0,31	[90]
	300	0,19	[90]
	313	0,14	[90]
	360	0,075	[89]
	373	0,065	[90]
Fe(OH) <sub>2</sub> <sup>+</sup>	280	0,30	[91]
	360	0,071	
Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	350	0,007	[79]

Lors de l'irradiation des solutions d'aquacomplexes du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , des processus redox conduisent à la formation de fer à l'état d'oxydation  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Dans **le tableau I.6**, les rendements quantiques de la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  sont présentés pour différentes longueurs d'onde d'irradiation et différentes compositions chimiques des solutions. Le pourcentage de complexes monomères est un autre paramètre à prendre en considération. Il est défini comme le rapport de la concentration des complexes de monomères à la concentration totale de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Le **tableau I.6** confirme également que l'efficacité du processus de formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dépend fortement à la fois de la spéciation du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et de la longueur d'onde d'irradiation.

**Tableau I.6** : Rendements quantiques de la formation de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  pour différents pourcentage des solutions de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

Solution du $\text{Fe}^{\text{III}}$	$\lambda$ (nm)	$\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$	Références
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,010	[89]
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , Présence des piègeur des $\text{HO}^\bullet$	313	0,140	[76]
	360	0,017	
$[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ , 92 % $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,080	[92]
	360	0,055	
$[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,1 \text{ mM}$ , 10% $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	313	0,020	[92]
	365	0,008	

#### I.3.1.4.2. Les propriétés photochimiques des complexes organiques du $\text{Fe}^{\text{III}}$

La présence d'acide organique (polycarboxylique ou aminopolycarboxylique), tels que l'oxalate, citrate, EDDS, aspartate, lactate, ou le malonate, a un effet significatif sur la spéciation du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  et par conséquent sur sa photoactivité. En effet, le complexe formé entre le ligand organique et le fer a une absorption qui s'étend jusqu'au visible, ce qui peut rendre leur utilisation possible dans la photocatalyse en présence de la lumière solaire [93]. Il a été rapporté que l'irradiation lumineuse des complexes du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -polycarboxylates ou du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -aminopolycarboxylates subit une photoxydoréduction par un mécanisme de transfert de charge entre le ligand et le métal. L'absorption de la lumière par ces complexes va donc conduire à la formation d'espèces radicalaires qui vont être capables d'attaquer d'autres composés chimiques présents dans le milieu.

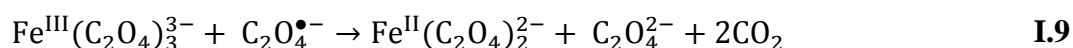
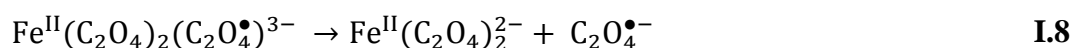
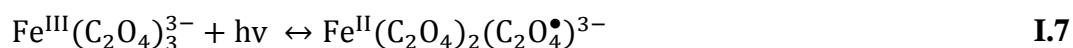


### A. Les complexes du fer avec les acides polycarboxyliques

Les polycarboxylates sont des constituants courants des précipitations, du brouillard et des eaux de surface. En général, les polycarboxylates forment des complexes très forts avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , ces complexes sous irradiation subissent rapidement des réactions photochimiques. La photolyse des complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -polycarboxylates représente une source importante du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans les eaux atmosphériques et surface, et pourrait facilement expliquer une grande partie de la formation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans les eaux naturelles [78]. L'efficacité du processus de photoxydoréduction de ces complexes dépend des rendements quantiques de la formation de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [94]. Les rendements quantiques pour la photoproduction du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  varient en fonction de la nature du ligand carboxylate et de la valeur du pH [95]. En effet, les complexes avec des ligands ayant un rapport oxygène/carbone plus élevé a tendance à présenter une meilleure capacité de photoréduction. En outre, les ligands contenant des groupes fonctionnels OH, céto ou diol en position  $\alpha$ -présentent des rendements quantiques plus élevés que les carboxylates non substitués [96].

- **Complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -oxalate ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ox)**

La photochimie du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -oxalate est à la base du célèbre actinomètre au ferrioxalate. L'utilisation du ferrioxalate de potassium ( $\text{K}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ) comme actinomètre chimique a été proposée pour la première fois par **Parker (1953)** [97]. La photolyse des complexes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ox comme le  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  se produirait comme suit [98]:



La première étape est la formation d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}$  avec un ligand radical oxalate. Le radical oxalate peut subir une réduction intramoléculaire pour redevenir de l'oxalate ou être libéré dans la solution. Le  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  est consommé par réaction avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$  ou l' $\text{O}_2$  [99].

Les détails du processus ci-dessus ont été quelque peu approfondis par des études ultérieures de photolyse par flash laser [100-104]. Cependant, dans tous les mécanismes qui ont été discutés, le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ox est réduit par un processus photochimique intramoléculaire, générant un radical non lié (soit  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  soit  $\text{CO}_2^{\bullet-}$ ). Si un radical  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  est produit, il se décompose rapidement pour former du  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  (**Réaction I.11**) [105].



Comme indiqué ci-dessus, le radical  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  ou  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  réduit un second complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ox}$ , ou peut réagir avec  $\text{O}_2$  (**Réaction I.12 et réaction I.13**) [106-107].



Les radicaux  $\text{O}_2^{\bullet-}$  (ou  $\text{HO}_2^{\bullet}$ , à un pH < 4,8) qui sont produit participèrent à d'autres réactions, notamment la génération de  $\text{H}_2\text{O}_2$  par disproportionnement (**Réaction I.14**).



Les radicaux  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  peuvent les deux êtres protonés (**Réactions I.15-I.16**) :

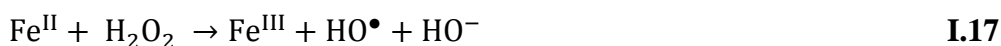


Le  $\text{pK}_a$  du  $\text{HCO}_2^{\bullet}$  serait de 1,4 [108]. Le  $\text{pK}_a$  de  $\text{HC}_2\text{O}_4^{\bullet}$  n'est pas connu mais a été estimé par **Rowan et al. (1974)** [109] comme se situant quelque part entre le  $\text{pK}_a$  de  $\text{HC}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  (4,1) et le  $\text{pK}_a$  du radical  $\text{HCO}_2^{\bullet}$  (1,4). Les radicaux protonés peuvent avoir des réactivités différentes de celles des radicaux déprotonés correspondants. Ces radicaux pourraient subir des réactions radicalaires, mais ces réactions ne sont susceptibles d'être significatives qu'à une intensité lumineuse élevée, lorsque des concentrations relativement élevées de radicaux sont générées.

Plusieurs auteurs ont étudié l'effet de divers paramètres sur le rendement quantique de la production de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ ) à partir des complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Ox}$  en l'absence d'oxygène. **Parker (1953)** [97] et **Hatchard et Parker (1959)** [100] ont constaté que la concentration en ferrioxalate, le pH, l'intensité lumineuse et la température n' affectaient pas de manière significative sur le rendement  $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$  à 366 nm. **Abrahamson et al. (1994)** [95] ont cependant constaté que la valeur du  $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$  à 366 nm était réduite environ de la moitié lorsque le pH passait de 2,7 à 4,0 ou lorsqu'un excès important d'oxalate était ajouté. La longueur d'onde, le pH de la solution et la présence d'un excès d'oxalate ont un effet important sur le rendement  $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ .

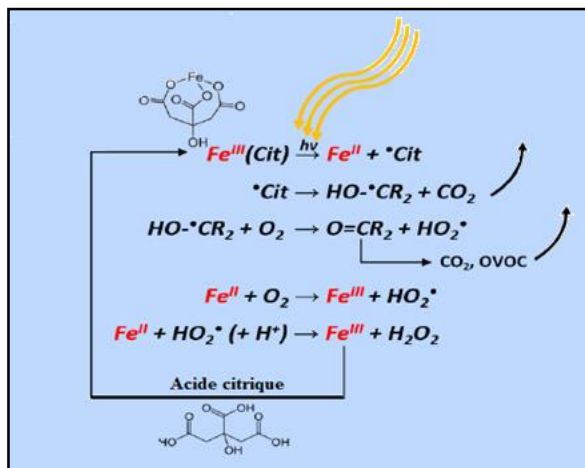
Dans les solutions acides, l'oxygénation a peu d'effet sur la photoproduction du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  à partir du ferrioxalate [110]. Dans les solutions neutres, cependant, la présence d'oxygène réduit  $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$ , surtout en présence d'un excès d'oxalate. L'oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par l' $\text{O}_2$  est rapide dans les solutions neutres et dans la présence d'un excès d'oxalate dans ces conditions  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  et

$\text{O}_2$  réagit beaucoup plus rapidement avec le  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2^{2-}$  qu'avec le  $\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)$  ou  $\text{Fe}^{\text{II}}$  [111]. La présence d' $\text{O}_2$  augmente également le rendement quantique de dégradation l'oxalate, et donc la réduction de  $\Phi_{\text{Fe}^{\text{II}}}$  ne peut pas être causée seulement par la ré-oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par l' $\text{O}_2$ . L'oxygène peut également réduire la photoproduction de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en réagissant avec les radicaux  $\text{C}_2\text{O}_4^{\bullet-}$  et  $\text{CO}_2^{\bullet-}$  ce qui entraîne la production de superoxyde qui est disproportionnée par rapport au peroxyde d'hydrogène. Le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  et l' $\text{H}_2\text{O}_2$  produits peuvent réagir par la réaction dite de Fenton pour produire des radicaux hydroxyle (**Réaction I.17**).



- **Complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit)**

Le complexe du fer avec l'acide citrique ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOCCH}_2)_2\text{C}(\text{OH})(\text{COO})]$ ), en bref  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit, subit des réactions LMCT de la même manière que d'innombrables autres composés de carboxylate du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  [112-113]. Son schéma de réaction photochimique est bien établi, tant en solution qu'à l'état solide. Comme le décrit schématiquement la **figure I.8**, le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit absorbe la lumière jusqu'à 500 nm, induisant une LMCT, suivie d'une décarboxylation immédiate du groupe carboxyle central, puisque le groupe hydroxyle adjacent à un groupe carboxyle facilite la décarboxylation [113].



**Figure I.8** : Cycle photocatalytique du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit dans une solution aqueuse [114].

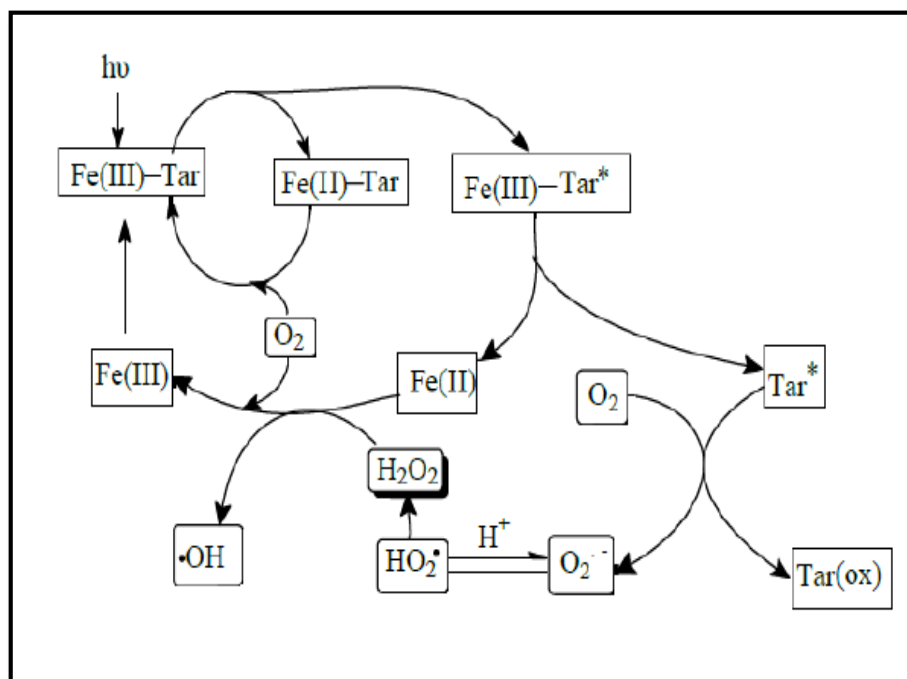
En présence d' $\text{O}_2$ , des oxydants tels que  $\text{HO}_2^{\bullet}$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  seront produits, ce qui peut oxyder le  $\text{Fe}^{\text{II}}$  en  $\text{Fe}^{\text{III}}$  via des réactions de Fenton avec production d'oxydants supplémentaires. Les réactions chimiques et les constantes de vitesse correspondantes dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit sont récapitulées dans le **tableau I.7** [114].

**Tableau I.7** : Les réactions chimiques et les constantes de vitesse dans le système à Fe<sup>III</sup>-Cit.

Réactions	$K_{eq} / k_r$	Réf.
$H_2O \leftrightarrow OH^- + H^+$	$1 \times 10^{-14} M$	[115]
$H_3Cit \leftrightarrow H_1Cit^- + H^+$	$7,5 \times 10^{-4} M$	[115]
$H_2Cit^- \leftrightarrow HCit^{2-} + H^+$	$1,7 \times 10^{-5} M$	[115]
$HCit^{2-} \leftrightarrow Cit^{3-} + H^+$	$4,0 \times 10^{-7} M$	[115]
$Fe^{3+} + Cit^{3-} \leftrightarrow Fe^{III}Cit$	$1,58 \times 10^{13} M^{-1}$	[114]
$Fe^{3+} + Cit^{3-} + H_2O \leftrightarrow Fe(Cit)(OH)^- + H^+$	$8,35 \times 10^7 M^{-1}$	[114]
$Fe^{3+} + HCit^{2-} \leftrightarrow Fe^{III}(Cit)^+$	$2,51 \times 10^7 M^{-1}$	[114]
$Fe^{2+} + HCit^{2-} \leftrightarrow Fe^{II}(HCit)$	$1,93 \times 10^{10} M^{-1}$	[114]
$Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Fe^{III}(OH)^{2+} + H^+$	$4,57 \times 10^{-3} M$	[115]
$O_2^- + H^+ \leftrightarrow HO_2$	$6,3 \times 10^4 M^{-1}$	[116]
$Fe^{2+} + O = C(CH_2COO)_2^{2-} \leftrightarrow Fe^{II}[O = C(CH_2COO)_2]$	$2 \times 10^3 M^{-1}$	[114]
$2H^+ + OH - C(CH_2COO)_2^{2-} \leftrightarrow OH - C(CH_2COOH)_2$	$1,5 \times 10^6 M^{-2}$	[114]
$2H^+ + O = C(CH_2COO)_2^{2-} \leftrightarrow O = C(CH_2COOH)_2$	$1,5 \times 10^6 M^{-2}$	[114]
$Fe^{III}(Cit) + hv \rightarrow Fe^{2+} + Cit\cdot$	$3,0 \times 10^{-18}$	
	(375 nm) ou	[117]
$Fe^{III}(Cit)(OH)^- + hv$	$2,3 \times 10^{-19}$	
$\rightarrow Fe^{2+} + OH - [C(CH_2COO)_2^{2-}] \cdot + HO^- + CO_2$	(473 nm) $cm^2$	
$OH - [C(CH_2COO)_2^{2-}] \cdot + O_2 \rightarrow O$	$1 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	[118]
$= C(CH_2(COO)_2^{2-} + O_2^- + H^+$		
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$		
$Fe^{2+} + O_2^- (+2H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1 \times 10^7 M^{-1} s^{-1}$	[119]
$Fe^{2+} + HO_2 (+H^+) \rightarrow Fe^{3+} + H_2O_2$	$1,2 \times 10^6 M^{-1} s^{-1}$	[119]
$Fe^{2+} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{3+} + HO\cdot + HO^-$	$76 M^{-1} s^{-1}$	[120]
$Fe^{2+} + HO\cdot \rightarrow Fe^{III}(OH)^{2+}$	$4,3 \times 10^8 M^{-1} s^{-1}$	[121]
$Fe^{II}(HCit) + O_2 \rightarrow Fe^{III}(Cit) + HO_2$	$0,05 M^{-1} s^{-1}$	[114]

- **Complexe Fe<sup>III</sup>-Tartrate (Fe<sup>III</sup>-Tar)**

*L. Wang et al (2008)* [122] ont proposé le mécanisme réactionnel de la photolyse directe du complexe Fe<sup>III</sup>-Tar (**Figure I.9**). L'absorption de la lumière par ce complexe, produit à un état électronique excité dans lequel le ligand (Tar) et le métal (Fe<sup>III</sup>) sont respectivement oxydés et réduits. La présence de l'O<sub>2</sub> conduit à la formation d'O<sub>2</sub><sup>•-</sup> qui va contribuer à la production des radicaux HO<sup>•</sup> via les réactions de Fenton et/ou photo-Fenton.



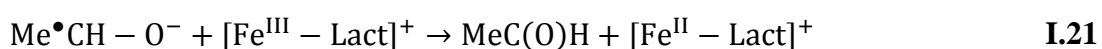
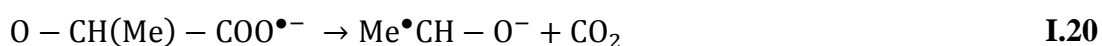
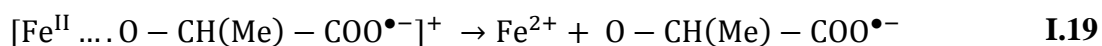
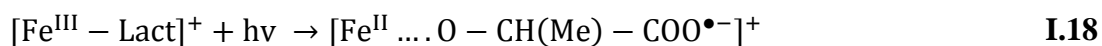
**Figure I.9** : Mécanisme réactionnel de la photolyse directe de Fe<sup>III</sup>-tartrate [122].

- **Complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate (Fe<sup>III</sup>-Lact)**

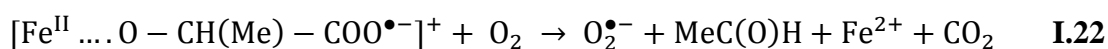
*E. Mentasti et.al (1979)* ont étudié la complexation du Fe<sup>III</sup> avec l'acide lactique et indiqué que le complexe Fe<sup>III</sup>-lactate avait le rapport 1:1 . Cependant, au cours de l'étude de la cinétique de photo-réaction de l'iode avec les sels de certains acides hydroxy-carboxyliques sensibilisés par le Fe<sup>III</sup>, il a été constaté que le complexe Fe<sup>III</sup>-acide lactique formé dans l'intervalle de pH = [3,0 - 5,0] avait la stœchiométrie (Fe<sup>III</sup> : Acide lactique) 1 : 2 [123].

*P. Pozdnyako et.al (2013)* [123] ont étudié la photolyse stationnaire du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate par flash laser nanoseconde (355 nm, 6 ns), La photolyse stationnaire dans les solutions désoxygénées et saturées en air de [Fe<sup>III</sup>-Lact]<sup>+</sup> s'accompagne d'une disparition progressive de l'absorption du complexe initial. Aucune nouvelle bande d'absorption n'apparaît en raison du faible coefficient d'extinction molaire du produit final de la photolyse (le complexe

aqueux du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  ( $\lambda_{\text{max}} = 239 \text{ nm}$ ,  $\epsilon_{239} = 20 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ). La photolyse des solutions désoxygénées de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Lact}]^+$  se déroule plus rapidement. Le principal processus photochimique pour les complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec les acides carboxyliques est le transfert des électrons dans la sphère interne. La formation d'un complexe  $\text{Fe}^{\text{II}}$  par transfert d'électrons peut être suivie de différents processus (*Réactions I.18-I.21*).



Les rendements quantiques de la photolyse de  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Lact}]^+$  dans les solutions désoxygénées et saturées en air sont de 0,4 et 0,22, respectivement. Dans les systèmes saturés en air, le rendement quantique de la photolyse du complexe est réduit de près de moitié. Ceci est très probablement dû aux réactions du complexe radical  $[\text{Fe}^{\text{II}}\dots\text{O}-\text{CH}(\text{Me})-\text{COO}^{\bullet-}]^+$  avec l'oxygène (*Réaction I.22*).

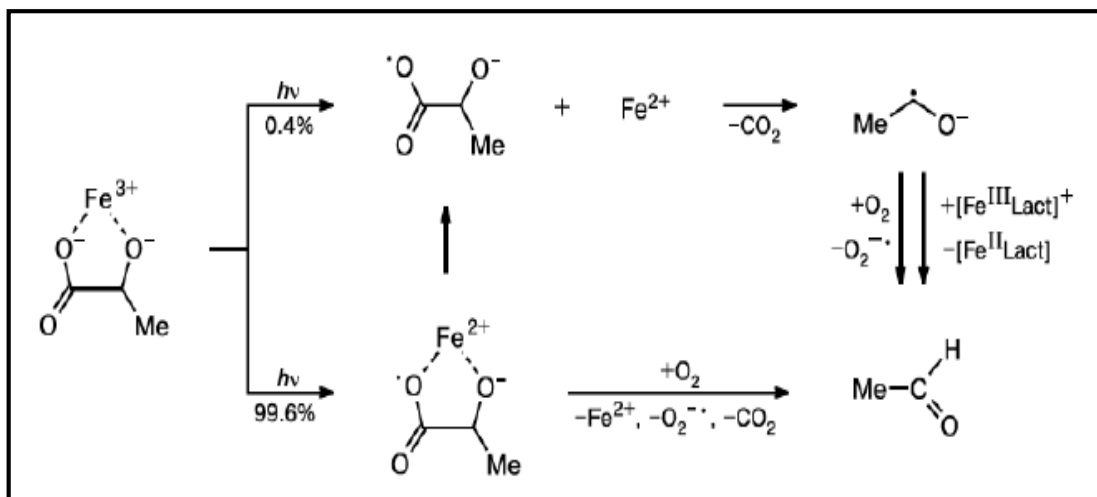


De plus, l'anion du radical superoxyde étant en équilibre avec le radical  $\text{HO}_2^{\bullet}$  (*Réaction I.23*) peut réagir avec des complexes de fer quel que soit l'état d'oxydation du métal (*Réactions I.24-I.25*).



Les *réactions I.24 et I.25* peuvent également affecter le rendement quantique apparent de la photolyse du complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Lact}]^+$  en présence d'oxygène dissous.

Le temps caractéristique de ré-oxydation du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  est beaucoup plus long que 1 ms. En conséquence, aucun changement de la concentration des complexes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  n'est observé dans les expériences de photolyse par flash laser [123]. La photolyse du complexe  $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{Lact}]^+$  dans des solutions aqueuses est représentée sur la *figure I.10*.



**Figure I.10** : Mécanisme réactionnel de la photolyse stationnaire du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lactate par flash laser [123].

### B. Les complexes du fer avec les acides amino-polycarboxyliques

Les acides amino-polycarboxyliques représentent une classe des substances organiques qui contiennent plus d'un groupe carboxylate ( $-\text{COOH}$ ), qui agissent comme des liaisons avec un ou plusieurs atomes d'azote, comme l'acide éthylènediaminetétraacétique (EDTA) et l'acide nitrilotriacétique (NTA), l'acide iminodiacétique (IDA), l'acide aspartique (Asp), et l'acide glutamique (Glu)...

- **Complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Ethylènediamin- $N,N'$ -disuccinate ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS)**

L'acide éthylènediamin- $N,N'$ -disuccinate (EDDS) est un isomère structural de l'EDTA qui a deux centres chiraux, et existe sous la forme de trois stéréo-isomères, à savoir [S,S]-EDDS, [R,R]-EDDS et [R,S/S,R]-EDDS. Le [S,S]-EDDS est facilement biodégradable, tandis que les stéréo-isomères [R,S/S,R] et [R,R] sont moins biodégradables [124]. L'EDDS peut former un complexe stable avec  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dont la constante de stabilité  $\log\beta$  est de 22,0 [125]. Sous irradiation, le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS a été facilement photolysé et les rendements quantiques de la formation des radicaux hydroxyle ( $\text{HO}^\bullet$ ) ont été évalués dans différentes conditions expérimentales par *Jing Li et al (2010)*[126] qui ont montré que contrairement à d'autres complexes de fer, le rendement quantique de la formation de radicaux  $\text{HO}^\bullet$  était plus élevé à des pH plus élevés, allant de 3,0 à 9,0 (**Tableau I.8**). Ce résultat démontre que le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS est photochimiquement efficace dans des conditions de pH neutre.

**Tableau I.8** : Rendements quantiques de formation de radicaux HO<sup>•</sup> [126].

pH	3,00	4,00	5,10	6,00	7,00	8,00	9,00
$\Phi_{OH}$	0,0025	0,0091	0,019	0,025	0,034	0,051	0,069

*S. Jaber et.al (2020)* [127] ont étudié le mécanisme de la dégradation photochimique du complexe Fe<sup>III</sup>-EDDS et identifier les sous-produits de la photodégradation par CLUP-SMHR (Chromatographie Liquide à Ultra Performance - Masse à Haute Résolution Spectrométrie) (*Tableau I.9*). Le mécanisme proposé est présenté sur la *figure I.11*.

**Tableau I.9** : Les sous-produits de la photodégradation du complexe Fe<sup>III</sup>-EDDS.

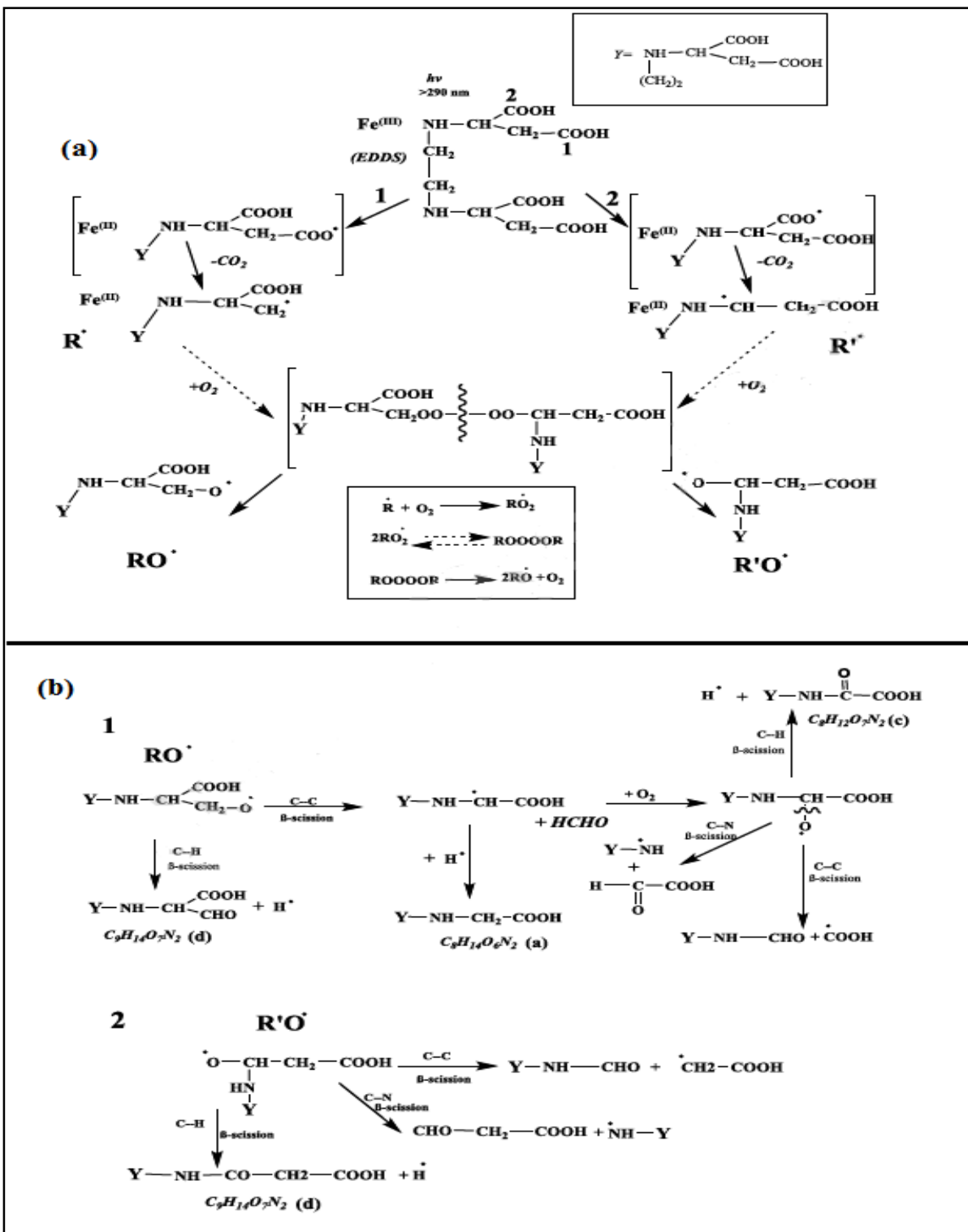
Produits	Formule moléculaire	Masse exacte	t <sub>r</sub> (min)	Mode d'ionisation	
Fe-EDDS	FeC <sub>10</sub> H <sub>13</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	345,00209	0,64	M+H	346,0086
EDDS	C <sub>10</sub> H <sub>16</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	292,09067	0,60	M+H	293,0959
(d)	C <sub>9</sub> H <sub>14</sub> O <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	262,0801	0,63	M-H	261,0726
(c)	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> O <sub>7</sub> N <sub>2</sub>	248,06445	0,65	M+H	249,071
(a)	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	234,08519	0,61	M-H	233,0307
(k)	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub> O <sub>6</sub> N <sub>2</sub>	174,06406	0,59	M+H	175,0307
(g)	C <sub>5</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	146,06914	0,61	M+H	174,076
(f)	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	116,05858	0,8	M+H	117,0659

L'étape primaire, après l'absorption d'un photon par le complexe Fe<sup>III</sup>-EDDS, implique un processus redox entre le Fe<sup>III</sup> et un groupe carboxylate (processus de transfert de charge ligand-métal), donnant le Fe<sup>II</sup> et deux radicaux carboxylates différents ( $\cdot\text{HC-COO}^\bullet$ ) et ( $\cdot\text{HC-CH}_2\text{-COO}^\bullet$ ). Ces deux radicaux subissent une décarboxylation très rapide donnant naissance à deux radicaux centrés sur un atome de carbone, un radical primaire ( $\cdot\text{HC-CH}_2^\bullet = \text{R}^\bullet$ ) et un radical secondaire ( $\cdot\text{HC}^\bullet = \text{R}'^\bullet$ ) et ces radicaux réagissent avec l'oxygène pour former des radicaux proxys ROO<sup>•</sup>. A partir de ces radicaux proxys, les réactions mono et biomoléculaires sont décrites en détail. L'hypothèse, selon laquelle la réaction biomoléculaire est favorisée en solution aqueuse pour les radicaux proxys primaires et secondaires conduisant à la formation d'un composé intermédiaire appelé tétroxyde, est



fortement conformé [128]. La décomposition de cet intermédiaire instable pour donner de l'oxygène moléculaire et deux radicaux alcoxy est une réaction bien connue. La première partie du mécanisme est détaillée dans la *figure I.11 (a)*. Les deux radicaux alcoxy RO• et R'O• du radical primaire et du radical secondaire générés respectivement de la manière 1 et 2 peuvent subir des scissions β-scissions [129]. À partir du radical RO (Figure I.11 (b)), la β-scission de la liaison C-H donne lieu à la formation d'un composé ayant une fonction aldéhyde correspondant à la formule moléculaire du produit (d) identifié par analyse SM et d'un radical H•. La scission de la liaison C-C du radical RO• (Figure I.11 (b), voie 1) conduit à la formation d'un nouveau radical secondaire.

La recombinaison de ce radical avec le radical H• correspond à la formation du produit identifié (a). Ce nouveau radical secondaire peut également réagir avec l'oxygène pour donner un nouveau radical proxy, et avec la séquence de réactions que dans le schéma 1, un nouveau radical alcoxy. Enfin, β-scissions des liaisons C-C de ce radical alcoxy donne lieu à la formation d'un composé à fonction aldéhyde et de deux composés à fonction carboxylique acide. Un de ces deux composés a une formule moléculaire du produit (c) identifié par analyse SMHR. A partir du radical R'O•, la scission de la liaison C-H sur β conduit à la formation d'un produit avec une fonction amide correspondant à la masse m/z et à la formule moléculaire du produit (d) comme dans la voie 1 du radical A. Cependant, la formule chimique n'est pas la même, il s'agit d'un régio-isomère. Les deux autres β-scissions des liaisons C-N et C-C du radical R'O• conduisent à deux produits ayant une fonction aldéhyde mais non identifiés lors de l'analyse SM. Les autres sous-produits détectés, avec une intensité moindre par l'analyse SMHR, ne peuvent pas être expliqués avec la première partie du mécanisme. Les formules moléculaires des produits f, g et k peuvent être trouvées à partir de la dégradation photochimique du produit Y-NH-CHO formé à partir à la fois les radicaux primaires et secondaires, c'est-à-dire les voies 1 et 2 (Figure I.11 (b)). La même réactivité avec les deux radicaux (primaire et secondaire) peut être proposée sur les deux fonctions encore présentes dans le composé Y-NH-CH.



**Figure I.11 :** (a) Première partie du mécanisme de la photodégradation du complexe Fe(III)-EDDS. (b) Mécanisme des radicaux alcoxy (RO• et R'O•) formés par les voies 1 et 2 [130].

- **Complexe Fe<sup>III</sup>-nitrilotriacétate (Fe<sup>III</sup>-NTA)**

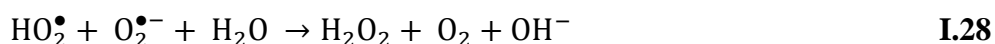
L'acide nitrilotriacétique (NTA) est un acide aminotricarboxylique, Le NTA peut séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles ; il s'agit d'un agent chélatant important qui trouve de nombreuses applications industrielles. L'acide NTA forme un complexe stable avec Fe<sup>III</sup> dont la constante de stabilité est de 15,85 [131].

L'irradiation de ce complexe peut favoriser la réduction du Fe<sup>III</sup>-NTA en Fe<sup>II</sup>-NTA, car le complexe Fe<sup>III</sup>-NTA absorbe significativement la lumière jusqu'à 400 nm [132-133]. En outre, le Fe<sup>III</sup>-NTA subit une photodégradation rapide [134]. Deux mécanismes ont été proposés pour la photolyse du Fe<sup>III</sup>-NTA.

Le premier mécanisme est un processus photo-réducteur intramoléculaire entre le Fe<sup>III</sup> et le groupe carboxylate à grande longueur d'onde (365 nm par exemple), qui donne R'CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub><sup>•</sup>, comme indiqué dans *l'équation I.26* [135].



L'aldimine est formée à partir de la transformation instable R'CH<sub>2</sub><sup>•</sup> par perte de H<sup>•</sup>, et réagit avec une molécule d'eau pour former de l'acide iminodiacétique (IDA) et du formaldéhyde. H<sup>•</sup> réagit très rapidement avec O<sub>2</sub> pour former HO<sub>2</sub><sup>•</sup> avec une constante de vitesse de 2,1.10<sup>10</sup> M<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>[136]. Fe<sup>II</sup> réagit également avec O<sub>2</sub> pour former Fe<sup>III</sup> et O<sub>2</sub><sup>•-</sup>. L'O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et son radical conjugué HO<sub>2</sub><sup>•</sup> génère du peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) selon les *équations I.28 et I.29* [116]. Le radical hydroxyle (HO<sup>•</sup>) est alors généré par la réaction du Fe<sup>II</sup>-NTA et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

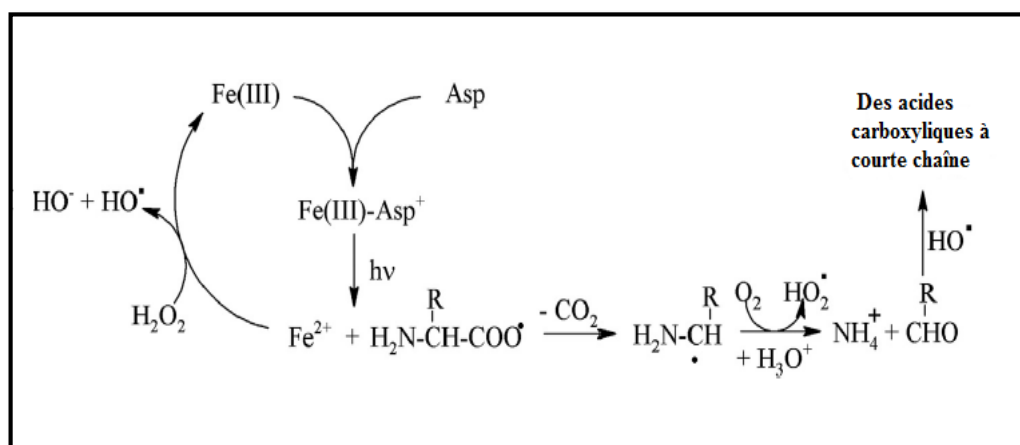


Le second mécanisme proposé suppose que la liaison O-Fe<sup>III</sup> peut être activée lors d'une excitation à 254 nm [137]. Il implique la génération directe des radicaux hydroxyle (HO<sup>•</sup>) par un transfert de charge entre le Fe<sup>III</sup> et le ligand HO, comme indiqué dans *l'équation I.30*. Ce mécanisme est similaire à celui de la photolyse du Fe(OH)<sup>2+</sup> [138].



- Complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Aspartate ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp)

**D. Perrin (1959)** [139] a rapporté qu'en présence d'ions ferriques ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ ), l'acide aspartique (Asp) peut former un complexe stable avec une stœchiométrie de 1: 1 et une constante de stabilité  $\log \beta$  égale à 11,4. **Vukosav et al. (2014)** [140] ont étudié la spéciation du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp par la voltamétrie à onde carrée. Les auteurs ont mis en évidence la spéciation de différents complexes  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -aspartate en fonction du pH de la solution avec une constante de stabilité élevée :  $\text{FeAsp}^+$  ( $\log k = 13,16 \pm 0,01$ ),  $\text{FeAspOH}$  ( $\log k = 20,76 \pm 0,02$ ),  $\text{FeAsp(OH)}^{2-}$  ( $\log k = 27,77 \pm 0,12$ ) et  $\text{Fe(Asp)}^{2-}$  ( $\log k = 17,62 \pm 0,10$ ). **A. Marion et al. (2018)** [141] ont étudié la photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp dans les gouttelettes d'eau atmosphérique sous irradiation monochromatique (à 313 et 365 nm) et polychromatique (290-450 nm). La photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ - $\text{Asp}^+$  conduit à la formation d'ammoniac en tant que produit principal et des acides carboxyliques (comme l'acide oxalique, malonique et formique) à chaîne courte, le mécanisme proposé est représenté dans **la figure I.12**.



**Figure I.12** : Mécanisme de la photolyse du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp<sup>+</sup> et formation des principaux produits [141].

En outre, les auteurs ont comparé les rendements quantiques de photoproduction du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  lors de la photolyse du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp<sup>+</sup> à différentes longueurs d'onde avec ceux trouvés dans le cas du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -mono-oxalate ( $\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^+$ ),  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -di-oxalate ( $\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$ ) et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -aquacomplexes. Comme le montre le **tableau I.10**, le rendement quantique du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formé à partir du complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp<sup>+</sup> est environ 5 fois inférieur à la valeur mesurée pour le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -mono-oxalate dans les mêmes conditions d'irradiation.

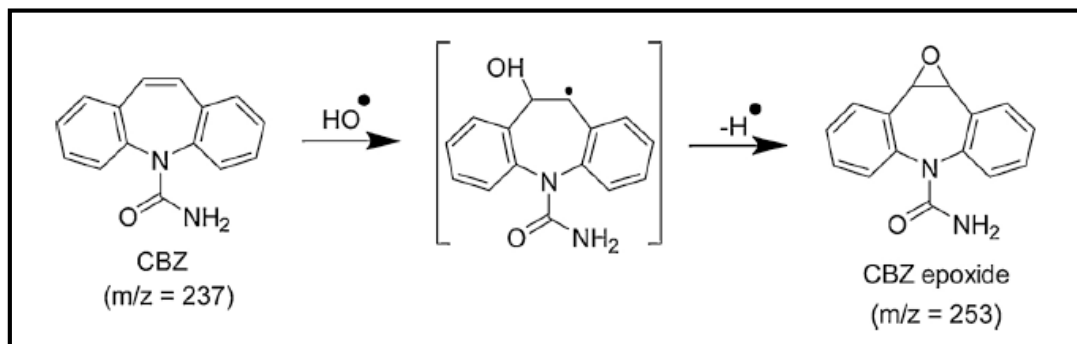
**Tableau I.10** : Rendements quantiques du  $\text{Fe}^{\text{II}}$  formé lors de la photolyse du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp,  $(\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^+)$ ,  $(\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-})$  et  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  sous irradiation monochromatique et polychromatique.

Complexe	$\Phi_{(\text{Fe}^{\text{II}})}$ à 313 nm	$\Phi_{(\text{Fe}^{\text{II}})}$ à 365 nm	$\Phi_{(\text{Fe}^{\text{II}})}$ à (300-450 nm)
$\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}^+$	$0,25 \pm 0,04$	$0,11 \pm 0,04$	$0,31 \pm 0,06$
$\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^+$	-	-	$1,6 \pm 0,2$
$\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{C}_2\text{O}_4)^{2-}$	0,10	0,085	-
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	-	-	-

### I.3.1.5. Photodégradation des produits pharmaceutiques par les complexes organiques de $\text{Fe}^{\text{III}}$

Nous présentons dans cette partie quelque étude menée sur la photodégradation des produits pharmaceutiques par les complexes organiques de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ .

**I. Ghoul et al.(2019)** [142] ont étudié l'effet du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate sur la photodégradation de la Carbamazépine (CBZ) sous irradiation à 365 nm en solution aqueuse. Ces auteurs ont montré que l'efficacité de la dégradation du CBZ photo-induit par le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Cit dépend du pH du milieu. La phototransformation du CBZ a atteint 65% à un pH = 6,24 ; 87 % à un pH = 4,30 et environ 100% à un pH = 2,86 après 180 minutes d'irradiation à 365 nm et l'efficacité de minéralisation atteint 70 % de l'élimination du COT après 6 heures d'irradiation. L'utilisation de l'alcool isopropanol comme piège à radical hydroxyle a confirmé la participation de  $\text{HO}^\bullet$  dans la photodégradation du CBZ. D'autre part, la photodégradation du CBZ sous irradiation solaire, montrant une dégradation à peine plus faible que sous la lumière artificielle. Le mécanisme de la photodégradation indirecte proposé par ces auteurs est représenté dans la *figure I.13*.



**Figure I.13** : Mécanisme de phototransformation du CBZ sous l'irradiation en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Citrate [142].

*B.A. Dekkiche et al. (2019)* [143] ont étudié la dégradation de l'ibuprofène (IBP) en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-malonate sous irradiation monochromatique à 365 nm. Ces auteurs montrent que la photodégradation de l'IBP dans le système IBP/Fe<sup>III</sup>-malonate/UVA est plus lente que prévue car la réaction de photo-Fenton n'a lieu que dans une mesure limitée.

L'efficacité de la photodégradation diminue avec l'augmentation du pH. Après 5 heures d'irradiation, 98 % de l'IBP était dégradé à un pH = 2,8, alors que seulement 22 % et 27 % étaient dégradés à un pH égal 3,4 et 4,3 respectivement. En outre, la photodégradation et la formation de Fe<sup>II</sup> sont inversement liées. Les sous-produits de transformation sont plus difficiles à photo-dégrader que le mélange lui-même, seuls environ 40 % de COT disparaissent après 360 min et 64 % de DCO sont éliminés après 24 h d'irradiation. Sept photoproduits de transformation ont été identifiés par CLHP-SM et le mécanisme de réaction correspondant a été proposé par ces auteurs (**Figure I.14**). L'irradiation par la lumière du soleil améliore la réaction, ce qui montre la faisabilité de la photodégradation des IBP dans l'environnement naturel dans des conditions contrôlées.

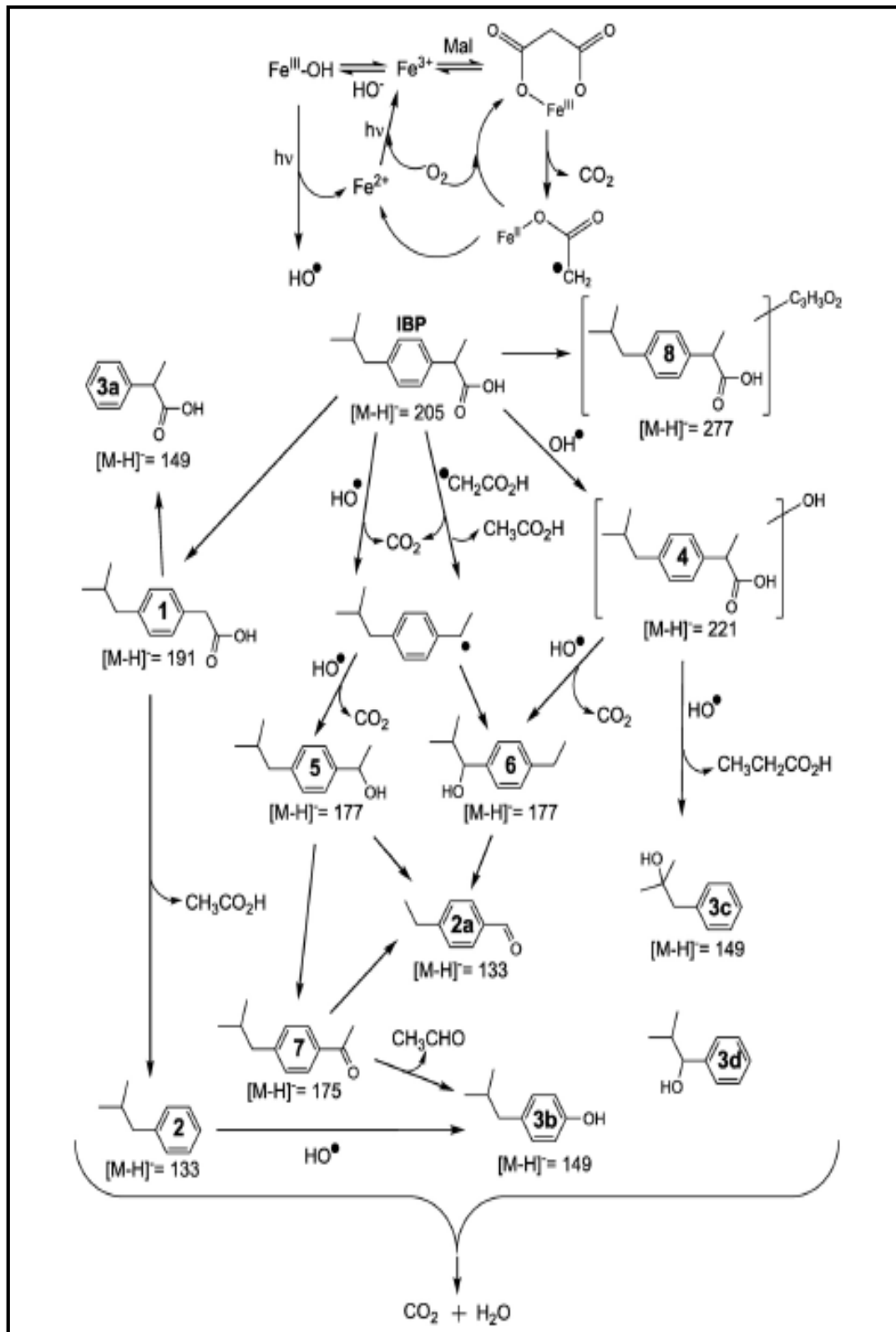
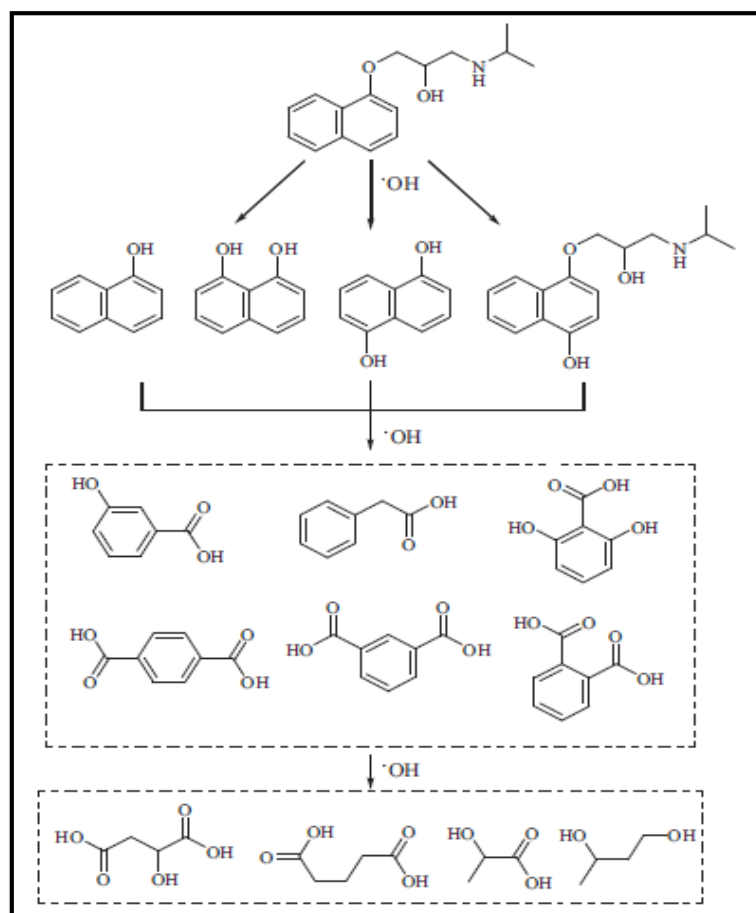


Figure I.14 : Voie de la dégradation de l'IBP dans le système Fe<sup>III</sup>-malonate/UVA [143].

*Y. Chen et al. (2011)* ont étudié la dégradation de propranolol photoinduit par le complexe de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate en solution aqueuse. Les résultats obtenus par ces auteurs montrent que le propranolol peut-être efficacement photo-dégradé en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Citrate à un  $\text{pH} = 7,0$  avec une constante vitesse égale à  $3,1 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ . D'autre part, lors de l'irradiation d'un mélange de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate/propranolol en présence de l'isopropanol  $10^{-3} \text{ M}$ , la dégradation du propranolol est complètement inhibée, ceci confirme que la que les radicaux  $\text{HO}^\bullet$  sont les principales espèces d'oxygène réactifs (ROS) responsables de la photodégradation du propranolol. Le chemin de photodégradation indirecte proposé par ces auteurs est représenté dans la **figure I.15**. La plupart des intermédiaires de la photodégradation sont des produits d'hydroxylation, comprenant principalement le naphthalène-1-ol, le 4-hydroxypropranolol, le 1,5-dihydroxynaphthalène, le 1,6-dihydroxy naphthalène et certaines séries de propranolols de benzène.



**Figure I.15** : Mécanisme de dégradation du propranolol en présence du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -citrate [144].

*Jing Li et al. (2010)* ont étudié l'impact photochimique du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS sur la dégradation du 17-estradiol (E2) en solution aqueuse. Ces auteurs montrent que la dégradation



de l'E2 a été influencée par la concentration de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS, le pH de la solution, l'oxygène et les concentrations de  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . En effet, le taux de dégradation de l'E2 augmente avec l'augmentation des concentrations en  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS, mais une concentration beaucoup plus élevée du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS inhibe la dégradation de l'E2. Aussi, l'efficacité de la photodégradation de l'E2 est de  $\text{pH} = 8,0 > \text{pH} = 6,1 > \text{pH} = 5,2 > \text{pH} = 4,0 > \text{pH} = 3,1$ , ce qui est en accord avec le rendement quantique de la formation des radicaux hydroxyle en fonction du pH. Ces résultats ont clairement démontré que la photolyse du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -EDDS peut induire la dégradation de l'E2.

**Références**

- [1] K. Kümmerer, “Pharmaceuticals in the environment,” *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 35, pp. 57–75, 2010.
- [2] T. aus der Beek *et al.*, “Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 35, n<sup>o</sup>. 4, pp. 823–835, 2016.
- [3] C. G. Daughton, “Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 111, n<sup>o</sup>. 5, pp. 757–774, 2003.
- [4] W. C. Li, “Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil,” *Environ. Pollut.*, vol. 187, pp. 193–201, 2014.
- [5] B. Hong, Q. Lin, S. Yu, Y. Chen, Y. Chen, and P. Chiang, “Urbanization gradient of selected pharmaceuticals in surface water at a watershed scale,” *Sci. Total Environ.*, vol. 634, pp. 448–458, 2018.
- [6] A. B. Boxall *et al.*, “Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 120, n<sup>o</sup>. 9, pp. 1221–1229, 2012.
- [7] H. K. Khan, M. Y. A. Rehman, and R. N. Malik, “Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia,” *J. Environ. Manage.*, vol. 271, p. 111030, 2020.
- [8] A. nationale de Pharmacie, “Médicaments et environnement,” *Rapp. L’Académie Natl. Pharm. Sept.*, 2008.
- [9] A. J. Ebele, M. A.-E. Abdallah, and S. Harrad, “Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment,” *Emerg. Contam.*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 1, pp. 1–16, 2017.
- [10] C. F. Gomez, L. Constantine, M. Moen, A. Vaz, W. Wang, and D. B. Huggett, “Ibuprofen metabolism in the liver and gill of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*,” *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 86, n<sup>o</sup>. 3, pp. 247–251, 2011.
- [11] B. Du *et al.*, “Bioaccumulation and trophic dilution of human pharmaceuticals across trophic positions of an effluent-dependent wadeable stream,” *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 369, n<sup>o</sup>. 1656, p. 20140058, 2014.
- [12] S. Franzellitti and E. Fabbri, “Response to Commentary on ‘Are some invertebrates exquisitely sensitive to the human pharmaceutical fluoxetine?’,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 146, pp. 264–265, 2014.

- [13] F. A. Velichkova, “Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d’eau polluée par des polluants pharmaceutiques,” PhD Thesis, 2014.
- [14] Y. Luo *et al.*, “A review on the occurrence of micro pollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment,” *Sci. Total Environ.*, vol. 473, pp. 619–641, 2014.
- [15] A.-D. Li *et al.*, “Effects of sample preservation and DNA extraction on enumeration of antibiotic resistance genes in wastewater,” *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 94, n° 2, p. fix189, 2018.
- [16] W.-J. Sim, J.-W. Lee, and J.-E. Oh, “Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea,” *Environ. Pollut.*, vol. 158, n° 5, pp. 1938–1947, May 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.036.
- [17] M. Taheran, S. K. Brar, M. Verma, R. Y. Surampalli, T. C. Zhang, and J. R. Valéro, “Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters,” *Sci. Total Environ.*, vol. 547, pp. 60–77, 2016.
- [18] M. J. Luján-Facundo, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, and M. I. Alcaina-Miranda, “Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant,” *J. Clean. Prod.*, vol. 238, p. 117866, 2019.
- [19] Y. Yang, Y. S. Ok, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and Y. F. Tsang, “Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 596, pp. 303–320, 2017.
- [20] L. M. Madikizela, S. Ncube, and L. Chimuka, “Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: a review,” *Sci. Total Environ.*, vol. 636, pp. 477–486, 2018.
- [21] D. Jankunaite, M. Tichonovas, D. Buivydiene, I. Radziuniene, V. Racys, and E. Krugly, “Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, n° 9, p. 353, 2017.
- [22] Q. Sui, X. Cao, S. Lu, W. Zhao, Z. Qiu, and G. Yu, “Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review,” *Emerg. Contam.*, vol. 1, n° 1, pp. 14–24, 2015.
- [23] J. Wang and S. Wang, “Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review,” *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 620–640, 2016.

- [24] L. M. Madikizela, S. Ncube, and L. Chimuka, "Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: a review," *Sci. Total Environ.*, vol. 636, pp. 477–486, 2018.
- [25] A. Sharma, J. Ahmad, and S. J. S. Flora, "Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products," *Environ. Res.*, vol. 167, pp. 223–233, 2018.
- [26] G. Lee *et al.*, "Effects of gemfibrozil on sex hormones and reproduction related performances of *Oryzias latipes* following long-term (155 d) and short-term (21 d) exposure," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 173, pp. 174–181, 2019.
- [27] N. H. Tran, M. Reinhard, and K. Y.-H. Gin, "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review," *Water Res.*, vol. 133, pp. 182–207, 2018.
- [28] C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, and S. R. Müller, "Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 6, pp. 1061–1068, 2003.
- [29] T. Mill, "Predicting photoreaction rates in surface waters," *Chemosphere*, vol. 38, n° 6, pp. 1379–1390, 1999.
- [30] S. K. Khetan and T. J. Collins, "Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, pp. 2319–2364, 2007.
- [31] E. De Laurentiis *et al.*, "Photochemical fate of carbamazepine in surface freshwaters: laboratory measures and modeling," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 15, pp. 8164–8173, 2012.
- [32] J. L. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, and J. Swinden, "Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n° 4, pp. 336–381, 2016.
- [33] A. A. Godoy and F. Kummrow, "What do we know about the ecotoxicology of pharmaceutical and personal care product mixtures? A critical review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n° 16, pp. 1453–1496, 2017.
- [34] J. P. Nickel and S. Fuchs, "Micropollutant emissions from combined sewer overflows," *Water Sci. Technol.*, vol. 80, n° 11, pp. 2179–2190, 2019.

- [35] B. Halling-Sørensen, S. Nors Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. C. Holten Lützhøft, and S. E. Jørgensen, "Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment- A review," *Chemosphere*, vol. 36, n<sup>o</sup>. 2, pp. 357–393, Jan. 1998, doi: 10.1016/S0045-6535(97)00354-8.
- [36] M. Cleuvers, "Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects," *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n<sup>o</sup>. 3, pp. 185–194, 2003.
- [37] T.-Y. Jeong, D. Yoon, S. Kim, H. Y. Kim, and S. D. Kim, "Mode of action characterization for adverse effect of propranolol in *Daphnia magna* based on behavior and physiology monitoring and metabolite profiling," *Environ. Pollut.*, vol. 233, pp. 99–108, 2018.
- [38] F. Almeida and B. Nunes, "Effects of acetaminophen in oxidative stress and neurotoxicity biomarkers of the gastropod *Phorcus lineatus*," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n<sup>o</sup>. 10, pp. 9823–9831, 2019.
- [39] M. C. Perussolo *et al.*, "Integrated biomarker response index to assess toxic effects of environmentally relevant concentrations of paracetamol in a neotropical catfish (*Rhamdia quelen*)," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 182, p. 109438, 2019.
- [40] M. Ragugnetti, M. L. Adams, A. T. Guimarães, G. Sponchiado, E. C. de Vasconcelos, and C. M. R. de Oliveira, "Ibuprofen genotoxicity in aquatic environment: an experimental model using *Oreochromis niloticus*," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 218, n<sup>o</sup>. 1–4, pp. 361–364, 2011.
- [41] P.-Y. Hong, N. Al-Jassim, M. I. Ansari, and R. I. Mackie, "Environmental and public health implications of water reuse: antibiotics, antibiotic resistant bacteria, and antibiotic resistance genes," *Antibiotics*, vol. 2, n<sup>o</sup>. 3, pp. 367–399, 2013.
- [42] X. Liu *et al.*, "Determination and toxicity evaluation of the generated byproducts from sulfamethazine degradation during catalytic oxidation process," *Chemosphere*, vol. 226, pp. 103–109, 2019.
- [43] J. Guo, K. Selby, and A. B. Boxall, "Comparing the sensitivity of chlorophytes, cyanobacteria, and diatoms to major-use antibiotics," *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 35, no. 10, pp. 2587–2596, 2016.
- [44] P. U. Ofoegbu, J. Lourenço, S. Mendo, A. M. Soares, and J. L. Pestana, "Effects of low concentrations of psychiatric drugs (carbamazepine and fluoxetine) on the freshwater planarian, *Schmidtea mediterranea*," *Chemosphere*, vol. 217, pp. 542–549, 2019.

- [45] M. Nkoom, G. Lu, J. Liu, H. Yang, and H. Dong, "Bioconcentration of the antiepileptic drug carbamazepine and its physiological and biochemical effects on *Daphnia magna*," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 172, pp. 11–18, 2019.
- [46] T.-Y. Jeong, H. Y. Kim, and S. D. Kim, "Multi-generational effects of propranolol on *Daphnia magna* at different environmental concentrations," *Environ. Pollut.*, vol. 206, pp. 188–194, 2015.
- [47] K. Fent, A. A. Weston, and D. Caminada, "Ecotoxicology of human pharmaceuticals," *Aquat. Toxicol.*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 2, pp. 122–159, 2006.
- [48] D. B. Huggett, B. W. Brooks, B. Peterson, C. M. Foran, and D. Schlenk, "Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 43, n<sup>o</sup>. 2, pp. 229–235, 2002.
- [49] S. Barros *et al.*, "Chronic environmentally relevant levels of simvastatin disrupt embryonic development, biochemical and molecular responses in zebrafish (*Danio rerio*)," *Aquat. Toxicol.*, vol. 201, pp. 47–57, 2018.
- [50] J. F. Henriques *et al.*, "Effects of the lipid regulator drug gemfibrozil: A toxicological and behavioral perspective," *Aquat. Toxicol.*, vol. 170, pp. 355–364, 2016.
- [51] B. Duarte *et al.*, "Ecotoxicity of the lipid-lowering drug bezafibrate on the bioenergetics and lipid metabolism of the diatom *Phaeodactylum tricornutum*," *Sci. Total Environ.*, vol. 650, pp. 2085–2094, 2019.
- [52] A. P. Toolaram, K. Kuemmerer, and M. Schneider, "Environmental risk assessment of anti-cancer drugs and their transformation products: a focus on their genotoxicity characterization-state of knowledge and short comings," *Mutat. Res. Mutat. Res.*, vol. 760, pp. 18–35, 2014.
- [53] L. F. Prescott, "Paracetamol: past, present, and future.," *Am. J. Ther.*, vol. 7, n<sup>o</sup>. 2, pp. 143–147, 2000.
- [54] A. Ramachandran and H. Jaeschke, "Acetaminophen," in *Liver Pathophysiology*, Elsevier, 2017, pp. 101–112.
- [55] L. R. Rad, M. Irani, and R. Barzegar, "Adsorptive removal of acetaminophen and diclofenac using NaX nanozeolites synthesized by microwave method," *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 8, pp. 1606–1612, 2015.
- [56] Y. Li, G. Zhu, W. J. Ng, and S. K. Tan, "A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism," *Sci. Total Environ.*, vol. 468, pp. 908–932, 2014.

- [57] L. Yang, L. E. Yu, and M. B. Ray, "Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis," *Water Res.*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 13, pp. 3480–3488, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [58] P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, and D. B. Reissman, "Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant," *Sci. Total Environ.*, vol. 329, n<sup>o</sup>. 1, pp. 99–113, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.03.015.
- [59] M. Bedner and W. A. MacCrehan, "Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n<sup>o</sup>. 2, pp. 516–522, Jan. 2006, doi: 10.1021/es0509073.
- [60] F. M. Christensen, "Pharmaceuticals in the environment—a human risk?," *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 28, n<sup>o</sup>. 3, pp. 212–221, 1998.
- [61] G. Nalecz-Jawecki and G. Persoone, "Toxicity of selected pharmaceuticals to the Anostracan crustacean *Thamnocephalus platyurus*—Comparison of sublethal and lethal effect levels with the 1h Rapidtoxkit and the 24h Thamnotoxkit microbiotests," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 1, pp. 22–27, 2006.
- [62] M. C. Calleja, G. Persoone, and P. Geladi, "Comparative acute toxicity of the first 50 multicentre evaluation of in vitro cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates," *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 26, n<sup>o</sup>. 1, pp. 69–78, 1994.
- [63] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, and J. Park, "Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea," *Environ. Int.*, vol. 33, n<sup>o</sup>. 3, pp. 370–375, 2007.
- [64] H.-H. Sung, Y.-W. Chiu, S.-Y. Wang, C.-M. Chen, and D.-J. Huang, "Acute toxicity of mixture of acetaminophen and ibuprofen to Green Neon Shrimp, *Neocaridina denticulate*," *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 1, pp. 8–13, 2014.
- [65] C. Yong and W. Feng, "Environmental photochemistry: theory and application," *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 2, pp. 1–3, 2011.
- [66] R. G. Zepp, N. L. Wolfe, G. L. Baughman, and R. C. Hollis, "Singlet oxygen in natural waters," *Nature*, vol. 267, n<sup>o</sup>. 5610, pp. 421–423, 1977.
- [67] R. Bauer, "Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment," *Chemosphere*, vol. 29, n<sup>o</sup>. 6, pp. 1225–1233, 1994.



- [68] M. L. Wells, L. M. Mayer, O. F. Donard, M. M. de Souza Sierra, and S. G. Ackelson, "The photolysis of colloidal iron in the oceans," *Nature*, vol. 353, n°. 6341, pp. 248–250, 1991.
- [69] Y. Zuo and J. Hoigné, "Evidence for photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of SO<sub>2</sub> in authentic fog water," *Science*, vol. 260, n°. 5104, pp. 71–73, 1993.
- [70] K. Barbeau, E. L. Rue, K. W. Bruland, and A. Butler, "Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron (III)-binding ligands," *Nature*, vol. 413, n°. 6854, pp. 409–413, 2001.
- [71] J. H. Martin, R. M. Gordon, and S. E. Fitzwater, "Iron in Antarctic waters," *Nature*, vol. 345, n°. 6271, pp. 156–158, 1990.
- [72] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, and Z. Stasicka, "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 224, no. 1–2, pp. 17–33, 2004.
- [73] M. Brigante and G. Mailhot, "Phototransformation of Organic Compounds Induced by Iron Species," in *Surface Water Photochemistry*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 167–195.
- [74] Eberle, S. H., Palmer, W. Z., *Wasser Abwasser Forsch*, **19**, 233, 1986.
- [75] W. Feng and D. Nansheng, "Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview," *Chemosphere*, vol. 41, n°. 8, pp. 1137–1147, 2000.
- [76] B. C. Faust and J. Hoigné, "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain," *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 24, n°. 1, pp. 79–89, 1990.
- [77] M. Parazols, A. Marinoni, P. Amato, O. Abida, P. Laj, and G. Mailhot, "Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station," *J. Atmospheric Chem.*, vol. 54, n°. 3, pp. 267–281, 2006.
- [78] W. Huang, "Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS)," PhD Thesis, 2012.
- [79] C. H. Langford and J. H. Carey, "The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron (III) Ion, the Chloropentaaquoiron (III) Ion, and the  $\mu$ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging," *Can. J. Chem.*, vol. 53, n°. 16, pp. 2430–2435, 1975.



- [80] R. J. Knight and R. N. Sylva, "Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 C," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, n° 3, pp. 779–783, 1975.
- [81] R. M. Milburn, "A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n° 3, pp. 537–540, 1957.
- [82] R. N. Sylva, "The hydrolysis of iron (III)," *Rev Pure Appl Chem*, vol. 22, n°. 1972, pp. 115–132, 1972.
- [83] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> quantum yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n°. 14, pp. 5214–5221, 1995.
- [84] O. Abida, "Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique," PhD Thesis, 2005.
- [85] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, and R. Andreozzi, "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 358–371, 2017.
- [86] M. Kolář, "Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems," PhD Thesis, 2008.
- [87] M. G. Evans and N. Uri, "Photochemical polymerization in aqueous solution," *Nature*, vol. 164, n°. 4166, pp. 404–405, 1949.
- [88] H. G. C. Bates and N. Uri, "Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron Complexes<sup>1</sup>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n°. 11, pp. 2754–2759, 1953.
- [89] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> quantum yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n°. 14, pp. 5214–5221, 1995.
- [90] K. H. Becker, I. Barnes, L. Ruppert, and P. Wiesen, "Free radicals in the atmosphere: the motor of tropospheric oxidation processes," in *Free Radicals in Biology and Environment*, Springer, 1997, pp. 365–385.
- [91] P. Mazellier, G. Mailhot, and M. Bolte, "Photochemical behavior of the iron (III)," *New J. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 389–397, 1997.
- [92] H. Krýsová, J. Jirkovský, J. Krýsa, G. Mailhot, and M. Bolte, "Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions and TiO<sub>2</sub> suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, n°. 1, pp. 1–12, 2003.

- [93] G. Lente and I. Fábián, "A simple test to confirm the ligand substitution reactions of the hydrolytic iron (III) dimer," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 73, n° 1, pp. 117–125, 2001.
- [94] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, and T. Sehili, "Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 17, n° 2, 2018.
- [95] H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, and J. G. Brushmiller, "Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 226, n° 1–2, pp. 117–127, 1994.
- [96] C. Weller, S. Horn, and H. Herrmann, "Photolysis of Fe(III) carboxylato complexes: Fe(II) quantum yields and reaction mechanisms," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, pp. 24–36, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.06.022.
- [97] C. A. Parker, "A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 220, n° 1140, pp. 104–116, 1953.
- [98] C. A. Parker, "Induced autoxidation of oxalate in relation to the photolysis of potassium ferrioxalate," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 50, pp. 1213–1221, 1954.
- [99] T. D. Waite, "Role of iron in light-induced environmental processes," in *Environmental Photochemistry Part II*, Springer, 2005, pp. 255–298.
- [100] C. A. Parker and C. G. Hatchard, "Photodecomposition of complex oxalates—some preliminary experiments by flash photolysis," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, n° 1, pp. 22–26, 1959.
- [101] B. A. DeGraff and G. D. Cooper, "Photochemistry of the ferrioxalate system," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n° 19, pp. 2897–2902, 1971.
- [102] G. D. Cooper and B. A. DeGraff, "Photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion," *J. Phys. Chem.*, vol. 76, n° 18, pp. 2618–2625, 1972.
- [103] R. A. Jamieson and S. P. Perone, "Electroanalytical measurements of flash-photolyzed ferrioxalate," *J. Phys. Chem.*, vol. 76, n° 6, pp. 830–839, 1972.
- [104] J. I. H. Patterson and S. P. Perone, "Spectrophotometric and electrochemical studies of flash-photolyzed trioxalatoferate (III)," *J. Phys. Chem.*, vol. 77, n° 20, pp. 2437–2440, 1973.
- [105] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, and M. A. Rodgers, "Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous

- solution. Methylviologen as a mechanistic probe,” *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n° 21, pp. 5347–5352, 1986.
- [106] R. E. Huie, C. L. Clifton, and P. Neta, “Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions,” *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.*, vol. 38, n° 5, pp. 477–481, 1991.
- [107] P. L. Huston and J. J. Pignatello, “Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 3457–3463, 1996.
- [108] G. V. Buxton and R. M. Sellers, “Acid dissociation constant of the carboxyl radical. Pulse radiolysis studies of aqueous solutions of formic acid and sodium formate,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 69, pp. 555–559, 1973.
- [109] N. S. Rowan, M. Z. Hoffman, and R. M. Milburn, “Intermediates in the photochemistry of tris (oxalato) cobaltate (III) ion in aqueous solution. Free and coordinated radicals,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, n° 19, pp. 6060–6067, 1974.
- [110] C. G. Hatchard and C. A. Parker, “A new sensitive chemical actinometer-II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer,” *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 235, n° 1203, pp. 518–536, 1956.
- [111] J. S. Park, P. M. Wood, M. J. Davies, B. C. Gilbert, and A. C. Whitwood, “A kinetic and ESR investigation of iron (II) oxalate oxidation by hydrogen peroxide and dioxygen as a source of hydroxyl radicals,” *Free Radic. Res.*, vol. 27, n° 5, pp. 447–458, 1997.
- [112] P. Cieśla, P. Kocot, P. Mytych, and Z. Stasicka, “Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 224, n° 1–2, pp. 17–33, 2004.
- [113] C. Weller, S. Horn, and H. Herrmann, “Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, pp. 24–36, 2013.
- [114] J. Dou *et al.*, “Photochemical degradation of iron (III) citrate/citric acid aerosol quantified with the combination of three complementary experimental techniques and a kinetic process model,” *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 21, n° 1, pp. 315–338, 2021.
- [115] A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical stability constants*, vol. 1. Springer, 1974.

- [116] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, and A. B. Ross, "Reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2^-$  radicals in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, n° 4, pp. 1041–1100, 1985.
- [117] I. P. Pozdnyakov *et al.*, "Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 530, pp. 45–48, 2012.
- [118] S. J. Hug, L. Canonica, M. Wegelin, D. Gechter, and U. Von Gunten, "Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 10, pp. 2114–2121, 2001.
- [119] J. D. Rush and B. H. Bielski, "Pulse radiolytic studies of the reactions of  $\text{HO}_2/\text{O}_2$  with Fe (II)/Fe (III) ions. The reactivity of  $\text{HO}_2/\text{O}_2$  with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction," *J Phys Chem United States*, vol. 89, n° 23, 1985.
- [120] C. Walling, "Fenton's reagent revisited," *Acc. Chem. Res.*, vol. 8, n° 4, pp. 125–131, 1975.
- [121] H. Christensen and K. Sehested, "Pulse radiolysis at high temperatures and high pressures," *Radiat. Phys. Chem. 1977*, vol. 18, n° 3–4, pp. 723–731, 1981.
- [122] L. Wang, "Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-caoxylate complexes in aqueous solution," PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [123] I. P. Pozdnyakov *et al.*, "Photochemistry of iron (iii)-lactic acid complex in aqueous solutions," *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, n° 7, pp. 1579–1585, 2013.
- [124] S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, and B. Nowack, "Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing," *Environ. Pollut.*, vol. 142, n° 2, pp. 191–199, 2006.
- [125] C. Zhang, "Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions," PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan (Chine), 2009.
- [126] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, and N. Deng, "Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 $\beta$ -estradiol degradation," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 212, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.03.001.
- [127] S. Jaber, M. Lereboure, V. Theyry, A.-M. Delort, and G. Mailhot, "Mechanism of photochemical degradation of Fe (III)-EDDS complex," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 399, p. 112646, 2020.

- [128] J. E. Bennett and J. A. Howard, "Bimolecular self-reaction of peroxy radicals. Oxygen-18 isotope study," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, n° 12, pp. 4008–4010, 1973.
- [129] C. Von Sonntag and H.-P. Schuchmann, "The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods," *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 30, no. 10, pp. 1229–1253, 1991.
- [130] S. Jaber, M. Lereboure, V. They, A.-M. Delort, and G. Mailhot, "Mechanism of photochemical degradation of Fe (III)-EDDS complex," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 399, p. 112646, 2020.
- [131] G. Eby, "Stability Constants (log K1) of Various Metal Chelates," *CRC Handb. Food Addit.*, 2006.
- [132] S. L. Andrianirinarivelo, J.-F. Pilichowski, and M. Bolte, "Nitrilotriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron (III) in aqueous solution," *Transit. Met. Chem.*, vol. 18, n° 1, pp. 37–41, 1993.
- [133] A. Bunescu, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, G. Mailhot, and A.-M. Delort, "Fate of the nitrilotriacetic Acid-Fe (III) complex during photodegradation and biodegradation by *Rhodococcus rhodochrous*," *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 74, n° 20, pp. 6320–6326, 2008.
- [134] T. Trott, R. W. Henwood, and C. H. Langford, "Sunlight photochemistry of ferric nitrilotriacetate complexes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, n° 4, pp. 367–368, 1972.
- [135] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, and M. Bolte, "Impact of iron-complex (Fe (III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 5, n° 4, pp. 395–402, 2006.
- [136] S. Gordon, E. J. Hart, and J. K. Thomas, "The Ultraviolet Spectra of Transients Produced in the Radiolysis of Aqueous Solutions<sup>1</sup>," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n° 5, pp. 1262–1264, 1964.
- [137] Y. Sun and J. J. Pignatello, "Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, n° 2, pp. 308–312, 1993.
- [138] Y. Zhang, P. Chelme-Ayala, N. Klammerth, and M. G. El-Din, "Application of UV-irradiated Fe (III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids," *Chemosphere*, vol. 179, pp. 359–366, 2017.

- [139] D. D. Perrin, “633. The stability of complexes of ferric ion and amino-acids,” *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n<sup>o</sup>. 0, pp. 3125–3128, Jan. 1958, doi: 10.1039/JR9580003125.
- [140] P. Vukosav and M. Mlakar, “Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid-glycine mixture,” *Electrochimica Acta*, vol. 139, pp. 29–35, 2014.
- [141] A. Marion, M. Brigante, and G. Mailhot, “A new source of ammonia and carboxylic acids in cloud water: The first evidence of photochemical process involving an iron-amino acid complex,” *Atmos. Environ.*, vol. 195, pp. 179–186, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.060.
- [142] I. Ghoul *et al.*, “Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, pp. 147–155, 2019.
- [143] B. A. Dekkiche *et al.*, “Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 382, p. 111976, 2019.
- [144] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, and T. Tao, “Photodegradation of propranolol by Fe (III)-citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, pp. 202–208, 2011.

# CHAPITRE II

## **Méthodes Analytiques et Protocoles Expérimentaux**

## Chapitre II : Méthode Analytique et Protocoles Expérimentaux

### II.1. Réactifs et solvant

Les différents réactifs et produits chimiques utilisés au cours de ces études ont tous une haute pureté. Ils ont été utilisés sans aucune purification préalable. Les réactifs utilisés sont regroupés dans le *tableau II.1*.

**Tableau II.1** : Réactifs utilisés.

Nom	Formule	Provenance	Pureté
Paracétamol	C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>2</sub>	CHIMIE-PLUS	98 %
Chlorure de Fer(III)	FeCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	99 %
Acide Aspartique	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>3</sub>	Biochem	90 %
Acide Glutamique	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> NO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99 %
Acide Lactique	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	90 %
Acide perchlorique	HClO <sub>4</sub>	Merck	99,7%
Acide sulfurique	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Biochem	96 - 98 %
Acide phosphorique	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Biochem	≥ 85 %
Acide nitrique	HNO <sub>3</sub>	Arcos organics	68 - 70%
Hydroxyde de Sodium	NaOH	Prolabo	98%
Acétate de Sodium	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> NaO <sub>2</sub>	Prolabo	> 99 %
Acétonitrile	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	Prolabo	Grade HPLC
1,10-phenanthroline	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> N <sub>2</sub>	Fluka	> 99%
hydrogène htalate de potassium	C <sub>8</sub> H <sub>5</sub> KO <sub>4</sub>	Sigma-Aldrich	99 % - 100 %
Bicarbonate de sodium	NaHCO <sub>3</sub>	Arcos organics	99,5 %
Benzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	Prolabo	99,5 %
Phénol	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Fluka	~ 90 %
Chloroforme	CHCl <sub>3</sub>	Prolabo	99 %

### II.2. Préparation des solutions

Les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra pure de résistivité  $\rho = 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ , obtenue grâce à un appareil milli-Q « Millipore, Bedford, MA, USA ». Les mesures et les ajustements du pH des différentes solutions ont été réalisées à l'aide d'un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI 8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué



chaque jour à l'aide de solutions tampon commerciales de pH 4, 7 et 10. La précision des mesures est de l'ordre de 0,01 unité. Dans la majorité des expériences réalisées, nous avons utilisé de l'acide perchlorique  $\text{HClO}_4$  (0,10 M) ou de la soude  $\text{NaOH}$  (0,10 M) pour ajuster le pH à des valeurs précises.

### II.2.1. Solution mère du PC ( $10^{-3}$ M)

0,015 g du paracétamol a été dissous dans des fioles de 100 ml remplies à moitié à température ambiante, une agitation pendant une nuit a été maintenue pour assurer la dissolution totale des substrats. Nous avons ensuite ajusté au trait jauge avec de l'eau ultrapure. Une protection de la lumière était nécessaire.

### II.2.2. Solution mère du $\text{Fe}^{\text{III}}$ ( $5 \cdot 10^{-2}$ M)

Une masse de 0,2027 g de  $\text{FeCl}_3$  a été dissoute dans 25 ml d'eau ultra pure pour obtenir la concentration de  $5 \cdot 10^{-2}$  M, la solution doit être utilisée immédiatement après préparation.

### II.2.3. Solution mère de l'acide aspartique ( $10^{-2}$ M)

0,1331 g d'acide aspartique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

### II.2.4. Solution mère de l'acide glutamique ( $10^{-2}$ M)

0,206 g d'acide glutamique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

### II.2.5. Solution mère de l'acide lactique ( $10^{-2}$ M)

0,84 ml d'acide lactique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dilution complète.

## II.3. Solution pour les dosages

### II.3.1. Dosage du $\text{Fe}^{\text{II}}$

- **Tampon acétate de sodium (pH = 4,5)**

La solution tampon a été préparée dans une fiole de 1000 ml par mélange de 600 ml d'une solution 1N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1 N) et complétée jusqu'au trait de jauge avec de l'eau.

- **1,10-phénanthroline ( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ )**

Une quantité de 1g de 1,10-phénanthroline a été dissoute dans 1000 ml d'eau. Une protection contre la lumière a été utilisée. La solution a été agitée jusqu'à dissolution complète des cristaux.

### II.3.2. Dosage des radicaux hydroxyles

- **Solution mère du benzène ( $2.10^{-2}$  M)**

0,89 ml du benzène a été dilué dans 500 ml d'eau ultrapure. La solution a été agitée pour assurer sa dilution complète.

### II.3.3. Analyse du Carbone Organique Total (COT)

- **Solution d'acide phosphorique à 20%**

18 ml d'acide phosphorique de 85 % a été dilué dans 94 ml d'eau ultrapure. La solution a été agitée pour assurer sa dilution.

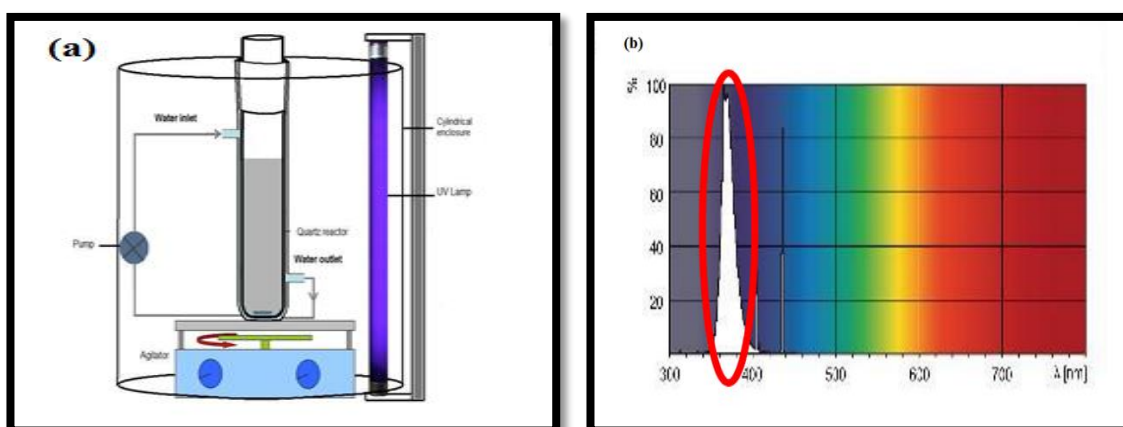
- **Solution de phtalate d'hydrogène de potassium ( $1000 \text{ ppmC.L}^{-1}$ )**

Une quantité de 1 g de KHP a été dissoute dans 1000 ml d'eau. La solution a été agitée jusqu'à une dissolution complète.

## II.4. Dispositifs d'irradiation

### II.4.1. Irradiation à 365 nm polychromatique

Le dispositif d'irradiation polychromatique à  $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$  est constitué d'un cylindre à base elliptique à l'intérieur duquel est placé, à l'endroit de l'un des axes focaux, un tube fluorescent du type « Philips TLAD 15 W/05 » (**Figure II.1 (a)**). Le spectre d'émission de cette lampe présente un maximum vers 365 nm ( $I = 0,45 \text{ mW.cm}^{-2}$ ) et une largeur de bande à mi-hauteur de 50 nm (**Figure II.1(b)**). Le réacteur utilisé est un tube en Pyrex muni d'une double enveloppe permettant une circulation d'eau. La distance entre la lampe et la paroi du réacteur est de 10 cm.



**Figure II.1 :** (a) Dispositif d'irradiation polychromatique  $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ .  
(b) Le spectre d'émission de la lampe « Philips TLAD 15 W/05 ».

Un deuxième dispositif utilisant une lampe immergée a été employé afin de comparer le processus photochimique en matière de cinétique et de voie réactionnelle. Le réacteur a une capacité de 350 ml alors que la solution irradiée dispose d'un volume de 200 mL. Le réacteur est équipé d'une lampe positionnée verticalement à l'intérieur d'un tube plongeur en quartz, entouré par une chemise de refroidissement (par l'écoulement d'eau), également en quartz. En outre, il est composé d'un agitateur magnétique et d'une alimentation en gaz ( $O_2$  ou  $N_2$ ). Le dispositif est représenté sur la **figure II.2** contenant le mélange à irradier. La lampe utilisée, de modèle Heraeus TQ 150 et située verticalement à l'intérieur d'un tube d'immersion en quartz, est à vapeur de mercure moyenne pression émettant dans l'UV-Visible (254, 313, 365, 405, 436, 546 et 578 nm (**Figure II.3**). Le flux de photons est déterminé par actinométrie avec  $K_3[Fe(C_2O_4)_3]$ . Il vaut  $2,38 \cdot 10^{-6}$  Einstein. $s^{-1}$  à 365 nm.

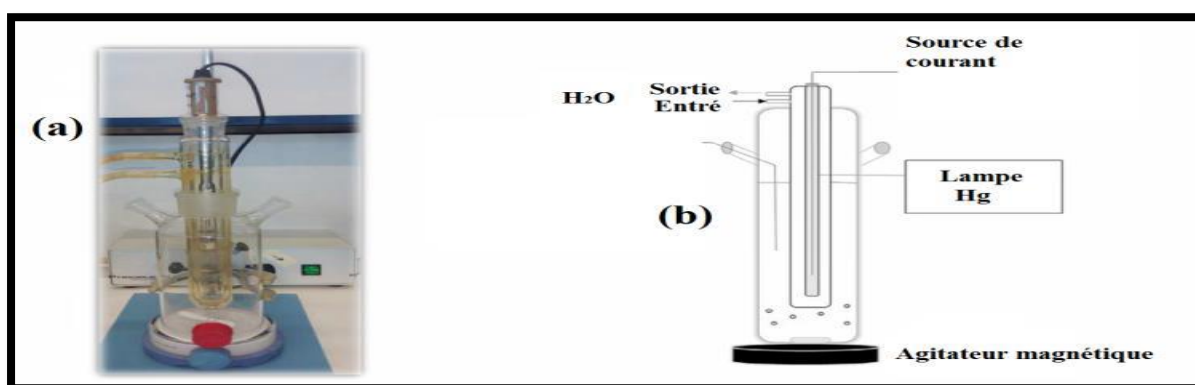


Figure II.2 : Réacteur à lampe interne (a) et schéma (b)

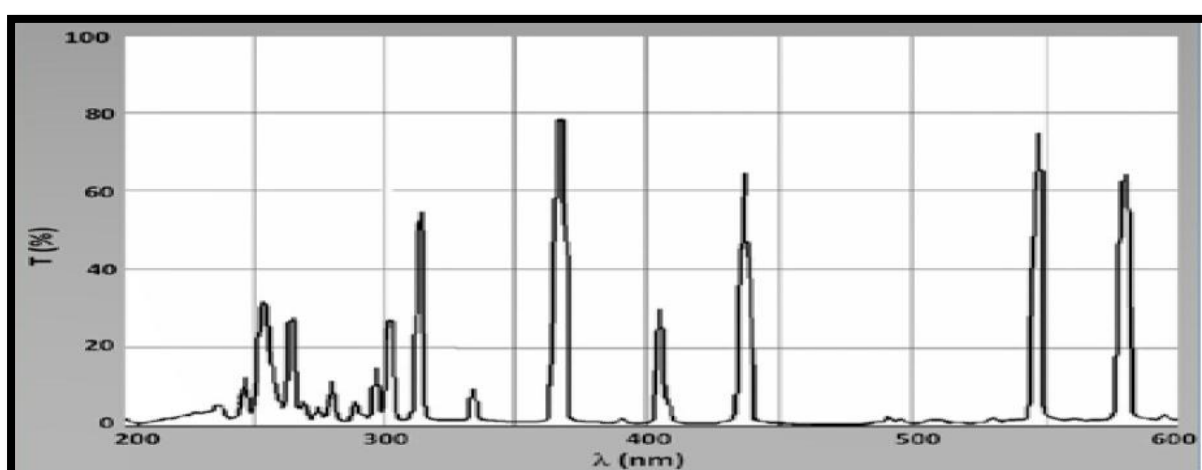


Figure II.3 : Spectre d'émission de la lampe TQ 150.

### II.4.2. Irradiation en lumière monochromatique à 254 nm

Les irradiations à 254 nm ont été réalisées dans une enceinte cylindrique. Un réacteur en quartz de diamètre égal à 2,5 cm est placé au centre. Il est équipé de trois lampes UV germicides, à vapeur de mercure basse pression l'entourant dans une symétrie parfaite et émettant principalement un rayonnement monochromatique à 253,7 nm (plus de 80 % de la puissance rayonnante) ( $I = 0.04 \text{ mW cm}^{-2}$ ). Le réacteur et les lampes sont placés dans le sens vertical du cylindre (*Figure II.4*).

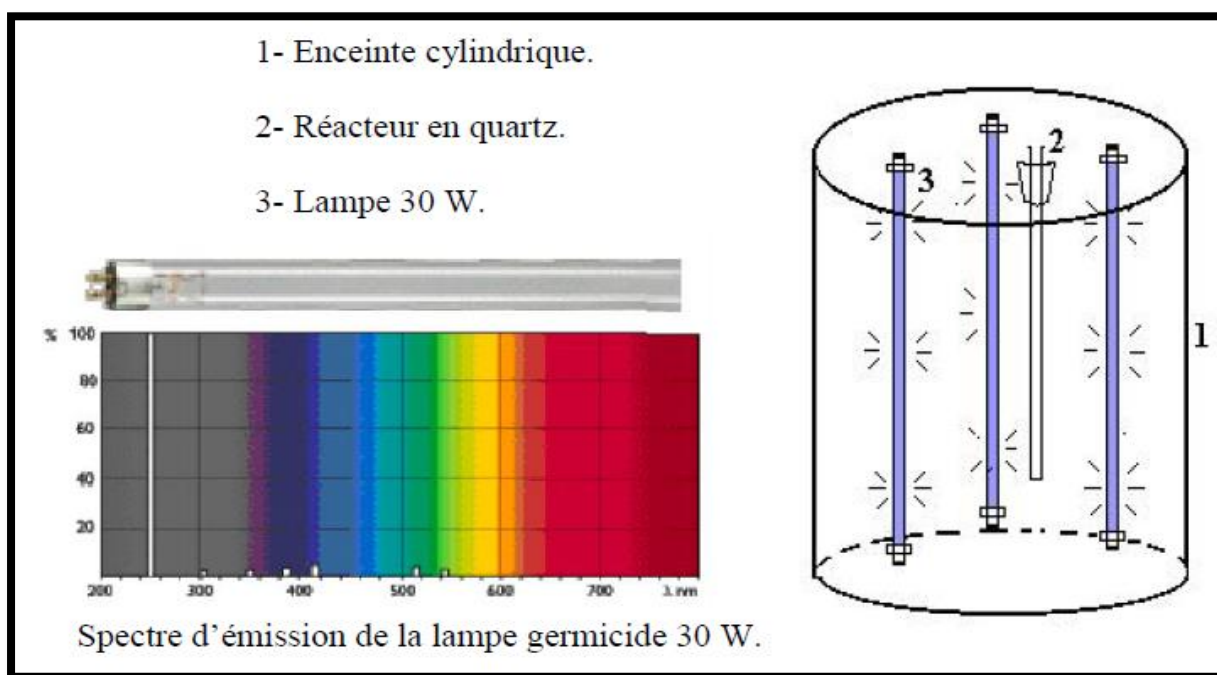


Figure II.4 : Dispositif d'irradiation à 254 nm.

## II.5. Méthodes analytiques

### II.5.1. Analyse par spectroscopie UV/visible

Les spectres d'absorption UV-visible des solutions ont été enregistrés sur un spectrophotomètre du type «Thermo Scientific Spectrophotometer» contrôlé par le logiciel «Thermo INSIGHT» pour la mémorisation et le traitement des spectres.

Les mesures ont été réalisées dans des cuves en quartz avec un trajet optique de 1 cm (*Figure II.5*).



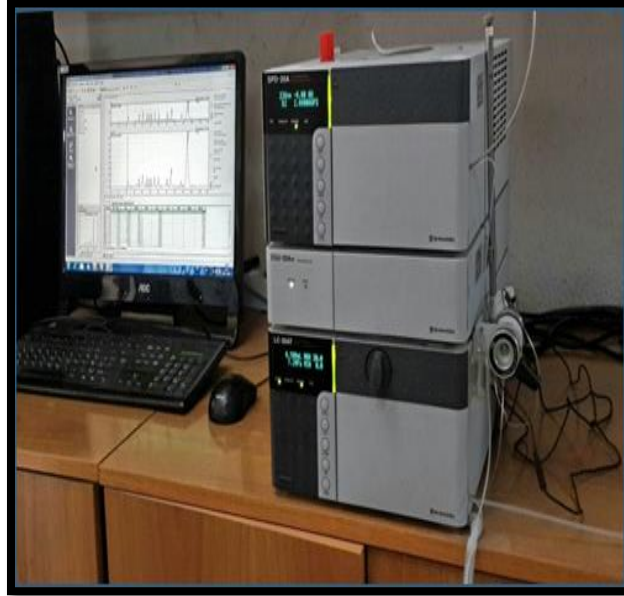
**Figure II.5.** Spectrophotomètre UV-visible «Thermo scientific».

### **II.5.2. Analyse par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP)**

La chromatographie liquide à haute performance (CLHP) est une technique basée sur les différences d'affinité des substances à analyser à l'égard de deux phases, l'une stationnaire, l'autre mobile. La détection du produit séparé se fait par spectrophotométrie UV-visible. Nous avons travaillé en phase inverse où la phase mobile (ou l'éluant) est polaire et la phase stationnaire est apolaire.

Afin de suivre la cinétique de disparition de notre polluant (paracétamol) nous avons employé la chromatographie liquide haute performance (CLHP). Le paracétamol a été dosé à l'aide d'un système d'analyse chromatographique (CLHP) Shimadzu LC-20C (**Figure II.6**), système fonctionnant en mode d'éluant isocratique équipée : d'une colonne Supelco HC-C18 (5  $\mu\text{m}$ , 250 mm x 4,6 mm) et d'un détecteur UV-Visible. Le système est contrôlé par le logiciel « Lab solution » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes. L'éluant utilisé pour l'analyse du PC est un mélange d'eau et d'acétonitrile dont les pourcentages étaient ajustés à 90/10 % (v/v) respectivement, afin d'obtenir une séparation optimale des différents pics. La longueur d'onde de détection est fixée à 243 nm et le débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>.

Nous établissons la droite d'étalonnage du PC par leur dissolution dans l'eau ultra pure. Cette démarche consiste à préparer d'abord une solution mère, d'une concentration de 1 mM et à partir de cette concentration nous préparons par dilution une série de solutions de concentrations bien déterminées (0,02 ; 0,05 ; 0,07 et 0,10 mM). Ces dernières seront par la suite analysées par CLHP. Le coefficient de corrélation ( $r^2$ ) obtenu est égal à 0,999.



**Figure II.6.** Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC 20.

- **Reproductibilité et la répétabilité**

Afin de s'assurer de la fiabilité des résultats expérimentaux obtenus, nous avons examiné la reproductibilité et la répétabilité de la quantification du notre substrat par CLHP (*Tableau II.2*). La reproductibilité est la variabilité aléatoire des résultats de plusieurs déterminations d'un même échantillon, effectuée de manière espacée dans le temps. La répétabilité est la variabilité aléatoire des résultats d'une série de déterminations d'un même échantillon effectuée dans des conditions très proches. La reproductibilité (ou la répétabilité) est estimée à partir de l'écart-type S (*Equation II.1*)

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}{n-1}}; \bar{X} = \frac{X_1 + X_2 + X_3 + \dots + X_n}{n} \quad \text{II.1}$$

Avec  $X_i$ :  $i^{\text{ème}}$  valeur, obtenue sur une série de n mesures d'un échantillon.

$\bar{X}$ : Valeur moyenne, sur la série de n mesures.

n : Nombre de mesures.

**Tableau II.2** : La reproductibilité la répétabilité de la quantification du PC par CLHP

	Echantillon	Aire du pic	La moyenne	Ecart-type	RSD
Reproductibilité	1	710108	709688,667	8102,143	1,142
	2	701385			
	3	717573			
Répétabilité	1	713947	715848,333	1660,194	0,232
	2	717011			
	3	716587			

### II.5.3. Analyse par Chromatographie Liquide couplée à la Spectrométrie de Masse (LC-SM)

L'identification des photo-produits de transformation a été réalisée à l'aide d'une CLHP Thermo Accela équipée d'un détecteur PDA (réglé de 200 à 400 nm), couplé à un spectromètre de masse Thermo LTQ Orbitrap Discovery. On a utilisé une colonne CLUP Acquity Phénomène C<sub>18</sub> (300 Å, 150 x 2,1 mm, 1,8 µm) maintenue à 30 °C et de eau / 1% d'acide formique (**A**) - méthanol (**B**) à 0,2 mL min<sup>-1</sup> selon le gradient suivant : 25 % de B maintenu pendant 0,5 min et augmenté linéairement jusqu'à 40 % en 4,5 min, 60 % de B en 3 min, 100 % de B en 2 min, maintenu pendant 3 min et ramené aux conditions initiales. 20 µL ont été injectés. Le piège à ions linéaire (LTQ) du système hybride de SM a été équipé d'une sonde d'ionisation par électrospray (ESI) et a fonctionné en mode d'ions positifs. Une tension de pulvérisation d'ions de 5,03 kV, une température capillaire chauffée de 250 °C, une tension capillaire de 31 kV, une lentille tubulaire de 70 V, 40 unités de gaz de gaine d'azote et 5 unités de gaz auxiliaire d'azote ont été sélectionnées. Des spectres de masse précis à balayage complet ont été obtenus à haute résolution (50000-60000 FWHM) en transférant les ions produits vers le détecteur Orbitrap. Les données ont été acquises de 145 à 500 Daltons.

### II.5.4. Analyse du Carbone Organique Totale (COT)

La mesure du carbone organique dissous a été nécessaire, principalement afin d'évaluer le processus de minéralisation du polluant organique lors de l'irradiation de la solution de ce polluant. D'ailleurs la minéralisation totale (élimination du carbone organique) est l'ultime étape désirée dans le traitement de l'eau par les POAs. L'analyse des échantillons prélevés à



différents moments après le processus photocatalytique est réalisée par combustion et oxydation catalytique suivie de la détection par NIR avec un analyseur de carbone organique total Teledyne Tekmar (COT Torch) (*Figure II.7*). Chaque mesure a été effectuée trois fois automatiquement par l'appareil et le résultat retenu correspond à la moyenne de ces valeurs mesurées.

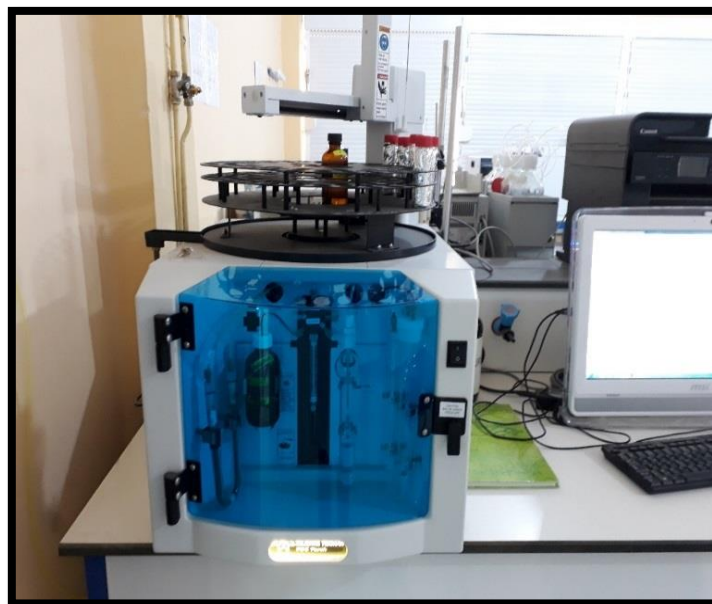


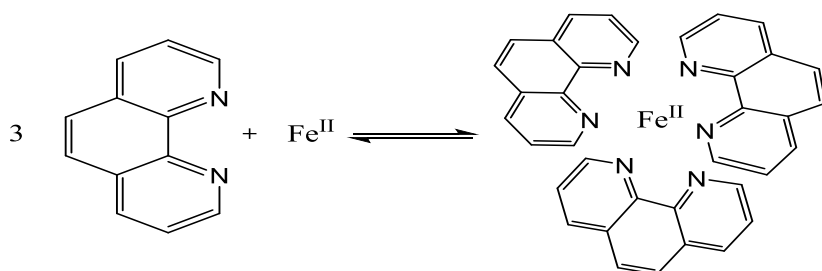
Figure II.7 : Analyseur de carbone Teledyne Tekmar.

## II.6. Méthodes de dosage chimique

### II.6.1. Dosage du Fe<sup>II</sup>

- Méthode à la 1,10-phénanthroline

Une méthode colorimétrique a été utilisée pour le dosage du Fe<sup>II</sup>. La méthode est basée sur la formation d'un complexe stable de coloration rouge-orangé entre le Fe<sup>II</sup> et la 1,10-phénanthroline (*Réaction II.2*) [1].



II.2



- **Protocole expérimental**

Le protocole expérimental consiste à mettre dans une fiole jaugée de 25 ml :

- 2,5 ml de tampon acétate (pH = 4,5).
- 2,5 ml de 1,10-phénanthroline (1 g.L<sup>-1</sup>).
- 0,5 ml de l'échantillon.

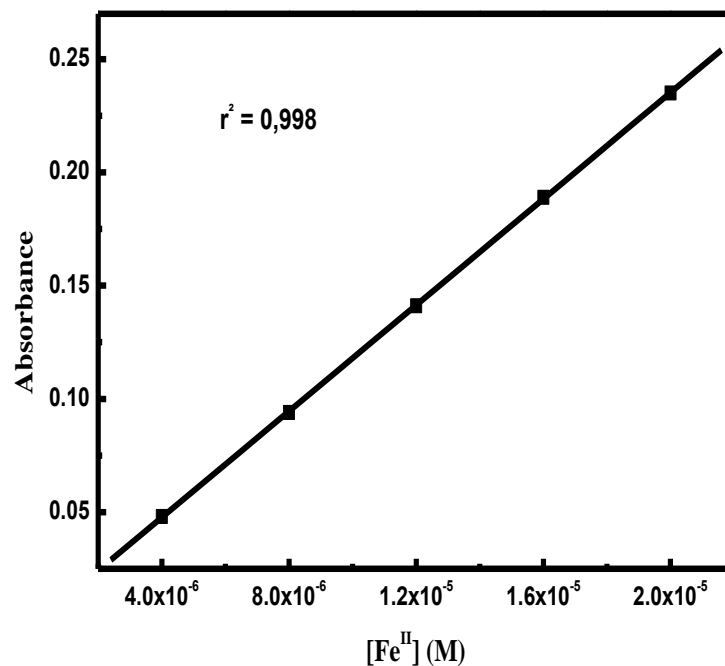
La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultrapure jusqu'à 25 ml.

Une courbe d'étalonnage a été établie à l'aide de solutions dont les concentrations en Fe<sup>II</sup> étaient connues (**Figure II.8**). Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ une heure pour que tous les ions ferreux réagissent. La lecture de l'absorbance s'effectue à 510 nm. Le coefficient d'absorption molaire à cette longueur d'onde est connu et est égal à 11180 mol<sup>-1</sup>.L.cm<sup>-1</sup> [2]. La concentration en Fe<sup>II</sup> de la solution à doser est ensuite obtenue par le calcul suivant :

$$[\text{Fe}^{\text{II}}] = \frac{(A_{\text{mesurée}} - A_{\text{blanc}}) \times 25}{0,5 l \varepsilon_{510}} \quad \text{II.3}$$

A : Absorbance.

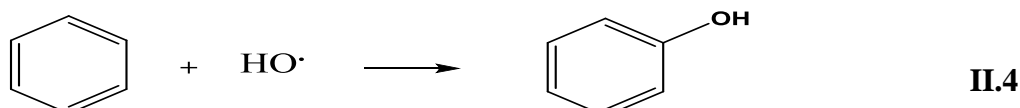
l : Trajet optique (l = 1 cm).



**Figure II.8.** Courbe d'étalonnage du Fe<sup>II</sup>.

### II.6.2. Dosage des radicaux hydroxyles (HO•)

Le benzène concentré (7 mM) a été utilisé comme piège à radicaux hydroxyles formés dans la photolyse des complexes du fer. L'hydroxylation du benzène par les HO• pour produire du phénol est un processus assez sélectif compte tenu de la grande réactivité du benzène avec HO• ( $k \approx 8 \cdot 10^9 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ ) (*Equation II.4*). En fait, étant donné les conditions des expériences, pratiquement tous les HO• devraient être piégés par le benzène.

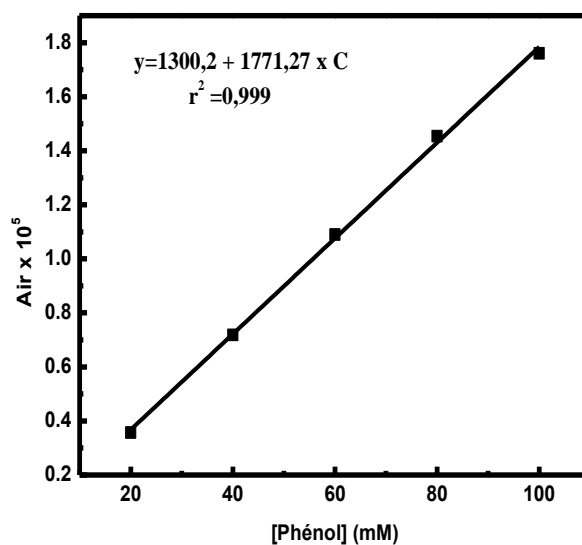


L'oxydation du benzène induite par les HO• forme le phénol avec un rendement quantique très voisin de 1 [3-5]. La vitesse de dégradation du phénol par photolyse et par certaines espèces oxydantes (par exemple, radicaux peroxyde) est négligeable par rapport à la vitesse de formation du phénol par addition du radical HO• [6]. Les concentrations des radicaux hydroxyle formés photochimiquement ont été déterminées par l'équation (II.5) :

$$C_{\text{HO}\cdot} = C_{\text{phénol}} \quad \text{II.5}$$

Où  $C_{\text{phénol}}$  est la concentration du phénol à l'instant (t).

Dans la **figure II.9** est représentée la courbe d'étalonnage par CLHP du phénol réalisée à 270 nm.



**Figure II.9** : Courbe d'étalonnage du phénol

**Références**

- [1] Y. Zuo, “Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets,” *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, n°. 15, pp. 3123–3130, 1995.
- [2] S. Gartsler, L. Brinker, T. Erbe, K. Kummerer, and R. Willmund, “Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG,” *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 24, n°. 2, pp. 90–97, 1996.
- [3] B. C. Faust and J. M. Allen, “Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloud waters and fog waters,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, n°. 6, pp. 1221–1224, 1993.
- [4] J. M. Joseph, R. Varghese, and C. T. Aravinda kumar, “Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 146, n°. 1–2, pp. 67–73, 2001.
- [5] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, and N. M. Bazhin, “Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe (III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution,” *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 89, n°. 1, pp. 183–192, 2006.
- [6] X. Liu, F. Wu, and N. Deng, “Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n°. 1, pp. 296–299, 2004.

# CHAPITRE III

## **CARACTERISATION DES COMPLEXES DU FER ET DU SUBSTRAT**

## Chapitre III. Caractérisation des complexes du Fe<sup>III</sup> et du substrat

### III.1. Synthèses des complexes du fer avec des acides organiques.

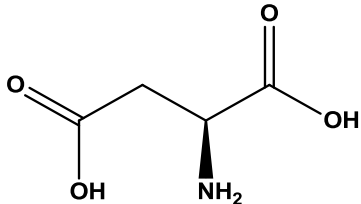
#### III.1.1. Les propriétés physico-chimiques des acides organiques

Les acides organiques ont été découverts par Scheele en 1784 [1]. Ce sont des composés chimiques de faibles poids moléculaires caractérisés d'au moins par une fonction carboxylique [2-3]. Ces acides sont produits naturellement par les micro-organismes, les plantes, les animaux et les êtres humains. Parmi ces acides carboxyliques on a étudié l'acide aspartique, acide glutamique, et l'acide lactique.

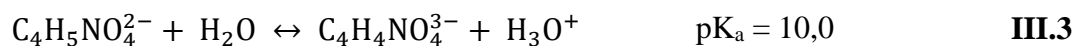
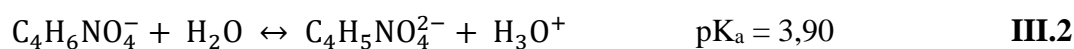
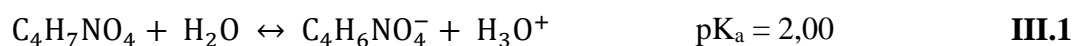
##### III.1.1.1. Acide aspartique (Asp)

L'acide aspartique (Asp) est un acide monoaminodicarboxylique de formule brute C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>4</sub> (M<sub>w</sub> = 133,10 g/mol), ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le *tableau III.1*. L'acide aspartique est naturellement présent dans certains aliments, par exemple les tomates [4]. Il est utilisé dans le domaine agroalimentaire comme matière première essentielle pour la fabrication des édulcorants nutritifs connue sous le nom d'aspartame [5], et également responsable de l'Umami [6] - le soi-disant cinquième goût. Il est aussi utilisé dans le domaine médical pour traiter, par exemple, la dépression [7].

**Tableau III.1** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide aspartique.

<b>Structure</b>	
<b>Masse molaire</b>	133,10 g/mol
<b>pKa</b>	2,0 3,9 10
<b>Solubilité</b>	4,5 g/l dans l'eau à 20 °C
<b>T<sup>0</sup> fusion</b>	270 °C
<b>pH isoélectrique</b>	2,77

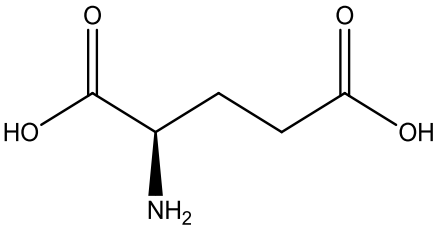
Il faut également rappeler les pK<sub>a</sub> de l'acide aspartique sont donnés par les équilibres suivants :



### III.1.1.2. L'acide glutamique (Glu)

L'acide glutamique (Glu) de formule brute (C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub>) est un acide aminé non essentiel utilisé principalement comme additif alimentaire sous forme monosodique glutamate (MSG, E621). L'acide glutamique est employé comme exhausteur de goût et est considéré par les Japonais comme étant à l'origine d'un 5<sup>ème</sup> goût : le goût UMAMI. En Europe, la dose journalière admissible est de 0 - 120 mg / kg de poids corporel, alors que cette molécule est considérée comme additif non toxique au Japon [8]. L'acide glutamique est également utilisé, en beaucoup plus faible quantité, par les industries pharmaceutiques et cosmétiques. Les propriétés physico-chimiques de l'acide glutamique sont présentées dans le *tableau III.2*.

**Tableau III.2** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide glutamique.

Structure	
	
Masse molaire	147,10 g/mol
pKa	2,10 4,07 9,47
Solubilité	7,5 g/l dans l'eau à 20 °C
T° fusion	199 °C
pH isoélectrique	2,77

Les pK<sub>a</sub> de l'acide glutamique sont établis par les équilibres suivants :



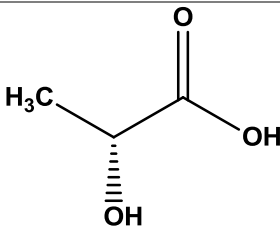
### III.1.1.3. L'acide Lactique (Lact)

L'acide lactique (Lact) est un acide di-carboxylique de formule brute C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub> (Mw = 90,08 g/mol), ses propriétés physico-chimiques sont présentées dans le *tableau III.3*. L'acide lactique est un acide organique très utilisé dans le domaine alimentaire et pharmaceutique [9]. Depuis quelques années, il est utilisé dans la fabrication de polymère biodégradable « *Poly Lactic Acid* » ou PLA) [10].

Le pK<sub>a</sub> de l'acide lactique est établis par l'équilibre suivant :



**Tableau III.3** : Les propriétés physico-chimiques de l'acide lactique.

Structure	
	
Masse molaire	90,07 g/mol
pKa	3,86
Solubilité	Miscible avec l'eau
Masse Volumique	1,25 g/cm <sup>3</sup>
T° fusion	53 °C
Pouvoir rotatoire	± 2,6 g. L <sup>-1</sup> .

### III.1.2. Le processus de complexation

Pour réaliser une complexation correcte du fer, il est important de fixer certains paramètres qui contrôlent le processus de formation des complexes. Les principales conditions opérationnelles du processus de chélation sont les suivantes : l'état d'oxydation des ions du fer, le pH de la solution et le rapport molaire Fe-Ligand [11]. La constante de stabilité d'un complexe peut

aussi donner des informations importantes sur le complexe formé par la combinaison d'un ion métallique et d'un agent chélatant. Cela déterminera si le complexe sera formé en présence d'anions concurrents, et peut nous donner aussi des indications sur la force de la liaison métal-ligand. La constante de stabilité ou constante d'équilibre ( $k$ ), exprimée en  $\log k$  ou  $\log \beta$ , a été déterminée pour de nombreux métaux et agents chélatants. Plus les valeurs du  $\log k$  sont élevées, plus l'ion métallique sera lié à l'agent chélatant et plus il est probable que le complexe est stable [11].

Dans notre travail, l'état oxydation des ions du fer est égal à 3+ (Fe<sup>III</sup>), le pH des solutions aqueuses du fer a été fixé à pH = 3,0 afin de prévenir l'évolution et/ou la précipitation des ions du fer. La détermination du rapport molaire entre le Fe<sup>III</sup> et les acides organiques (acide aspartique, acide glutamique et l'acide lactique) est effectuée à l'aide de la méthode de saturation décrite par *S. Kavlak et al (2004)* [12]. En effet, des mélanges métal-ligand ont été préparés en variant la concentration du ligand ( $C_L$ ) et en maintenant la concentration en Fe<sup>III</sup> ( $C_M$ ) constante à 0,30 mM. Le volume de la solution est bien entendu maintenu constant.

Dans notre étude, les longueurs d'onde correspondant à l'absorbance caractéristique de nos complexes Fe<sup>III</sup>-aspartate (Fe<sup>III</sup>-Asp), Fe<sup>III</sup>-glutamate (Fe<sup>III</sup>-Glu) et Fe<sup>III</sup>-lactate (Fe<sup>III</sup>-Lact) sont 214 nm, 251 nm et 348 nm, respectivement.

Pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, la **figure III.1(a)** montre l'évolution de l'absorbance à 214 nm en fonction du rapport molaire  $C_L/C_M$ , qui augmente avec l'augmentation de la concentration en acide aspartique. Lorsque la concentration en acide est proche de 0,30 mM, elle devient stable. Cette observation indique que le Fe<sup>III</sup> a été totalement complexé par l'acide aspartique. Le rapport molaire entre le Fe<sup>III</sup> et l'acide aspartique est égal dans ces conditions à 1 :1. Pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Glu, on a trouvé le même résultat que le premier complexe, l'absorbance à 251 nm augmente avec l'augmentation de la concentration en acide glutamique. Lorsque la concentration en acide est proche de 0,30 mM, elle devient stable, donc le rapport molaire entre le Fe<sup>III</sup> et l'acide glutamique est égal dans ces conditions à 1 :1 (**Figure III.2(a)**). Pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Lact la stabilisation de l'absorbance à 348 nm en fonction du rapport molaire  $C_L/C_M$  est obtenue pour un rapport molaire égale 1:2 (**Figure III.3(a)**).

#### Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité

Les constantes de stabilité ainsi que la stœchiométrie ont été déduites de *l'équation III.8* (**Figures III.1(b), III.2(b), III.3(b)**) :



$$\text{Log} \left( \frac{A_i}{A_{\max} - A_i} \right) = n \text{Log} L_C + \text{Log} \beta \quad \text{III.8}$$

$A_i$  : l'absorbance correspondant à la partie croissante de la courbe de saturation *figure III.1(a), III.2(a), III.3(a)*.

$A_{\max}$  : l'absorbance correspondant au palier de la courbe de saturation *figures III.1(a), III.2(a), III.3(a)*.

$\text{Log} \beta$  : constante de stabilité.

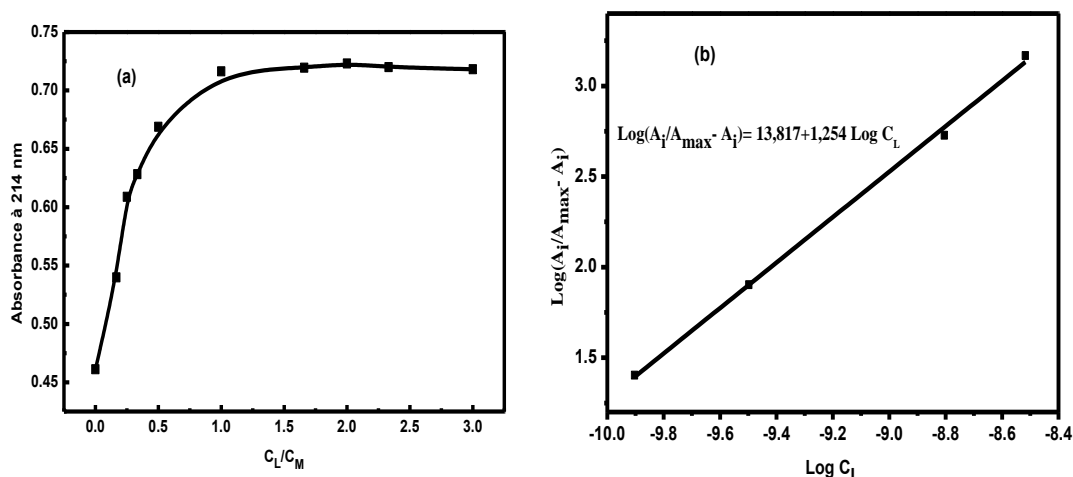
$C_L$  : la concentration en ligand correspondant à chaque  $A_i$ .

$n$  : rapport stœchiométrique ( $C_L / C_M$ ).

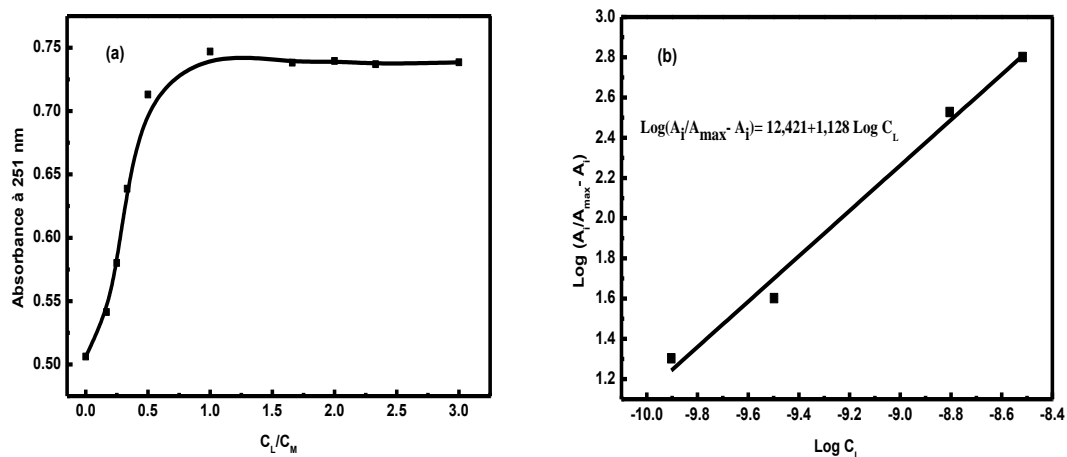
Les résultats sont récapitulés dans le *tableau III.4*, il s'avère que notre résultat est en accord avec la littérature.

**Tableau III.4** : la stœchiométrie et la constante de stabilité des complexes du fer.

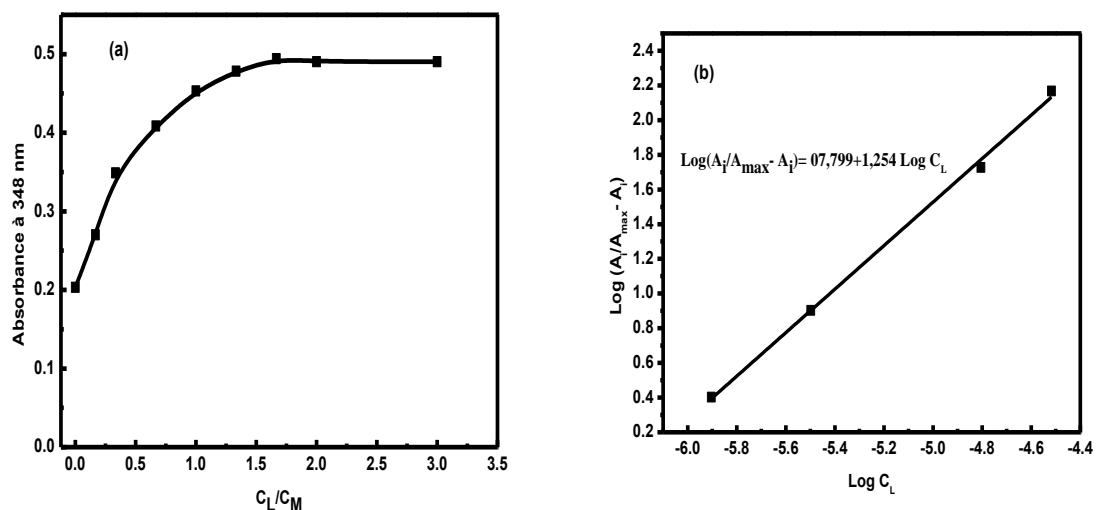
Complexe	Fe(III) : Acide	La spéciation du	Log $\beta$ à	Log $\beta$ à
		complexe à	pH = 3,0	pH = 3,0
		pH = 3,0	(notre travail)	[référence]
Fe <sup>III</sup> -Asp	1:1	FeAsp <sup>+</sup> [13]	13,81	13,16 [14]
Fe <sup>III</sup> -Glu	1:1	FeHGlu	12,42	11,25 [15]
Fe <sup>III</sup> -Lact	1:2	FeLact [16]	07,79	06,40 [17]



**Figure III.1.** (a) La variation de l'absorbance à 214 nm de Fe<sup>III</sup>-Asp en fonction du rapport  $C_L/C_M$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,07 \pm 0,05$ . (b)  $\text{Log} (A_i/A_{\max} - A_i)$  en fonction du  $\text{Log} C_L$ .



**Figure III.2.** (a) La variation de l'absorbance à 251 nm de Fe<sup>III</sup>-Glu en fonction du rapport  $C_L/C_M$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,00 \pm 0,05$ . (b)  $\text{Log}(A_i/A_{\text{max}} - A_i)$  en fonction du  $\text{Log } C_L$ .



**Figure III.3.** (a) La variation de l'absorbance à 348 nm de Fe<sup>III</sup>-Lac en fonction du rapport  $C_L/C_M$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,02 \pm 0,05$ . (b)  $\text{Log}(A_i/A_{\text{max}} - A_i)$  en fonction du  $\text{Log } C_L$ .

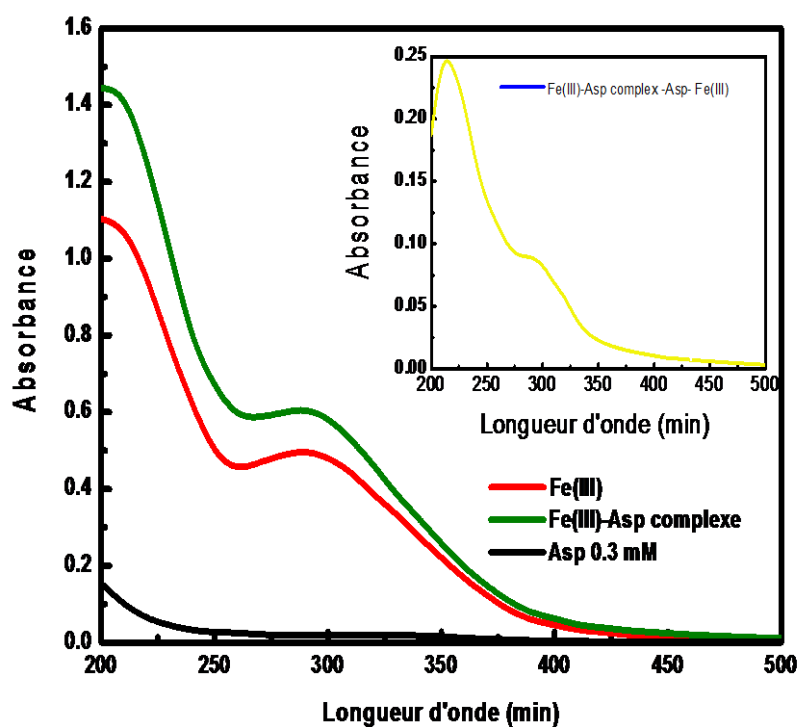
## III.2. Complexe Fe<sup>III</sup>-aspartate (Fe<sup>III</sup>-Asp)

### III.2.1. Caractérisation du complexe Fe<sup>III</sup>-aspartate

Pour la bonne compréhension du comportement photochimique du complexe de fer avec l'acide aspartique (Fe<sup>III</sup>-Asp) en solution aqueuse, il est indispensable de connaître un certain nombre de paramètres tels que le spectre d'absorption UV-visible, les coefficients d'absorption molaires, ainsi la stabilité en absence de la lumière.

### III.2.1.1. Caractéristiques spectrales

Le spectre UV-visible de l'acide aspartique, Fe<sup>III</sup> et du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp (pH ~ 3,0) sont illustrés dans **figure III.4**. L'acide aspartique (Asp), non complexé, n'absorbe pas de façon significative au-delà de 260 nm. Le spectre d'absorption du Fe<sup>III</sup> (0,3 mM) en solution aqueuse montre une forte bande d'absorption à 296 nm en raison de l'existence d'espèces de fer telles que Fe(OH)<sup>2+</sup> et Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> [18]. D'autre part, le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp est caractérisé par une absorption très faible dans le domaine du visible ( $\epsilon_{365 \text{ nm}} = 378 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), cette absorbance devient importante en se rapprochant des courtes longueurs d'onde ( $\epsilon_{310 \text{ nm}} = 1833 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ,  $\epsilon_{214 \text{ nm}} = 5597 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ ). La figure en insert montre que l'allure du spectre de l'acide aspartique est complètement modifiée confortant ainsi l'hypothèse de la formation de complexe Fe<sup>III</sup>-Asp dans le mélange.

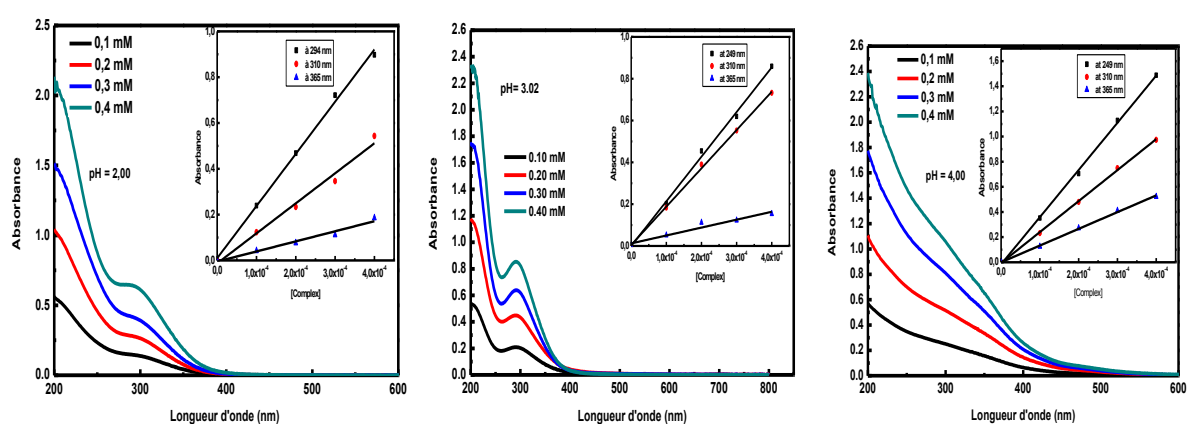


**Figure III.4.** Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide Asp (0,30 mM), Fe<sup>III</sup> (0,30 mM) et du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, pH = 3,0. **Insert :** Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe<sup>III</sup>Asp-Fe<sup>III</sup>-Asp].

Dans le tableau suivant sont donnés les différents coefficients d'absorption molaire d'une solution de Fe<sup>III</sup>-Asp de 0,30 mM en fonction du pH déterminé à partir des courbes d'étalonnage de Fe<sup>III</sup>-Asp par spectrophotométrie UV-Visible (**Figure III.5**).

**Tableau III.5.** Coefficients d'absorption molaire du Fe<sup>III</sup>-Asp (0,30 mM) en fonction du pH de la solution.

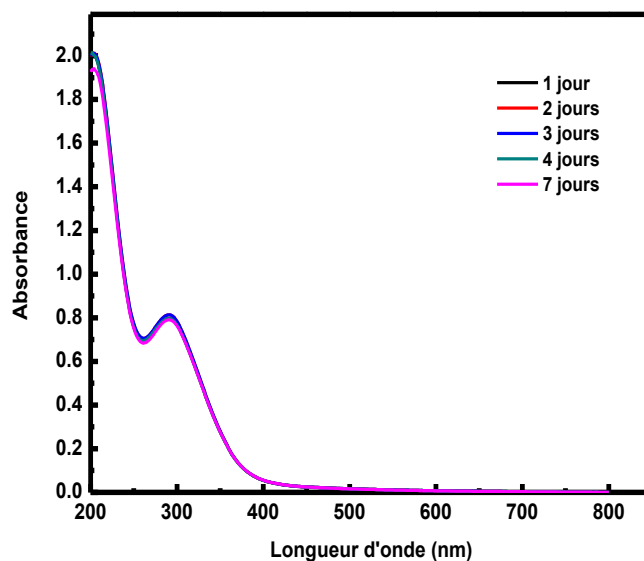
pH	$\epsilon_{214 \text{ nm}} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{310 \text{ nm}} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$	$\epsilon_{365 \text{ nm}} \text{ Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$
2.0	4616	1310	440
3.0	5597	1833	378
4.0	5288	2464	1329

**Figure III.5 :** Courbes d'étalonnage du Fe<sup>III</sup>-Asp (0.30 mM) par spectrophotométrie en fonction du pH de la solution.

Quelle que soit la longueur d'onde d'analyse, on a obtenu donc une très bonne linéarité sur tout le domaine de pH étudié pour une concentration variante de 0,10 mM à 0,40 mM. Ce résultat est en bon accord avec notre hypothèse, la formation d'un complexe 1:1.

### III.2.1.2. Stabilité du complexe

Afin d'étudier la stabilité du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, une solution contenant le complexe (0,30 mM ; pH = 3,6) a été conservée à l'obscurité et à température ambiante pendant 07 jours. La **figure III.6** montre l'évolution du spectre en fonction du temps de vieillissement, le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp est stable en solution aqueuse.



**Figure III.6.** Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,30 mM ; pH = 3,6).

Dans la suite du travail, la solution mère du complexe (6,00 mM) a été conservée au réfrigérateur à une température de 6 °C.

### III.2.2. Propriété photochimique du complexe Fe<sup>III</sup>-aspartate

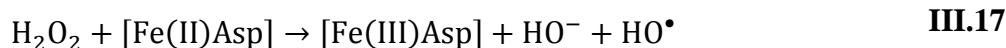
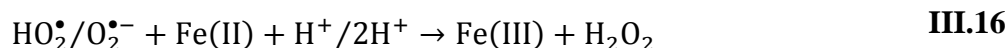
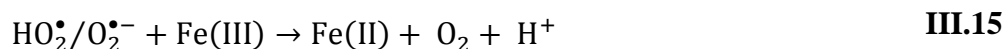
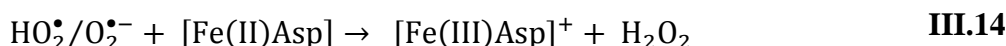
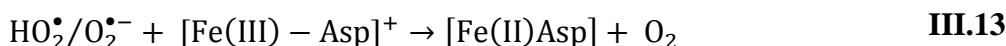
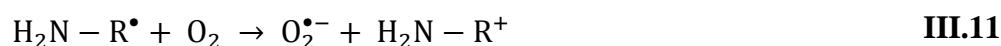
Dans cette partie, en fonction du système d'irradiation utilisé, nous avons suivi les cinétiques de la photolyse du complexe. Ces études ont été réalisées principalement par spectrophotométrie UV-Visible. Comme on l'a vu dans la partie bibliographique, la photolyse des complexes organiques du Fe<sup>III</sup> est censée libérer le Fe<sup>II</sup> par réduction du Fe<sup>III</sup> selon un mécanisme de transfert de charge LMCT lors de la réaction photochimique. Ce fait peut être suivi par spectroscopie UV-Visible vu les variations appréciables du point de vue de l'absorbance des espèces disparues et apparues simultanément.

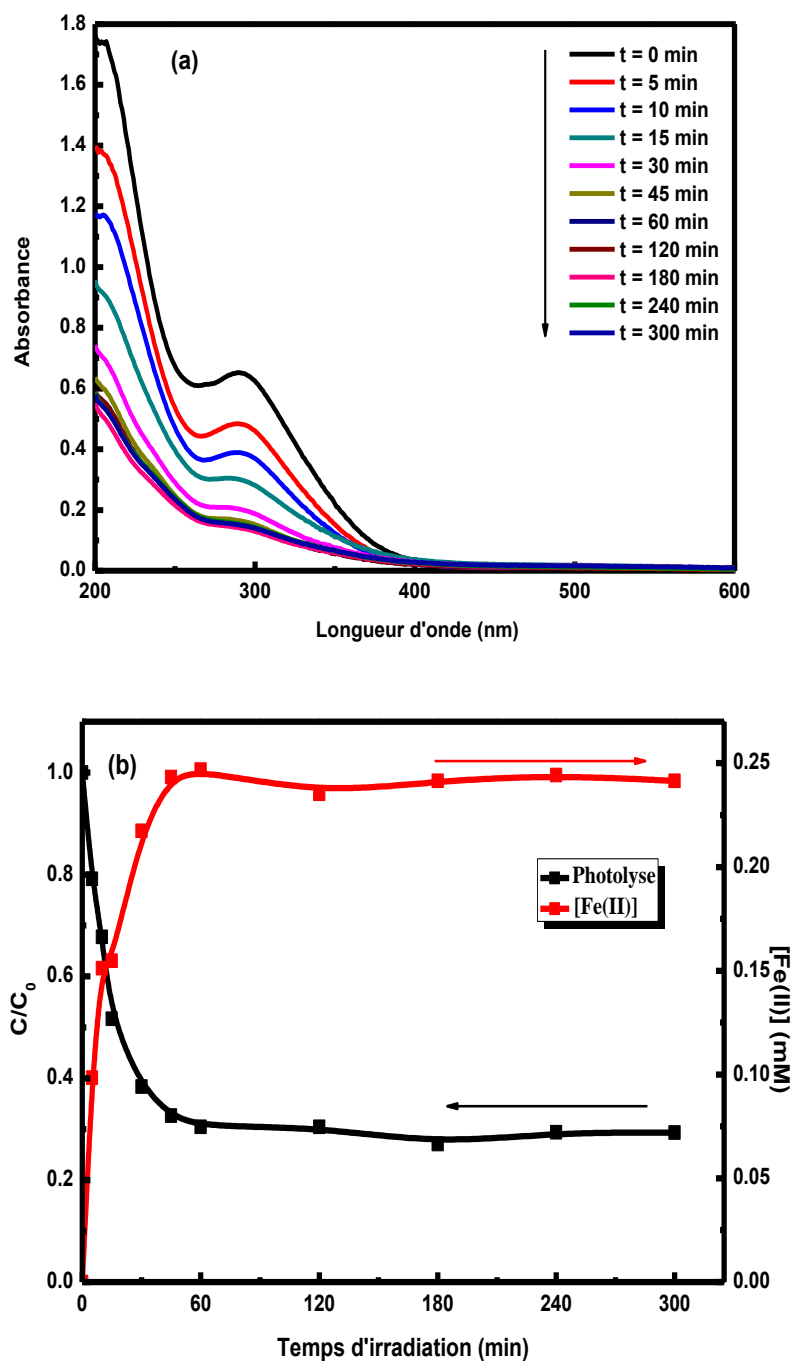
#### III.2.2.1. Photolyse du Complexe Fe<sup>III</sup>-Asp sous irradiation polychromatique.

La photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp ([Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM) a été étudiée en solution aqueuse à pH naturel (pH = 3,6) sous irradiation à 365 nm. Au cours de l'irradiation des prélèvements de 3 ml ont été effectués et analysés. La *figure III.7(a)*, qui représente les spectres d'absorption du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp enregistrés à différents temps d'irradiation montre une diminution de l'absorbance tout au long du spectre en fonction du temps. Par contre, dans l'obscurité et à température ambiante, le spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp reste le même (*Figure III.6*). Ces résultats ont révélé que le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp est photochimiquement réactif sous irradiation UV. La cinétique de la photolyse estimée au niveau de la bande

caractéristique située à 214 nm est très rapide au début du temps d'irradiation et atteinte un plateau après environ 60 min (**Figure III.7(b)**).

Lors de la photolyse du complexe, le Fe<sup>II</sup> formé est suivi par dosage complexométrique à l'orthophénantroline. Le résultat montre que la cinétique de formation du Fe<sup>II</sup> est en parfaite corrélation avec la photolyse complexe (**Figure III.7(b)**). En effet, la concentration maximale en Fe<sup>II</sup> est d'environ 0,24mM. Rappelons que la concentration maximale de Fe<sup>II</sup> a toujours été inférieure à la quantité de Fe<sup>III</sup> initialement introduite. Cela s'explique par la ré-oxydation du Fe<sup>II</sup> en Fe<sup>III</sup>. Ce résultat a démontré la capacité du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp à générer du Fe<sup>II</sup> et de l'anion radical aspartate par LMCT (**Réaction III.9**) [13]. Bien qu'un certain nombre d'études aient été rapportées, que l'anion radical aspartate peut réagir avec l'oxygène dissous dans l'eau pour former des radicaux superoxydes (O<sub>2</sub><sup>•-</sup>) (**Réaction III.11**). Le radical O<sub>2</sub><sup>•-</sup> et sa forme conjugué HO<sub>2</sub><sup>•</sup> (**Réaction III.12**) peut réagir avec le complexe de fer (**Réactions III.13-III.14**) [16] ou, par disproportionnement, conduit à la formation de peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (**Réactions III.15-III.16**) [19-21], et des HO<sup>•</sup> (**Réactions III.17-III.18**).





**Figure III.7 :**(a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp (0,30 mM ; pH = 3,6) lors de l'irradiation à 365nm. (b) Cinétique de disparition du complexe et formation du Fe<sup>II</sup>.

### III.2.2.2. Etude paramétrique et mécanistique sur la photolyse du Fe<sup>III</sup>-Asp

Plusieurs paramètres ont une influence sur l'évolution du processus photochimique tant sur le plan cinétique que sur le plan mécanistique.

- **Influence du pH initial**

Trois expériences ont été menées avec des solutions de Fe<sup>III</sup>-Asp de même concentration (0,30 mM) à des valeurs de pH différentes (pH = 2,0 ; pH = 3,0 et pH = 4,0). Pour la même période d'irradiation, l'efficacité de phototransformation du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp a diminué avec l'augmentation du pH. Après 300 min d'irradiation, 72,20 % ( $k_r = (0,045 \pm 0,002) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$ ) du complexe ont été photolysés à pH = 2,0, tandis que 70,77 % ( $k_r = (0,066 \pm 0,003) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$ ), et 16,45 % ( $k_r = (0,005 \pm 0,001) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,96$ ) ont été photolysés à pH = 3,0 et 4,0, respectivement. En outre, la cinétique de la formation de Fe<sup>II</sup> a également été optimisée à un pH = 2,0. Les résultats sont résumés dans le **tableau III.6**, ils peuvent être expliqués par la spéciation du complexe en fonction du pH décrite par *Vukosav et.al (2014)* [22], et *Aurélié Marion et.al (2018)* [13]. Des résultats similaires ont été obtenus par *Dekkiche et.al (2018)* en utilisant du malonate et du malate [23].

**Tableau III.6** : Disparition en pourcentage du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp en fonction du pH.

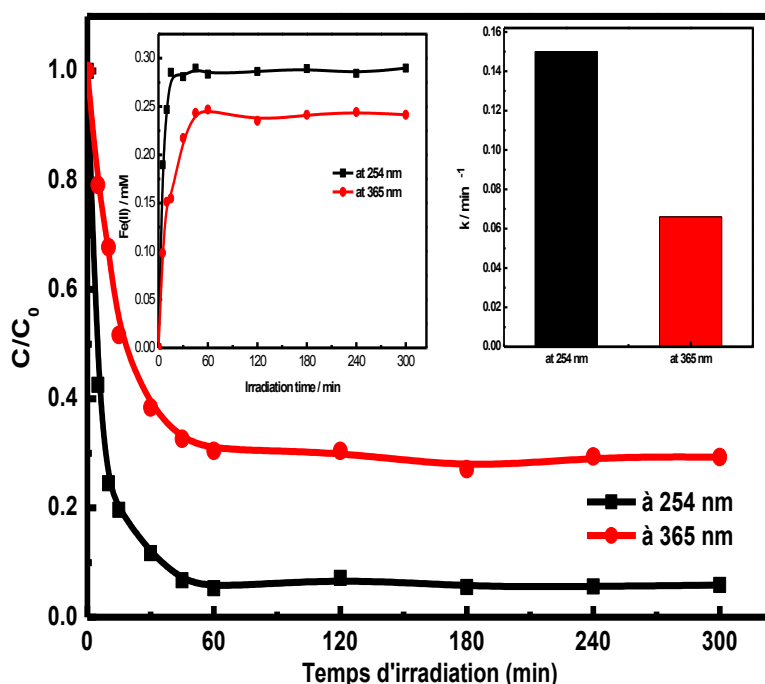
pH	2,0	3,0	4,0
Disparition (%)	72,20 %	70,77	16,45
[Fe <sup>II</sup> ] <sub>max</sub> (mM)	0,25	0,24	0,05

- **Influence de la longueur d'onde d'irradiation**

Il est tout à fait admis que le processus photocatalytique est tributaire de la source d'irradiation que ce soit en matière de flux photonique ou de la nature d'irradiation qu'elle soit naturelle ou simulée. Afin de voir l'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur l'efficacité du processus photochimique, une solution du complexe de Fe<sup>III</sup>-Asp (0,30 mM) a été irradiée à l'aide de deux types de lampes, une lampe dont le spectre d'émission présente un maximum à 365 nm, la seconde est une lampe germicide UV, émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm. La disparition du complexe est plus rapide à courte longueur d'onde ( $\lambda = 254 \text{ nm}$  ;  $k_r = 0,15 \pm 0,01 \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$ ) (**Figure III.8**). La formation du Fe<sup>II</sup> a été suivie dans les mêmes conditions, la **figure en insert de la figure III.8** montre que les cinétiques de formation du Fe<sup>II</sup> ont la même tendance que la disparition du complexe néanmoins la formation est plus importante à 254 nm. En effet, même si la cinétique de la formation de Fe<sup>II</sup> a la même allure, la concentration de Fe<sup>II</sup> a atteint le pseudo plateau est



d'environ 0,28 mM à 254 nm alors qu'elle est de 0,241 mM à 365 nm. Ce phénomène s'explique par le fait que l'excès d'énergie à courte longueur d'onde favorise le processus photo-redox.



**Figure III.8** : Disparition du Fe<sup>III</sup>-Aspartate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation. [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM (pH ~ 3,6), T = 298,00 K. **Insert** : Formation du Fe<sup>II</sup> dans différentes sources de lumière. [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM (pH naturel d'environ 3,6), T = 298,00 K.

### III.3. Complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate (Fe<sup>III</sup>-Glu)

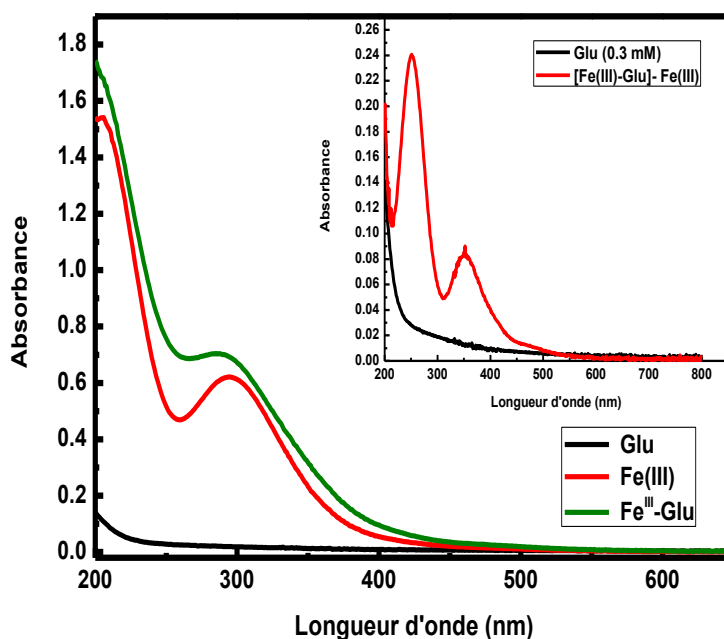
#### III.3.1. Caractérisation du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate

Comme dans le cas du Fe<sup>III</sup>-Asp, la caractérisation du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu est une étape importante après sa synthèse, nous allons dans ce cas suivre la même procédure et comparer dans la suite son comportement sous irradiations lumineuses avec le complexe précédent.

##### III.3.1.1. Caractéristiques spectrales

Le spectre UV-visible de l'acide glutamique (Glu), Fe<sup>III</sup> et du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (pH ~ 3,0) sont illustrés dans la *figure III.9*. L'acide glutamique (Glu), non complexé n'absorbe pas de façon significative au-delà de 260 nm. Le spectre d'absorption du Fe<sup>III</sup> (0,30 mM) en solution aqueuse montre une forte bande d'absorption à 296 nm en raison de l'existence d'espèces de fer telles que Fe(OH)<sup>2+</sup> et Fe(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> [18]. En ce qui concerne le spectre du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu, une augmentation de l'absorbance est observée à environ 290 nm. La figure en insert

montre que la structure de l'acide glutamique est complètement modifiée confortant ainsi l'hypothèse de la formation de complexe Fe<sup>III</sup>-Glu dans le mélange.

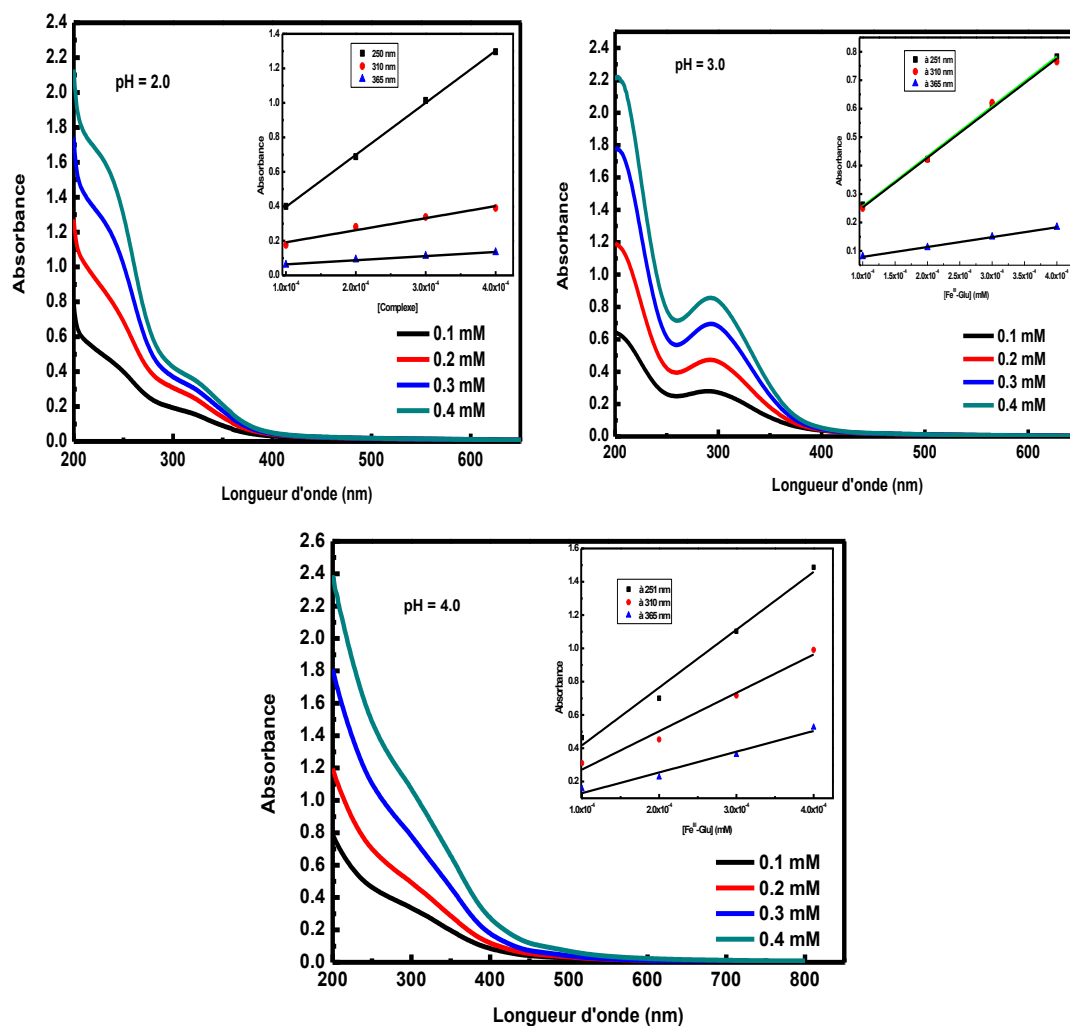


**Figure III.9.** Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide glutamique (0,30 mM), Fe<sup>III</sup> (0,30 mM) et du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM), pH =3,0. **Insert :** Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe<sup>III</sup>Glu-Fe<sup>III</sup>].

Dans le *tableau III.7* sont donnés les différents coefficients d'absorption molaire d'une solution de Fe<sup>III</sup>-Glu de 0,30 mM en fonction du pH déterminé à partir des courbes d'étalonnage de Fe<sup>III</sup>-Glu par spectrophotométrie UV-Visible (*Figure III.10*).

**Tableau III.7.** Coefficients d'absorption molaire du Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM) en fonction du pH de la solution.

pH	$\epsilon_{250 \text{ nm}} (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{310 \text{ nm}} (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$	$\epsilon_{365 \text{ nm}} (\text{Mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1})$
2.0	3016	699	238
3.0	1753	1743	346
4.0	3751	2464	1329



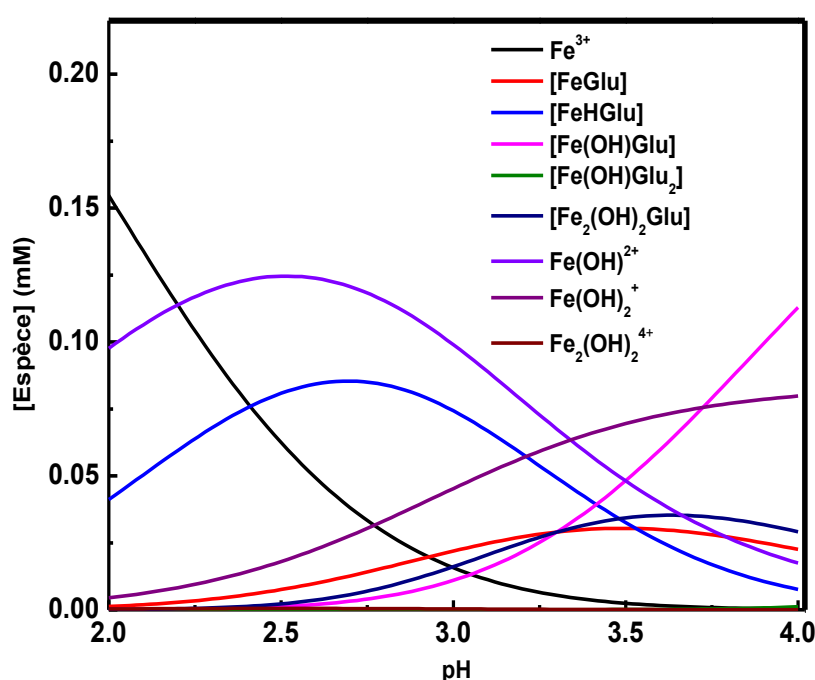
**Figure III.10** : Courbes d'étalonnage du  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu (0,30 mM) par spectrophotométrie en fonction du pH.

### III.3.1.2. Spéciation du complexe

Nous avons déterminé la spéciation du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glutamate ( $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ) ; ( $[\text{Glu}] = 0,30 \text{ mM}$ ) à l'aide du programme de simulation et de spéciation Hyperquad [24]. La **figure III.11** présente le diagramme de spéciation du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  en présence de l'acide glutamique en fonction du pH, plusieurs complexes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  sont formés avec l'acide glutamique [25]:  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Glu})]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{HGlu})]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Glu}_2]$ ,  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OH})\text{Glu}]$  et  $[\text{Fe}^{\text{III}}_2(\text{OH})_2\text{Glu}]$ . Les molécules d'eau des complexes du fer ont été ignorées pour des raisons de clarté. Les constantes de stabilité des différentes formes du complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -glutamate sont représentées dans le **tableau III.8**.

**Tableau III.8.** Constante de stabilité des différentes formes du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate

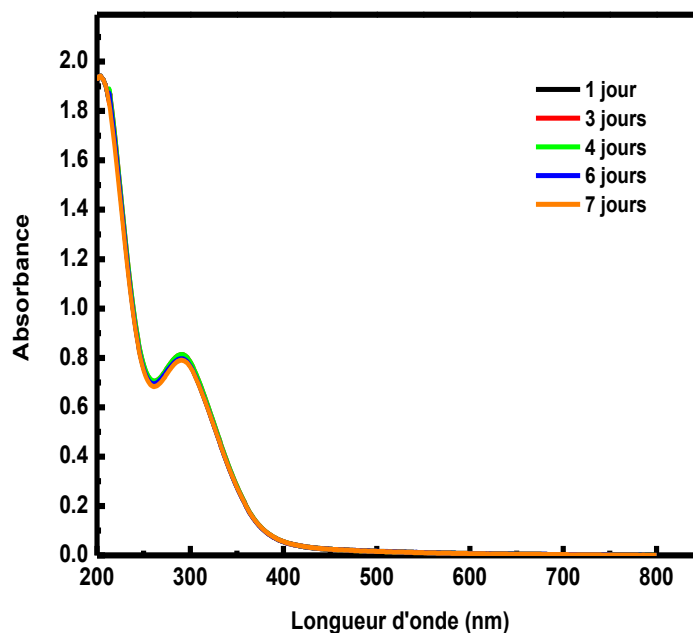
Complexe	Constante de stabilité
	Log $\beta$
[Fe(Glu)]	11,83
[Fe(HGlu)]	15,36
[Fe <sup>III</sup> (OH)Glu]	8,53
[Fe(OH)Glu <sub>2</sub> ]	16,44
[Fe <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> Glu]	10,50



**Figure III.11 :** Spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate en fonction du pH [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, [Glu] = 0,30 mM, programme de simulation et de spéciation Hyperquad (HySS2009)[24].

### III.3.1.3. Stabilité du complexe

Le suivi d'une solution du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) a été réalisé à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les spectres d'absorption UV-Visible à différents temps de vieillissement ne révèlent aucune évolution spectrale décelable (*Figure III.12*). Ceci montre que le complexe Fe<sup>III</sup>-Glu est stable en solution aqueuse. Pour la suite du travail, la solution mère du complexe (6,00 mM) a été maintenue au réfrigérateur à une température de 6 °C pour une conservation prolongée.

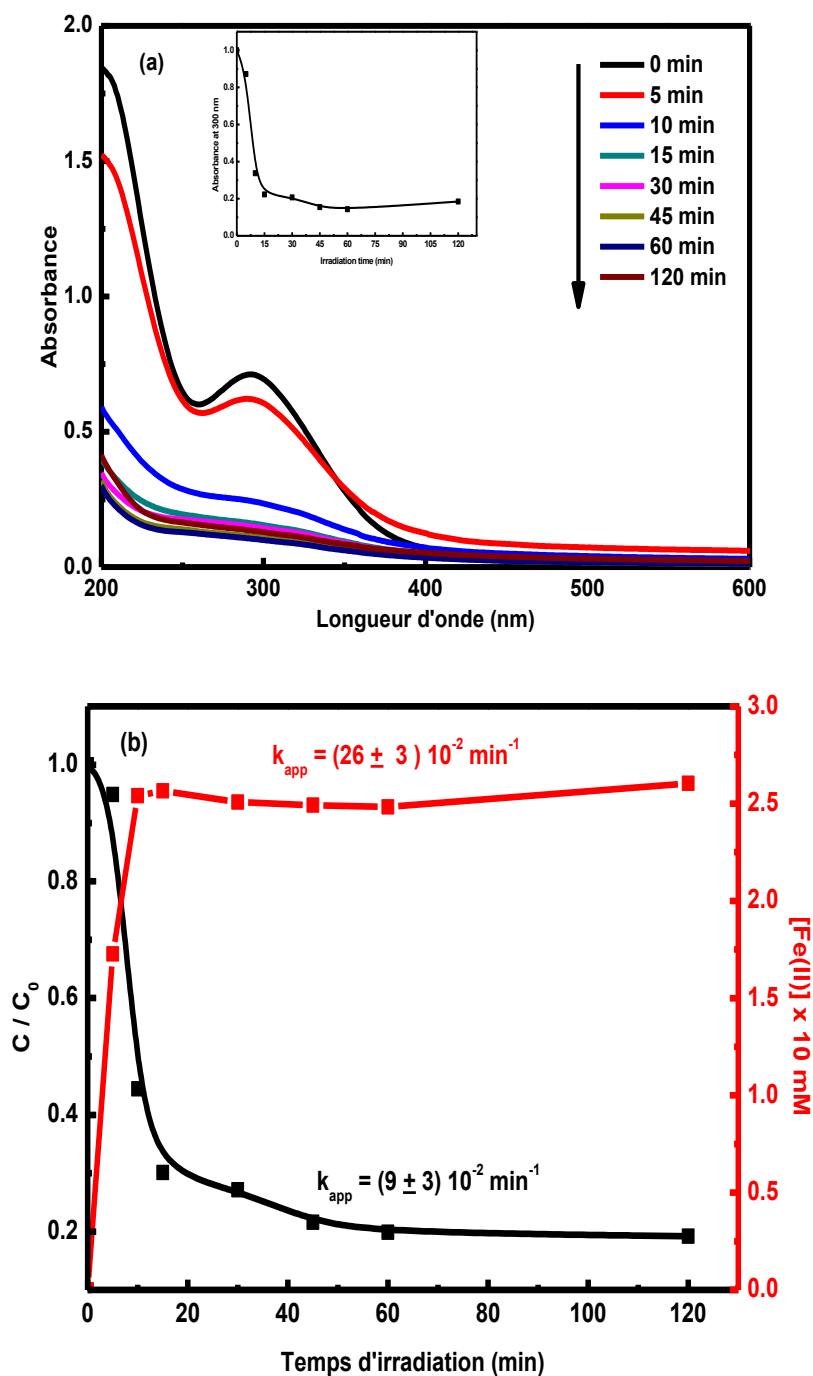


**Figure III.12.** Evolution du spectre UV-Visible d'une solution contenant le complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante.

### III.3.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate

#### III.3.2.1. Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Glu sous irradiation polychromatique

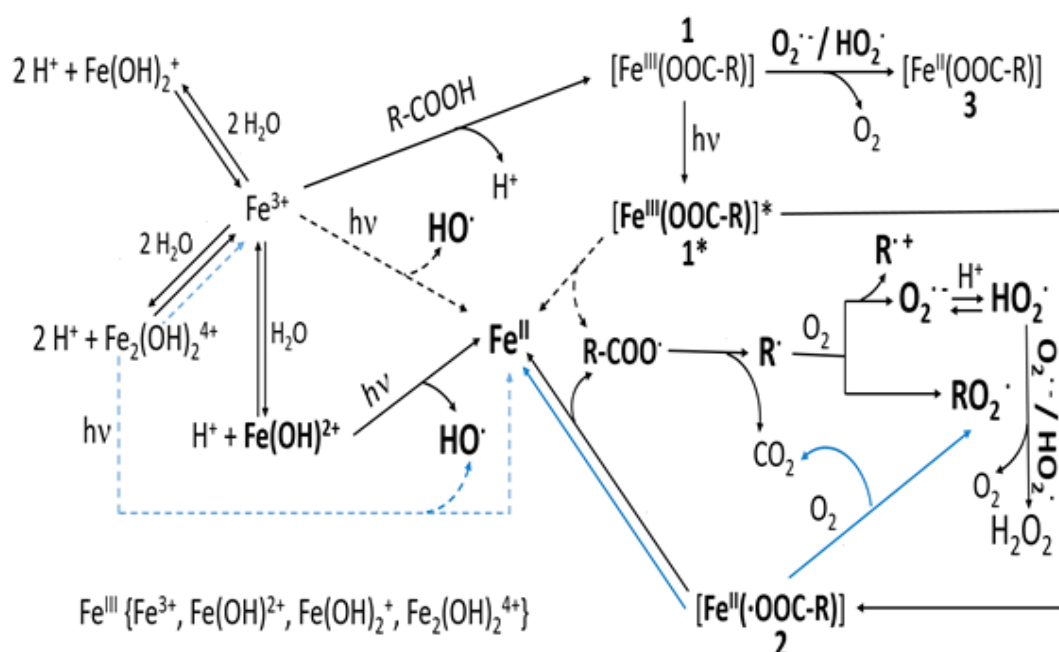
La photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) sous irradiation à 365 nm en solution aqueuse et en milieu aéré a été suivie par spectrophotométrie. La *figure III.13(a)* reporte l'évolution du spectre du mélange lorsqu'il subit l'effet de l'irradiation au cours du temps, montre la diminution de l'absorbance sur l'ensemble du spectre. La cinétique de disparition de ce complexe estimée au niveau de la bande caractéristique située à 250 nm, montre que la disparition de ce complexe est très rapide. En fait, environ 80,14 % du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu ( $k_r = (9,00 \pm 3,04) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) sont photolyse après 60 minutes d'irradiation (*Figure III.13(b)*). Comme dans le cas du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, la cinétique de formation du Fe<sup>II</sup> a été suivie durant la photolyse. En examinant la cinétique de formation illustrée sur la *figure III.13 (b)*, il ressort une corrélation entre la formation du Fe<sup>II</sup> et la disparition du complexe.



**Figure III.13.** (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM ; pH = 3,6) lors de l'irradiation à 365 nm. (b) Cinétique de disparition du complexe et la formation du Fe<sup>II</sup>.

La photolyse des complexes de Fe<sup>III</sup> avec les acides carboxyliques par rayonnement ( $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})] \rightarrow [\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})]^*$ , schéma III.1) suivie du changement de l'état d'oxydation du fer à +2, probablement par un transfert d'électrons dans la sphère interne. Le transfert d'électrons du carboxylate vers le Fe<sup>III</sup> est le principal processus photochimique et le complexe

radicalaire [Fe<sup>II</sup>(OOC-R)] (2) provient de l'état thermalisé du [Fe<sup>III</sup>(OOC-R)] [26]. Les mélanges de Fe<sup>III</sup>+Glu contiennent plus de complexes, ce qui explique que le taux de photolyse observé contient la contribution de toutes ces espèces, qui ne se décomposent probablement pas exactement au même rythme. Il a été estimé que l'activation du complexe excité ([Fe<sup>III</sup>(OOC-R)]\*, schéma III.1) se fait principalement (99,6 %) par un complexe radical de longue durée [Fe<sup>II</sup>(-OOC-R)] (2, schéma III.1) [27]. Un comportement similaire a été constaté pour de nombreux autres complexes Fe<sup>III</sup>-carboxyliques [28]. Le complexe [Fe<sup>II</sup>(-OOC-R)] (2) se décompose en Fe<sup>II</sup> et en RCOO•, et ce dernier conduit à R• et CO<sub>2</sub> (Schéma III.1).

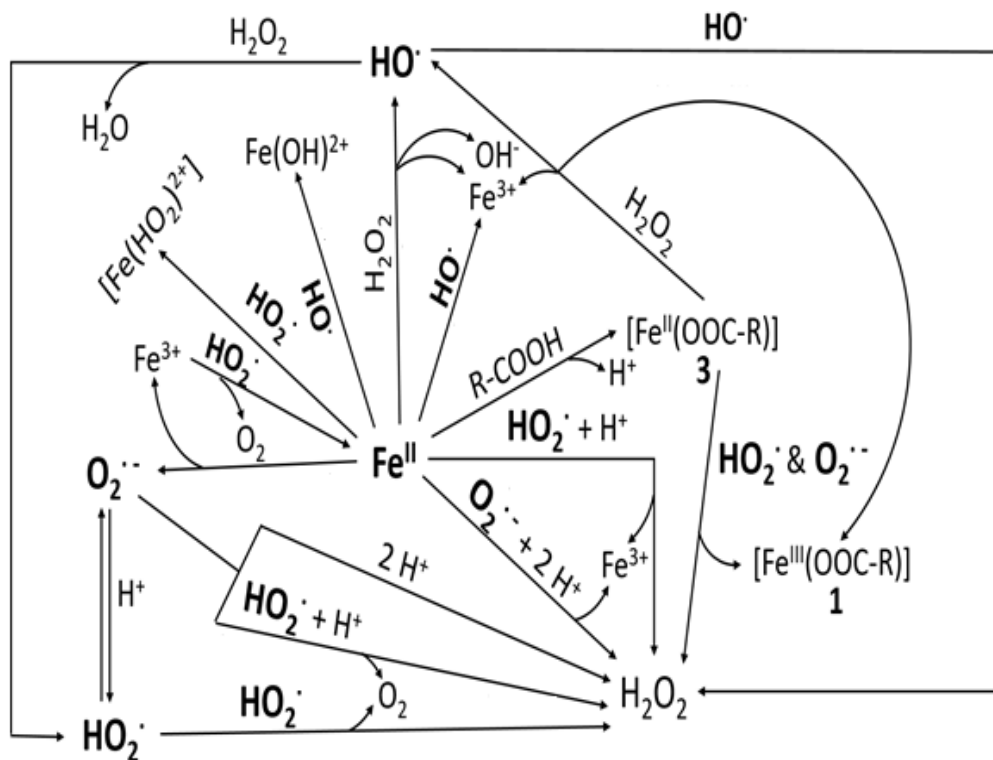


**Schéma III.1.** Principales voies de formation du Fe<sup>II</sup> dans la photolyse des mélanges Fe<sup>III</sup>+acide carboxylique. Les molécules d'eau sont éliminées pour des raisons de simplicité.

[Fe<sup>III</sup>(OOC-R)] comprend tous les complexes du fer(III)-carboxyliques. Les flèches en pointillés correspondent aux voies de photolyse ayant un poids moindre. Les flèches bleues appartiennent au même processus chimique.

En présence d'oxygène moléculaire, les radicaux (R•) présents dans le milieu génèrent le radical peroxyde ( $RO_2^{\bullet}$ ) avec  $k = 2.10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [29], et le radical R<sup>•+</sup> et le radical superoxyde ( $O_2^{\bullet-}$ ) [30], qui selon l'acidité moyenne forme le radical hydroperoxyde ( $HO_2^{\bullet}$ ), qui pourrait se transformer en peroxyde d'hydrogène [31-32]. Le radical hydroperoxyde peut également être décomposé par le Fe<sup>III</sup> en oxygène et en Fe<sup>II</sup> ou interagir avec le Fe<sup>II</sup> pour donner naissance à [Fe(HO<sub>2</sub>)]<sup>2+</sup> (Schéma III.2). HO<sub>2</sub><sup>•</sup>/O<sub>2</sub><sup>•-</sup> peut réagir avec les complexes de Fe<sup>II</sup> et Fe<sup>III</sup> [27].

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> réagit avec le Fe<sup>II</sup> photogénéré par la réaction de Fenton classique et génère le radical hydroxyle HO• (*Schéma III.2*) [33-35]. Le Fe<sup>II</sup> peut régénérer le Fe<sup>III</sup> par photo-réaction avec l'oxygène moléculaire [36], et par réaction avec le radical hydroxyle [37] (*Schéma III.2*).



**Schéma III.2** : Principales réactions du Fe<sup>II</sup> ayant lieu dans la photolyse des complexes du Fe<sup>III</sup> avec les acides carboxyliques. Les molécules d'eau des complexes de fer sont négligées pour des raisons de simplicité.

### III.3.2.2. Etude paramétrique et mécanistique

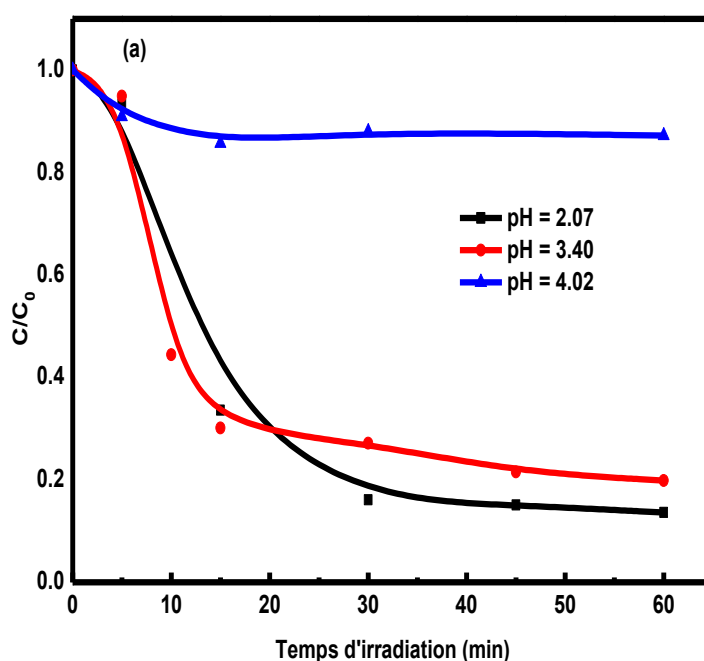
- **Influence du pH initial**

Le pH a un effet important sur la photolyse des complexes de fer avec les acides organiques puisqu'elle affecte directement la spéciation du fer (organique et inorganique), et donc influence de manière significative le processus photochimique, ce qui est confirmé par les cinétiques de disparition du Fe<sup>III</sup>-Glu en fonction du pH présentées à la *figure III.14* et les paramètres de réaction collectés dans le *tableau III.9*. La constante de vitesse de photodégradation du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu augmente avec le pH, un comportement similaire a été signalé en utilisant le système Fe<sup>III</sup>-oxalate.



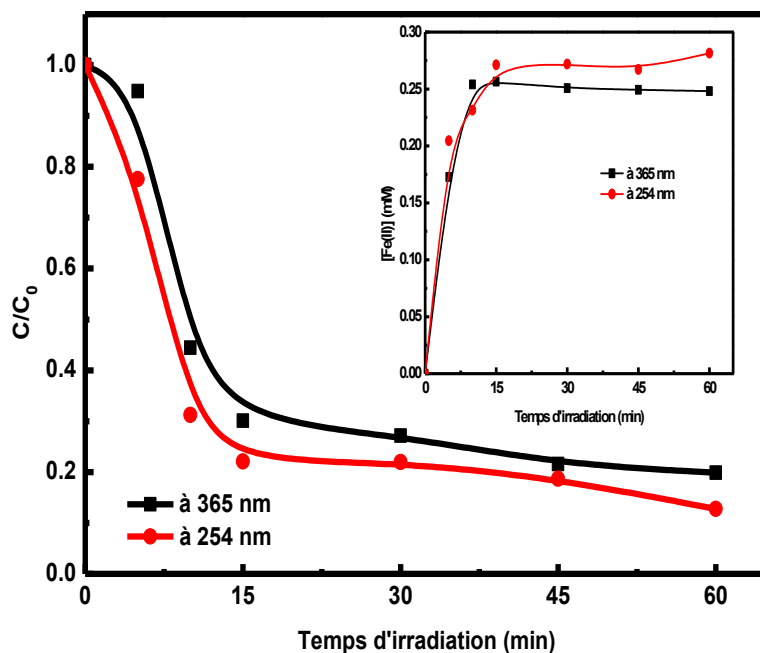
**Tableau III.9 :** Influence du pH sur la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu et sur la constante de vitesse  $k_r$  de la photolyse de ce complexe.

pH	Photolyse en %.	$k_r \cdot 10^2$ (min <sup>-1</sup> )
2.0	86,35	$7,07 \pm 3,00$
3.4	80,14	$9,00 \pm 3,04$
4.0	12,75	$26,27 \pm 9,17$

**Figure III.14.** Cinétique de disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu à différentes valeurs de pH

- **Influence de la longueur d'onde d'irradiation**

L'effet de la longueur d'onde d'irradiation sur la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu a été étudié à pH libre en utilisant deux lampes, la première est une lampe émettant un rayonnement polychromatique ( $300 \text{ nm} < \lambda < 450 \text{ nm}$ ), la deuxième est une lampe émettant principalement un rayonnement monochromatique à 254 nm. Lors de l'irradiation à 254 nm la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,30 mM ; pH = 3,2) suit une cinétique de même allure que celle observée lors de l'irradiation polychromatique. Cependant la cinétique est plus rapide à courte longueur d'onde (*Figure III.15*).



**Figure III.15** : Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Glutamate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation.

[Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM (pH ~ 3,2), T = 293,00 K. **Insert** : Formation du Fe<sup>II</sup>.

La principale cause de la photolyse rapide du Fe<sup>III</sup>-Glu avec la lampe germicide est probablement l'intensité de la lampe qui est plus grande que celle de la lampe polychromatique. Dans le même temps, le suivi de la formation du Fe<sup>II</sup> libéré dans ces conditions montrant également la forte dépendance de la longueur d'onde d'irradiation. En effet, même que les cinétiques ont la même allure, la concentration du Fe<sup>II</sup> libéré à 254 nm est très importante que celle à 365 nm (*Figure en insert*).

### III.4. Complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate (Fe<sup>III</sup>-Lact)

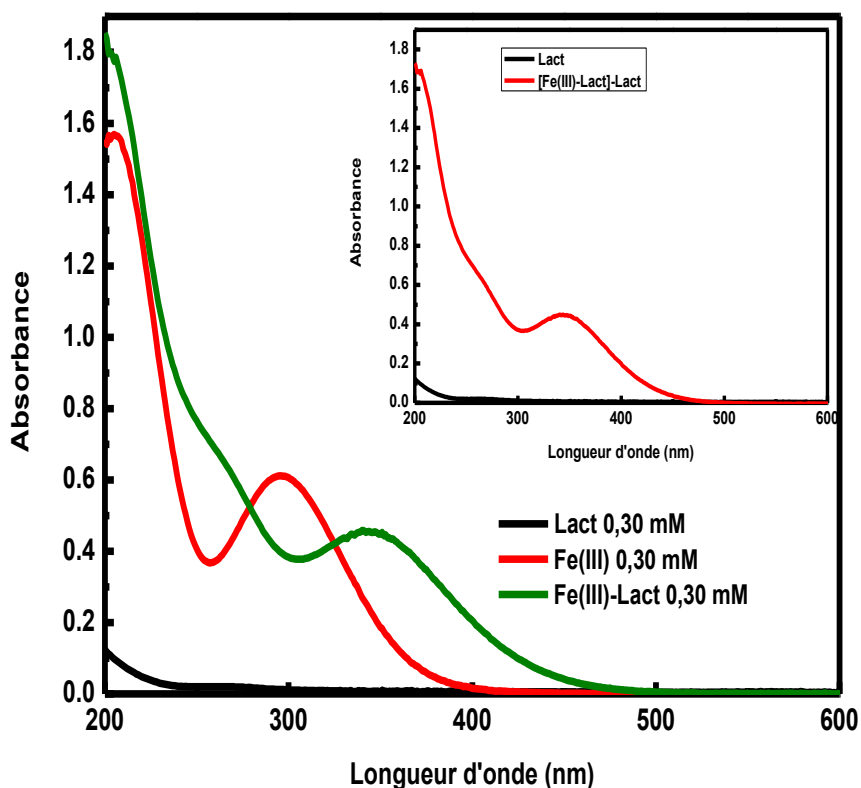
#### III.4.1. Caractérisation du complexe Fe<sup>III</sup>-lactate (Fe<sup>III</sup>-Lact)

Comme dans les deux autres complexes, la caractérisation du complexe est une étape nécessaire après la synthèse, nous allons dans le cas du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact suivre la même procédure et comparer dans la suite son comportement sous irradiations lumineuses avec les complexes précédents.

##### III.4.1.1. Caractéristiques spectrales

Pour vérifier la possibilité d'une complexation entre le Fe<sup>III</sup> et l'acide lactique, une analyse par spectrophotométrie UV-Vis du mélange (Fe<sup>III</sup>/Lact) a été effectuée. En effet, le spectre d'absorption UV-Vis d'une solution aqueuse contenant le complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM, pH = 3,0), est différent de celui du Fe<sup>III</sup> seul et caractérisé par un déplacement du maximum

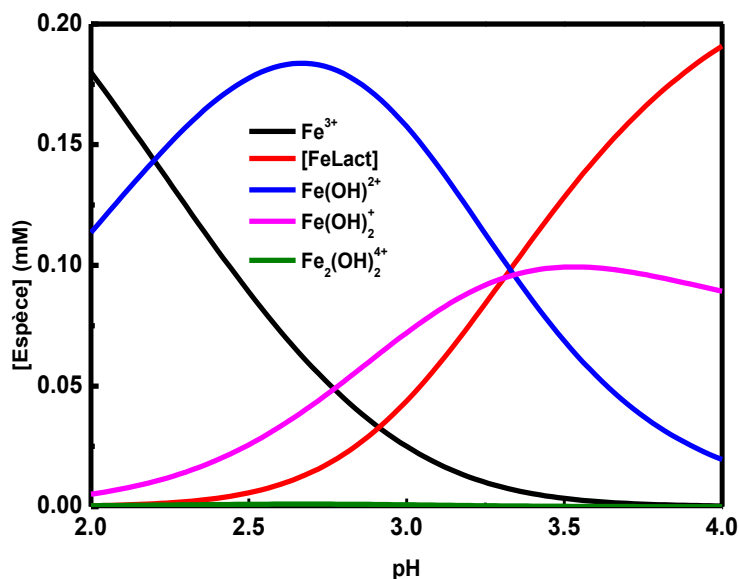
d'absorption de 296 nm à 348 nm qui peut être attribué à une liaison ligand-Métal *figure III.16*.



**Figure III.16 :** Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide lactique (0,30 mM), Fe<sup>III</sup> (0,30) mM et du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact, pH = 3,0. **Insert :** Spectre UV-Visible de la différence [complexe Fe<sup>III</sup>Lact-Fe<sup>III</sup>].

#### III.4.1.2. Spéciation du complexe

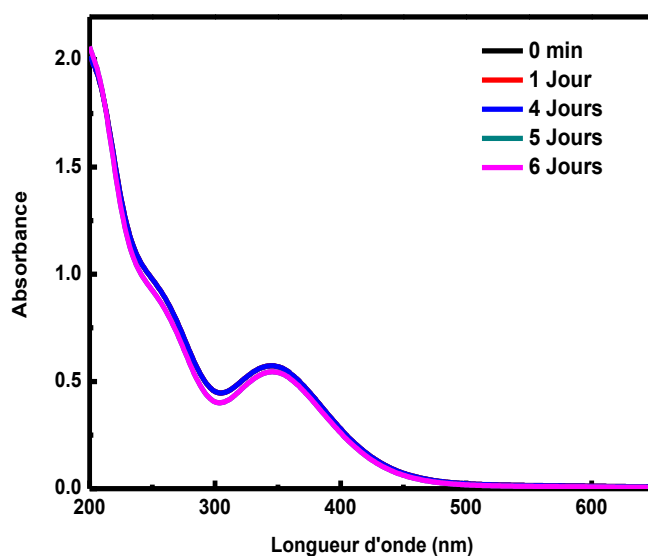
Nous avons déterminé la spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate ([Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM ; [Lact] = 0,60 mM) à l'aide du programme de simulation et de spéciation Hyperquad [24]. La *figure III.17* présente le diagramme de spéciation du Fe<sup>III</sup> en présence de l'acide lactique en fonction du pH. Il n'y a qu'un seul complexe Fe<sup>III</sup> avec l'acide lactique qui est ([Fe<sup>III</sup>(Lact)<sub>2</sub>]).



**Figure III.17** : Spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate en fonction du pH [ $\text{Fe}^{\text{III}}$ ] = 0,30 mM, [Lact] = 0,60 mM, programme de simulation et de spéciation Hyperquad [24].

#### III.4.1.3. Stabilité du complexe

Le suivi d'une solution du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM ; pH = 2,7) a été réalisé à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les spectres d'absorption UV-Visible à différents temps de vieillissement ne révèlent aucune évolution spectrale détectable (**Figure III.18**). Ceci montre que le complexe Fe<sup>III</sup>-Lact est stable en solution aqueuse. Pour la suite du travail, la solution mère du complexe (6,00 mM) a été conservée au réfrigérateur à une température de 6°C.



**Figure III.18** : Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,30 mM ; pH = 2,6).

### III.4.2. Propriétés photochimiques du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate

#### III.4.2.1. Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Lact sous irradiation polychromatique

L'évolution spectrale d'une solution contenant le complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM, pH = 2,7) sous irradiation à 365nm, montre une diminution de la bande principale qui se situe autour de 348 nm (**Figure III.19 (a)**). La décroissance mono exponentielle de l'absorbance se produit avec une demi-vie d'environ 1,4 min ; d'autre part, 91% de disparition du complexe a été observée, après 60 minutes d'irradiation à 365 nm. La cinétique de disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM, pH = 2,7) sous irradiation à 365 nm est très rapide  $k_r = (51,18 \pm 2,90) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (**Figure III.19(b)**). Par contre, dans l'obscurité et à température ambiante, le spectre d'absorption UV-Visible du Fe<sup>III</sup>-Lact reste le même. Ces résultats ont révélé que le Fe<sup>III</sup>-Lact est photochimiquement réactif sous irradiation UV. La formation du Fe<sup>II</sup> a également été suivi pendant la photolyse du complexe **figure III.19(b)** ; elle a lieu plus rapidement que la photolyse du complexe. La concentration de Fe<sup>II</sup> photogénéré augmente rapidement de manière mono-exponentielle et se stabilise. Le Fe<sup>II</sup> est généré par deux sources (**Schéma III.1**), à savoir les complexes de carboxylate du fer [Fe<sup>III</sup>(OOC-R)] (**1**), source du complexe radicalaire du Fe<sup>II</sup> à longue durée de vie (**2**), et les espèces inorganiques de Fe<sup>III</sup>, principalement sous forme de Fe(OH)<sup>2+</sup> avec formation simultanée de radicaux hydroxyle (HO•) comme indiqué dans le **schéma III.1**. La contribution à la photoactivité des espèces inorganiques du Fe<sup>III</sup> autres que le Fe(OH)<sup>2+</sup> est mineure (lignes pointillées dans le **schéma III.1**) ; il est bien connu que la photoactivité du Fe<sup>III</sup> est de trois ordres de grandeur inférieure à celle du Fe(OH)<sup>2+</sup> [38]. Dans des conditions de travail similaires, la formation de Fe<sup>II</sup> est plus rapide en présence d'acide lactique, voir la **figure insert** ; la constante de vitesse du pseudo premier ordre est au moins deux fois plus élevée, probablement parce que la température est plus élevée pour la valeur cinétique impliquant uniquement la photolyse des ions ferriques [39]. Par conséquent, la photolyse des complexes d'acide Fe<sup>III</sup>-carboxylique ouvre une voie supplémentaire de formation de Fe<sup>II</sup> en raison de la présence du complexe d'acide Fe<sup>III</sup>-lactique (**Schéma III.1**). En supposant une loi de premier ordre contrôlée par l'excitation lumineuse, le taux de formation de Fe<sup>II</sup> par irradiation UV pour chaque voie est donné par :

$$\frac{d[\text{Fe}^{\text{II}}]}{dt} = J \cdot [\text{Espèce de fer}] = \left( \int \sigma(\lambda, T) \cdot \Phi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \right) \cdot [\text{Espèce de fer}] \quad \text{III.19}$$

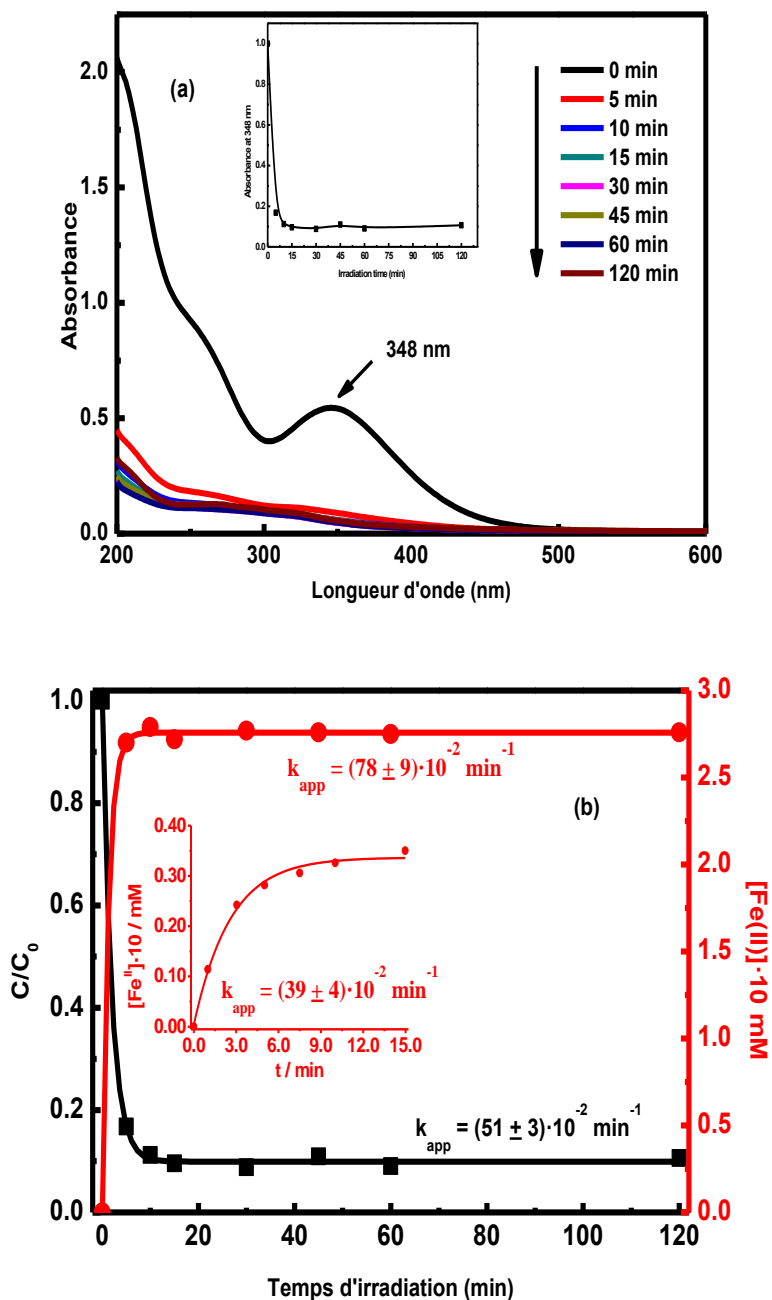
où J : est la constante de vitesse de la photolyse,  $\sigma$  : est la section d'absorption,  $\Phi$  : est le rendement quantique de la photolyse de chaque espèce du fer, qui dépend à la fois de la longueur d'onde et de la température, et  $F(\lambda)$  tient compte de l'irradiante.

Le coefficient de taux de photodissociation (J) du  $\text{FeOH}^{2+}$  a été estimé à environ  $2 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  dans des solutions de perchlorate ferrique, et le rendement quantique de la dissociation du  $\text{FeOH}^{2+}$  ( $\text{FeOH}^{2+} + h\nu \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}} + \text{HO}^\bullet$ ), dépendant de la longueur d'onde, serait de 0,017 à 360 nm (expériences en régime permanent) [40]. D'autre part, le rendement quantique du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  est d'environ 0,05 à n'importe quelle longueur d'onde [41]. Le rendement quantique du radical hydroxyle, également dépendant de la longueur d'onde, est d'environ 0,075 à 360 nm (pH = 3,0), à la fois dans des solutions de perchlorate ferrique aérées et saturées en argon [42]. La formation plus rapide de  $\text{Fe}^{\text{II}}$  dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact pourrait s'expliquer par la concentration plus élevée de  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ , due au pH plus faible (**Tableau III.11**), et aussi par la plus grande contribution de la décomposition des espèces  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})$  au  $\text{Fe}^{\text{II}}$ . Bien que la concentration en  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})$  est plus faible pour le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact (**Tableau III.10**), sa capacité d'absorption est plus élevée, car le complexe  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact présente un coefficient d'absorption molaire plus important à 365 nm.

**Tableau III.10** : Spéciations <sup>a</sup> du  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$  et du  $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{OOC-R})$  dans le système  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact

Système	$[\text{Fe}^{\text{III}}]_0$ (mM)	$[\text{RCOOH}]_0$ (mM)	pH	$[\text{Fe}(\text{OH})^{2+}]$ (mM)	$[\text{Fe}^{\text{III}}-(\text{OOC-R})]$ (mM)
$\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact	0,30 mM	0,60 mM	3,0	0,15	0,04

<sup>a</sup> calculé à l'aide du programme de Simulation et de Spéciation Hyperquad [24].



**Figure III.19.** (a) Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM ; pH = 2,7) lors de l'irradiation à 365 nm. (b) Cinétique de disparition du complexe et la formation du Fe<sup>II</sup>.

#### III.4.2.2. Etude paramétrique et mécanistique

- **Influence du pH initial**

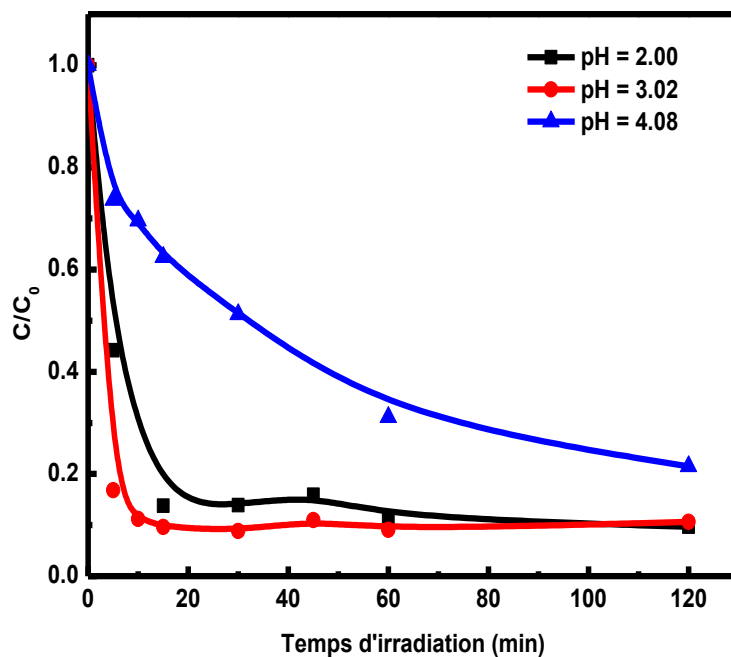
La photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact (0,30 mM) a été réalisée en solution aqueuse à différentes valeurs de pH (2,0 ; 3,6 ; 4,0). Les résultats présentés sur la *figure III.20* indiquent que la disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate sous irradiation dépend du pH initial de la solution. La

photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate montre une constante de vitesse maximale à pH = 3,0 et ralentit de plus d'un ordre de grandeur en passant à pH = 4,0 (*Tableau III.11*).

**Tableau III.11** : Influence du pH sur la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact et sur la constante de vitesse  $k_r$  de la photolyse de ce complexe.

pH	Photolyse en %.	$k_{app} \cdot 10^2$ (min <sup>-1</sup> )
2.0	89,38	21,12 ± 2,07
3.4	90,32	51,18 ± 2,90
4.0	78,50	3,99 ± 1,04

Cela pourrait s'expliquer également par que le pH affecte directement la spéciation des complexes du Fe<sup>III</sup> et influe donc de manière significative sur le processus photochimique, car les espèces ont des réactivités différentes.



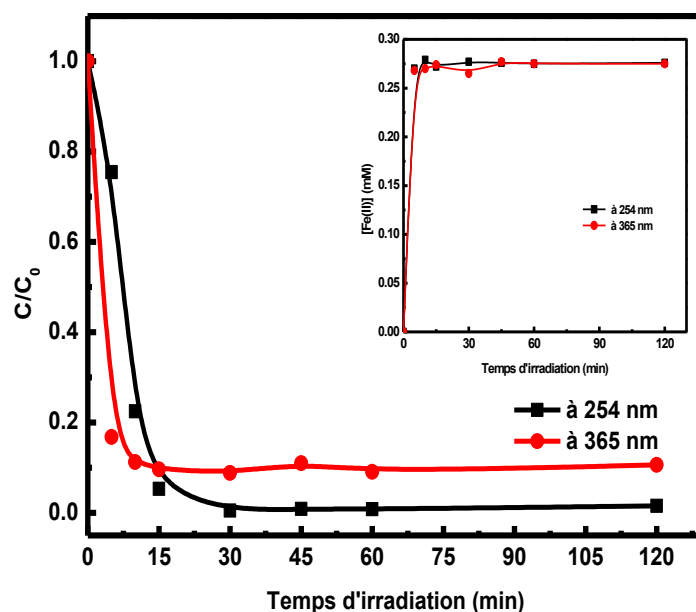
**Figure III.20.** Cinétique de disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Lac à différentes valeurs de pH.

- **Influence de la longueur d'onde d'irradiation**

L'effet de la longueur d'onde d'irradiation d'une solution aérée du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate (0,30 mM, pH ~ 2,7) a été étudié pour deux longueurs d'onde différentes, 254 et 365 nm. Sur la *figure III.21* les cinétiques de disparition du complexe montre que contrairement aux



résultats trouvés pour les deux autres complexes (Fe<sup>III</sup>-Asp et Fe<sup>III</sup>-Lact), la cinétique de disparition du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact est légèrement Influencée par la longueur d'onde d'excitation (254 nm et 365 nm). La formation du Fe<sup>II</sup> a été suivie dans les mêmes conditions. La *figure en insert* montre que la cinétique de formation du Fe<sup>II</sup> n'est pas influencée par la longueur d'onde d'excitation choisie (254 nm et 365 nm).



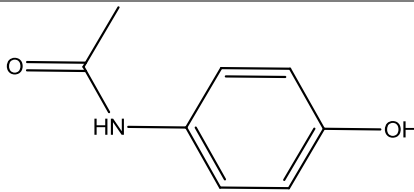
**Figure III.21** : Photolyse du Fe<sup>III</sup>-Lactate sous différentes longueurs d'onde d'irradiation.

[Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,30 mM (pH ~ 2,7), T = 293,00 K. **Insert** : Formation du Fe<sup>II</sup>.

### III.5. Présentation des Propriétés de paracétamol (PC) en solution aqueuse

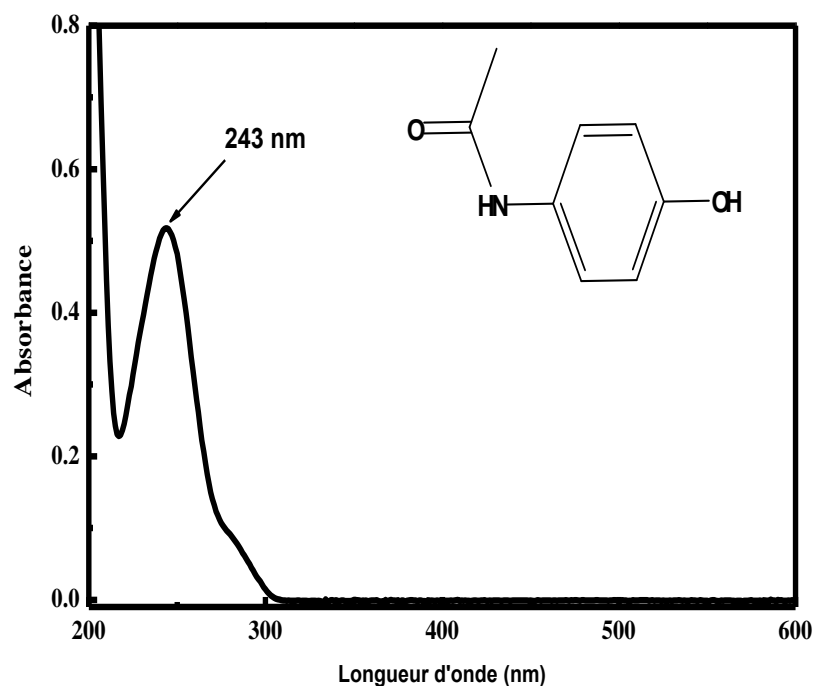
Le paracétamol (*PC*), encore connu sous le nom d'acétaminophène (4-hydroxyacétanilide, 4-acetamidephenol) de la formule brute  $C_8H_9NO_2$ , appartient au groupe des anilide (les dérivés amides de l'aniline), formé d'un cycle benzénique, substitué par un groupement hydroxyle et par un groupement amide en position para. Les propriétés chimiques de la molécule de paracétamol sont présentées dans le *tableau III.12*.

**Tableau III.12** : Propriétés physico-chimiques du paracétamol.

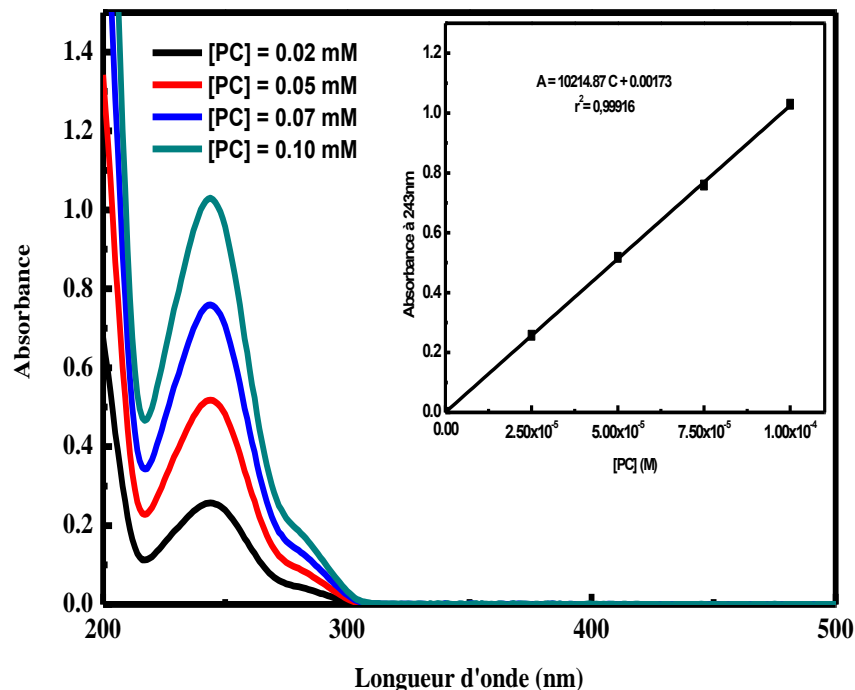
Nom	Paracétamol
Structure	
Classe	Analgésique
Masse Molaire	151,16 g/mole
Solubilité	14 g/L à 20°C
pKa	9,5

**III.5.1. Propriétés spectrales du PC en solution aqueuse**

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution aqueuse de PC à pH naturel (pH = 6,0) et en milieu dilué (0,05 mM) montre qu'il est constitué d'une forte bande d'absorption dont le maximum est situé à 243 nm correspond à la transition du cycle benzénique  $\pi$ -  $\pi^*$  (Figure III.22).

**Figure III.22.** Spectre UV-Visible d'une solution aqueuse de PC (0,05 mM ; pH = 6,0).

Le spectre d'absorption UV-Visible d'une solution de PC à différentes concentrations est représenté dans la *figure III.23*. Le coefficient d'extinction molaire de PC à 243 nm vaut  $\epsilon = 10214,87 \pm 200 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

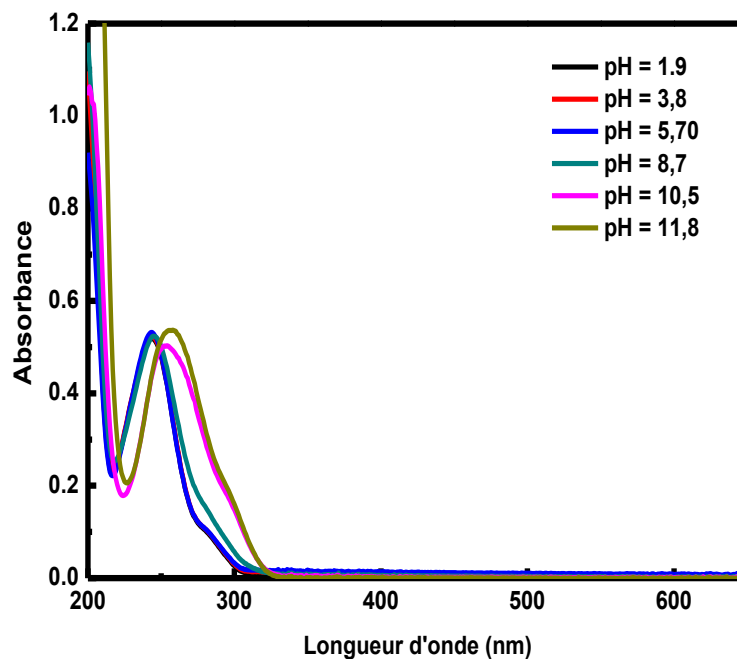


**Figure III.23.** Spectres UV-Visible de PC en solution aqueuse à différentes concentrations

**Insert.** Courbe d'étalonnage.

### III.5.2. Effet du pH

Le pH influe sur le comportement du paracétamol, principalement, en milieu basique ( $\text{pH} > 10$ ) où l'on a observé un effet bathochrome avec la disparition de l'épaulement vers 270 nm (*Figure III.24*).



**Figure III.24** : Spectre UV-visible d'une solution de PC (0.05 mM) à différents pH.

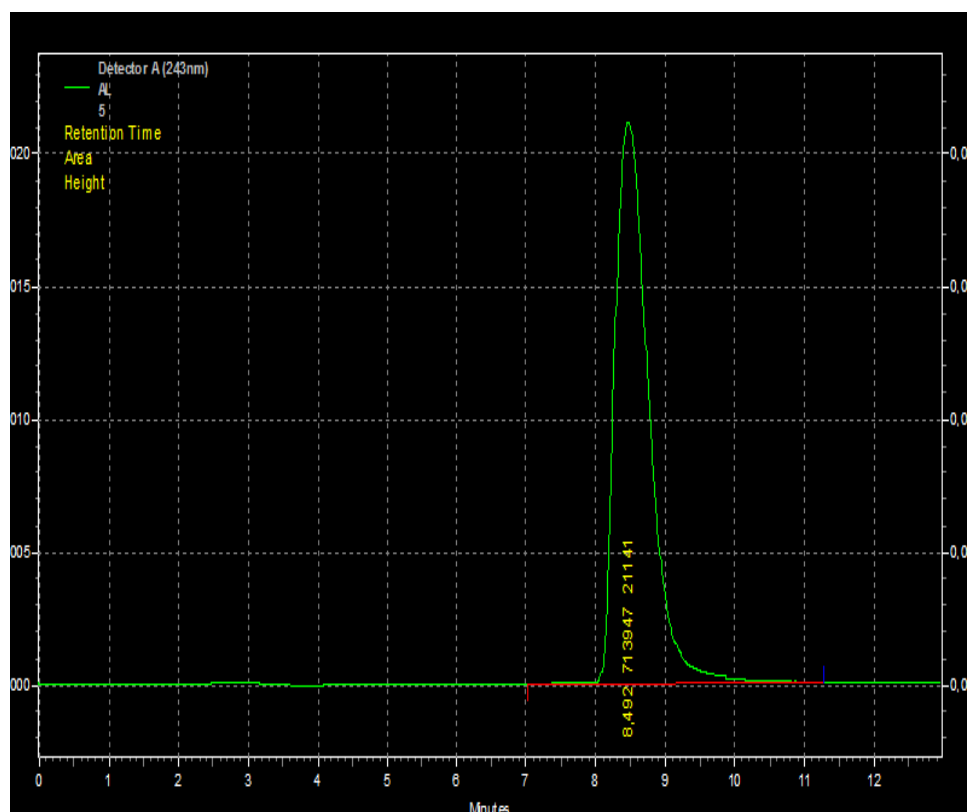
### III.5.3. Stabilité du paracétamol (PC)

Nous avons suivi par spectrophotomètre UV-Visible l'évolution d'une solution aqueuse contenant du PC (0,05 mM) à l'obscurité et à température ambiante pendant une semaine. Les résultats obtenus montrent que PC est stable en solution aqueuse durant cette période.

### III.5.4. Caractérisation chromatographique

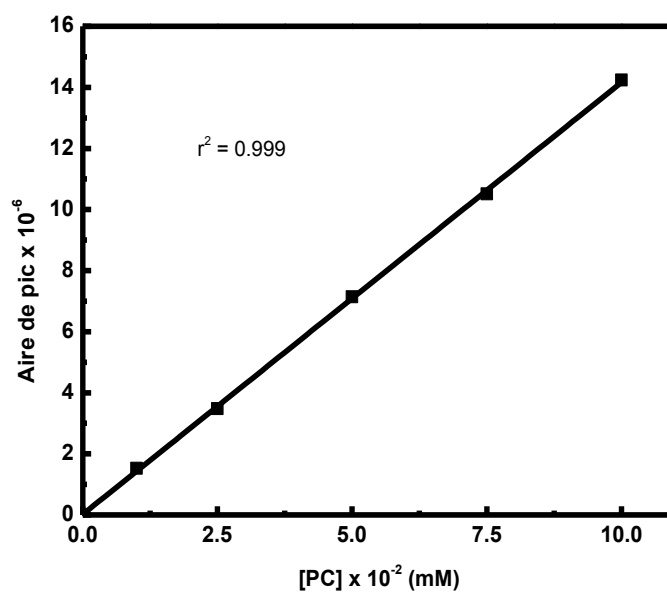
#### III.5.4.1. Caractérisation par CLHP

L'analyse des substrats par chromatographie liquide a été réalisée en fixant des conditions d'élutions propre à notre substrat. L'éluant utilisé est un mélange Eau/Acétonitrile (v/v 90/10), le débit est de 1 mL.min<sup>-1</sup>, la longueur d'onde de détection est de 243 nm. Sur le chromatogramme de la *figure III.25*, le PC bien intégré sort sous forme d'un seul pic à un temps de rétention de 8,50 minutes.



**Figure III. 25.** Chromatogramme d'une solution de 0.05 mM (à pH libre et à température ambiante,  $\lambda$  de détection = 243 nm, débit 1 mL.min<sup>-1</sup>) Conditions d'élution : Eau/ACN (v/v : 80/20).

Un étalonnage du PC a été réalisé en traçant l'aire du pic en fonction des différentes concentrations connues, est représentée dans la **figure III.26**.



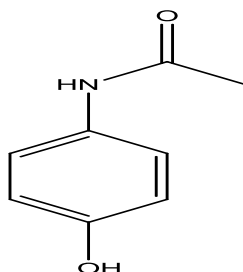
**Figure III.26 :** Courbe d'étalonnage du PC à 243 nm.

## III.5.4.2. Caractérisation par CL-SM

Nous avons essayé de vérifier la structure de notre produit pharmaceutique étudié par CL-SM. Le spectre CL-SM du PC est présenté sur la *figure III.27*. Les résultats sont récapitulés dans le *tableau III.13*.

**Tableau III.13** : Résultats de Caractérisation du PC par CL-SM.

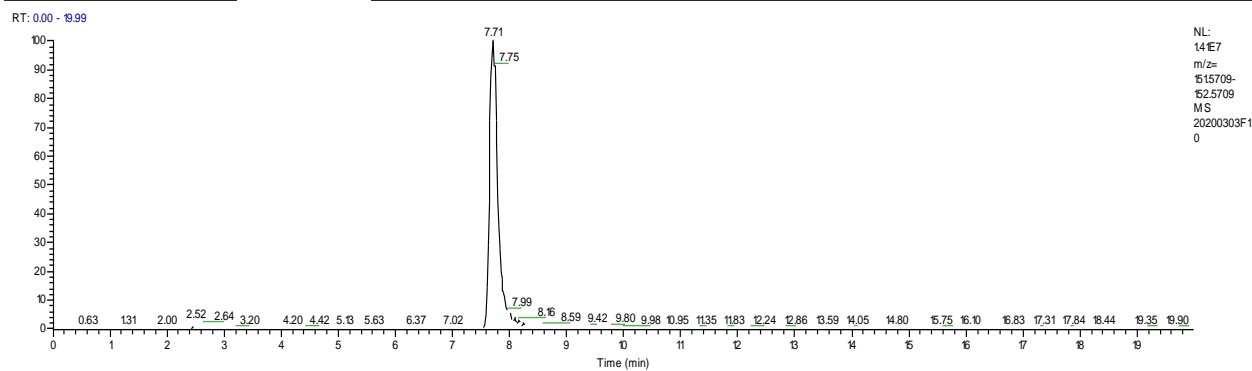
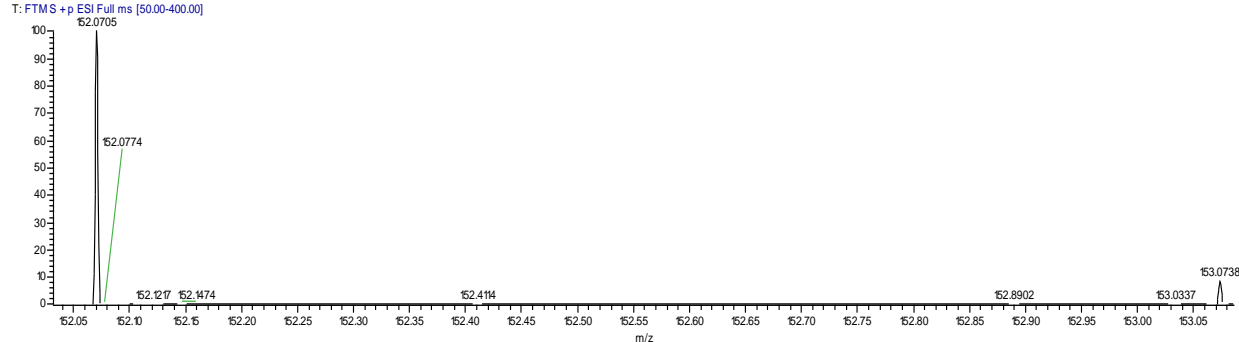
Molécule	Temps de rétention (min)	Formule	Masse (m/z) théorique	Masse (m/z) expérimental
PC	7.70	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	152.0707	152.0705



C:\Users\...\20200303\20200303F10

03/03/2020 16:06:22

MEB009 20/6534

20200303F10 #448 RT: 7.70 AV: 1 NL: 126E7  
T: FTMS +p ESI Full ms [50.00-400.00]

**Figure III.27** : Chromatogramme CLHP et spectre de masse du paracétamol. Eau/ACN (v/v) 90/10 %, 1 ml.min<sup>-1</sup>.

## Conclusion

Dans ce chapitre nous avons synthétisé et caractérisé trois complexes organiques de Fe<sup>III</sup>, à savoir le Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, et Fe<sup>III</sup>-Lactate. Dans nos conditions expérimentales, nous avons démontré que le Fe<sup>III</sup> peut être complexé par l'acide aspartique, glutamique, et lactique avec un rapport molaire Fe<sup>III</sup> : Acide égal à 1 : 1, 1 : 1, et 1 : 2, respectivement. Ces trois complexes synthétisés sont stables en solution aqueuse à l'obscurité et à température ambiante avec des constantes de stabilités égal à  $\log\beta_{\text{Fe(III)-Asp}} = 13,81$ ,  $\log\beta_{\text{Fe(III)-Glu}} = 12,42$ , et  $\log\beta_{\text{Fe(III)-Lact}} = 07,79$ .

Le suivi du comportement photochimique de ces trois complexes a été réalisé sous irradiation polychromatique à 365 nm. La photolyse par la lumière UV<sub>365 nm</sub> est plus rapide pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Lact que pour les deux complexes Fe<sup>III</sup>-Asp et Fe<sup>III</sup>-Glu, en raison de la constante de stabilité plus faible du premier et de son absorbance optique plus élevée dans les conditions de travail. La formation de Fe<sup>II</sup> a lieu de manière mono-exponentielle dans les premières dix minutes environ et reste ensuite constante pendant la suite du temps d'irradiation. L'étape de détermination de la vitesse de photolyse de ces complexes est différente de la formation de Fe<sup>II</sup>, car la constante de vitesse du pseudo premier ordre de ce dernier est plus élevée. Le pH a un effet important sur la photolyse de ces complexes, le Fe<sup>III</sup>-Lact présente une constante de vitesse maximale à un pH = 3,0, alors que pour les deux autres complexes Fe<sup>III</sup>-Asp et Fe<sup>III</sup>-Glu, la constante de vitesse augmente avec le pH.

Dans une seconde étape le paracétamol a été caractérisé par différentes méthodes analytiques (spectrophotométrie UV-Visible, CLHP, CL-SM). Les résultats obtenus ont bien confirmé sa structure.

L'étude de la stabilité a montré que le PC en solution aqueuse présente une parfaite stabilité dans nos conditions expérimentales.

**Références**

- [1] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique: méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*. PUR, 2010.
- [2] C. Plassard and P. Fransson, “Regulation of low-molecular weight organic acid production in fungi,” *Fungal Biology Reviews*, vol. 23, n° 1, pp. 30–39, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.fbr.2009.08.002.
- [3] D. L. Jones, “Organic acids in the rhizosphere—a critical review,” *Plant and soil*, vol. 205, n° 1, pp. 25–44, 1998.
- [4] A. Zgola-Grześkowiak and T. Grześkowiak, “Determination of Glutamic Acid and Aspartic Acid in Tomato Juice by Capillary Isotachopheresis,” *International Journal of Food Properties*, vol. 15, n° 3, pp. 628–637, May 2012, doi: 10.1080/10942912.2010.494759.
- [5] D. J. Ager, D. P. Pantaleone, S. A. Henderson, A. R. Katritzky, I. Prakash, and D. E. Walters, “Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, n° 13–14, pp. 1802–1817, 1998.
- [6] K. Ikeda, “New seasonings,” *Chemical senses*, vol. 27, n° 9, pp. 847–849, 2002.
- [7] C. M. Gladding, S. M. Fitzjohn, and E. Molnár, “Metabotropic Glutamate Receptor-Mediated Long-Term Depression: Molecular Mechanisms,” *Pharmacol Rev*, vol. 61, n° 4, pp. 395–412, Dec. 2009, doi: 10.1124/pr.109.001735.
- [8] A. Moufok, “Production d’acide glutamique par *Corynebacterium glutamicum* 2262 sur jus de datte: optimisation du milieu de culture et effet des sucres purs et mixtes,” PhD Thesis, 2018.
- [9] S. R. Couto and M. A. Sanromán, “Application of solid-state fermentation to food industry—a review,” *Journal of Food Engineering*, vol. 76, n° 3, pp. 291–302, 2006.
- [10] J. K. Magnuson and L. L. Lasure, “Organic acid production by filamentous fungi,” in *Advances in fungal biotechnology for industry, agriculture, and medicine*, Springer, 2004, pp. 307–340.
- [11] A. De Luca, R. F. Dantas, and S. Esplugas, “Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH,” *Water Research*, vol. 61, pp. 232–242, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.033.
- [12] S. Kavlak, H. K. Can, and A. Güner, “Interaction of poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>: A study by UV–Vis spectroscopy



- and viscosimetry,” *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, n° 4, pp. 2698–2705, 2004, doi: 10.1002/app.20271.
- [13] A. Marion, M. Brigante, and G. Mailhot, “A new source of ammonia and carboxylic acids in cloud water: The first evidence of photochemical process involving an iron-amino acid complex,” *Atmospheric Environment*, vol. 195, pp. 179–186, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.060.
- [14] P. Vukosav and M. Mlakar, “Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid - glycine mixture,” *ElectrochimicaActa*, vol. 139, pp. 29–35, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.07.006.
- [15] D. D. Perrin, “633. The stability of complexes of ferric ion and amino-acids,” *J. Chem. Soc.*, vol. 0, n° 0, pp. 3125–3128, Jan. 1958, doi: 10.1039/JR9580003125.
- [16] I. P. Pozdnyakov *et al.*, “Photochemistry of iron(III)-lactic acid complex in aqueous solutions,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 62, no. 7, pp. 1579–1585, 2013.
- [17] G. Eby, “Stability Constants (log K<sub>1</sub>) of Various Metal Chelates,” *CRC Handbook of Food Additives*, 2006.
- [18] A. Stefánsson, “Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 17, pp. 6117–6123, Sep. 2007, doi: 10.1021/es070174h.
- [19] H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, and J. G. Brushmiller, “Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron(III) with citric acid and other carboxylic acids,” *InorganicaChimicaActa*, vol. 226, n° 1, pp. 117–127, Nov. 1994, doi: 10.1016/0020-1693(94)04077-X.
- [20] B. H. Bielski and A. O. Allen, “Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, n° 11, pp. 1048–1050, 1977.
- [21] L. Wang *et al.*, “Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 8, n° 7, pp. 1059–1065, 2009.
- [22] P. Vukosav and M. Mlakar, “Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid-glycine mixture,” *ElectrochimicaActa*, vol. 139, pp. 29–35, 2014.
- [23] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, and T. Sehili, “Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate,” *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 17, n° 2, 2018.

- [24] Hyperquad Simulation and Speciation program (HySS2009), <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm> (accessed on 26 November 2020).
- [25] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [26] C. Weller, S. Horn, and H. Herrmann, “Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 268, pp. 24–36, 2013.
- [27] I. P. Pozdnyakovet *al.*, “Photochemistry of iron (iii)-lactic acid complex in aqueous solutions,” *Russian Chemical Bulletin*, vol. 62, n<sup>o</sup>. 7, pp. 1579–1585, 2013.
- [28] E. M. Glebovet *al.*, “Intermediates in photochemistry of Fe (III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions,” *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 10, n<sup>o</sup>. 3, pp. 425–430, 2011.
- [29] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, and F. S. G. Einschlag, “Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 98, n<sup>o</sup>. 3–4, pp. 171–179, 2010.
- [30] B. Maillard, K. U. Ingold, and J. C. Scaiano, “Rate constants for the reactions of free radicals with oxygen in solution,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, n<sup>o</sup>. 15, pp. 5095–5099, 1983.
- [31] S. Papoutsakis, F. F. Brites-Nóbrega, C. Pulgarin, and S. Malato, “Benefits and limitations of using Fe (III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 303, pp. 1–7, 2015.
- [32] C. Ruales-Lonfat, J. F. Barona, A. Sienkiewicz, J. Vélez, L. N. Benítez, and C. Pulgarín, “Bacterial inactivation with iron citrate complex: a new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 379–390, 2016.
- [33] C. K. Duesterberg, S. E. Mylon, and T. D. Waite, “pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton’s reagent,” *Environmental science & technology*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 22, pp. 8522–8527, 2008.
- [34] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry,” *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 36, n<sup>o</sup>. 1, pp. 1–84, 2006.

- [35] G. Subramanian and G. Madras, "Introducing saccharic acid as an efficient iron chelate to enhance photo-Fenton degradation of organic contaminants," *Water Research*, vol. 104, pp. 168–177, 2016.
- [36] H. J. H. Fenton, "LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron," *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 65, pp. 899–910, 1894.
- [37] J. M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, and F. J. Millero, "Oxidation of nanomolar levels of Fe (II) with oxygen in natural waters," *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 7, pp. 2073–2079, 2005.
- [38] T. J. Hardwick, "The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 35, n°. 5, pp. 428–436, 1957.
- [39] I. P. Pozdnyakov *et al.*, "Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions," *Chemical Physics Letters*, vol. 530, pp. 45–48, 2012.
- [40] E. Mentasti, E. Pelizzetti, and G. Saini, "Kinetics of reaction of iron (III) ions with ethylenediaminetetra-acetic and carboxymethyliminobis (ethylenenitrilo) tetra-acetic (diethylenetriaminepenta-acetic) acids in aqueous perchloric acid solution," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n°. 18, pp. 1944–1948, 1974.
- [41] B. C. Faust and J. Hoigné, "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain," *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, vol. 24, n°. 1, pp. 79–89, 1990.
- [42] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> quantum yields," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, n°. 14, pp. 5214–5221, 1995.

# CHAPITRE IV

## **ETUDE PHOTOCHEMIQUE DU SYSTEME COMPLEXE-PARACETAMOL**

## Chapitre VI. Etude photochimique du système complexe Fe<sup>III</sup>-PC

Dans cette partie, le paracétamol (PC) a été choisi au cours de cette étude afin de montrer l'efficacité des complexes organiques de Fe<sup>III</sup> dans la dégradation de ce genre de polluants. Nous avons suivi la dégradation du PC sous irradiation polychromatique à 365 nm qui est assez énergétique pour induire le transfert d'électron intramolécule dans les complexes du fer.

### IV.1. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Aspartate/PC

Le mélange du substrat avec le complexe peut introduire des interactions en absence de la lumière puisque le Fe<sup>III</sup> est susceptible de donner des réactions d'oxydo-réduction même à température ambiante.

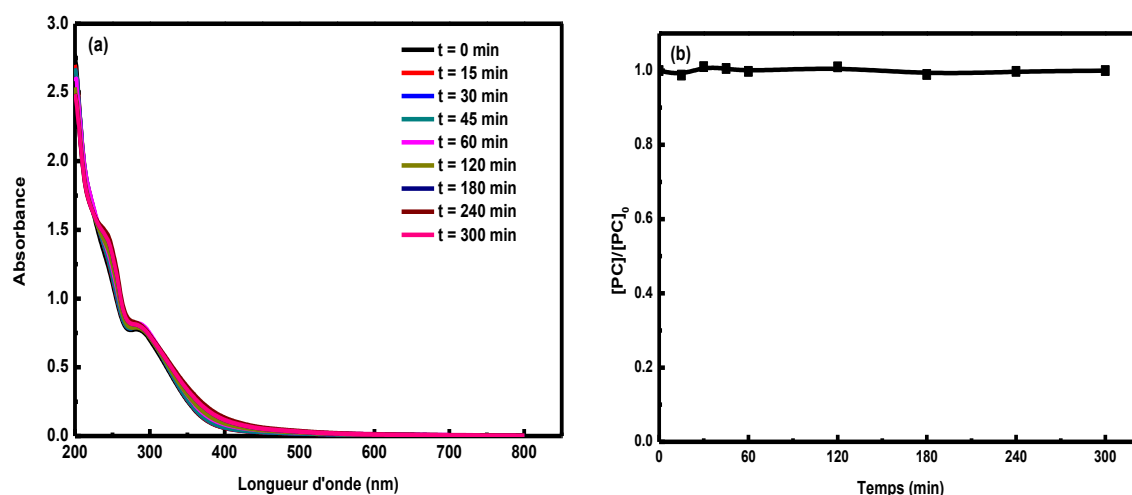
Avant de commencer les études photochimiques, nous avons vérifié le vieillissement de la solution du mélange Fe<sup>III</sup>-Aspartate/PC à l'obscurité et à température ambiante pour mettre en évidence l'existence d'une éventuelle réaction.

#### IV.1.1. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC en absence de lumière

Lors du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,30 mM, 0,05 mM, pH libre = 3,7) maintenu à l'obscurité et à température ambiante aucun changement notable d'aspect de la solution n'a été observé.

Le spectre d'absorption UV-Visible de ce mélange à différents temps de vieillissement ne montre aucune évolution spectrale pendant le suivi du mélange à l'obscurité et à température ambiante (*Figure IV.1(a)*).

La quantification de la dégradation du PC par CLHP a confirmé l'absence de réaction à l'obscurité et en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp durant la période d'étude (*Figure IV.1(b)*).

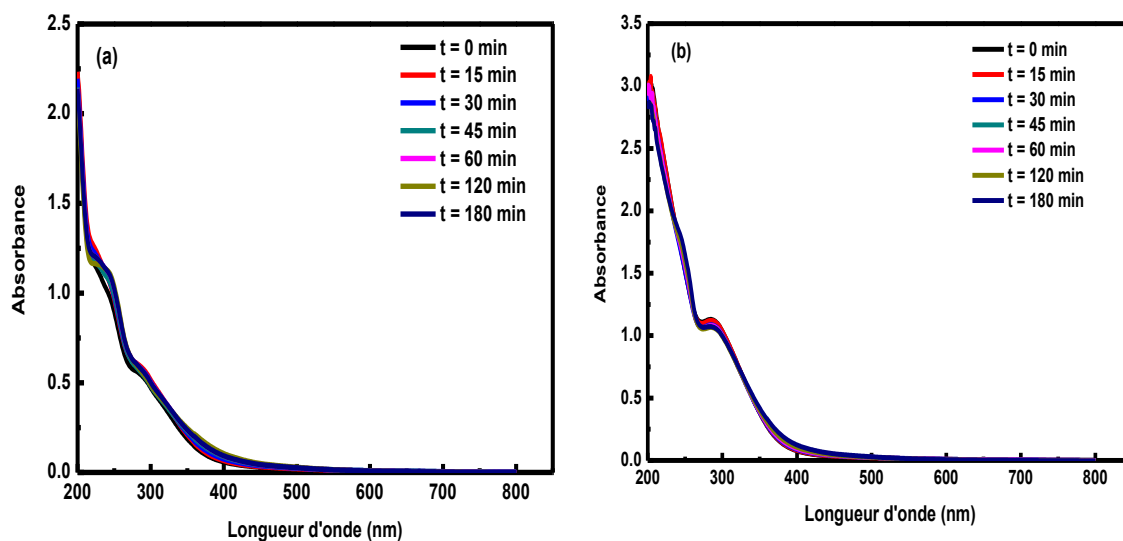


**Figure IV.1.** (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,30/0,05 mM ; pH = 3,7) à l'obscurité et à température ambiante.

(b) Cinétique de dégradation du PC.

- **Influence de la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp**

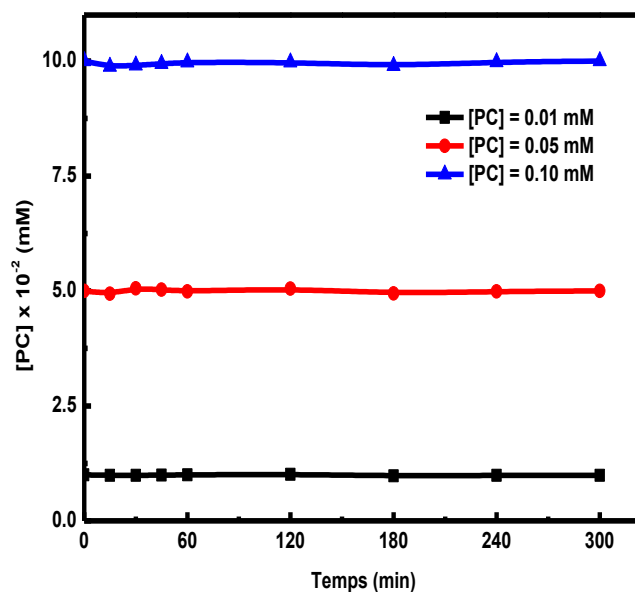
Des expériences complémentaires ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires à des concentrations variables du complexe pour voir l'effet de l'augmentation de la concentration du complexe. À travers les résultats présentés dans la *figure IV.2*, il ressort qu'aucun changement d'aspect de la solution n'a été observé au cours du temps de vieillissement en passant de 0,15 et 0,45 mM. Ceci confirme la stabilité du mélange dans la gamme de concentrations du complexe utilisé.



**Figure IV.2** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange à température ambiante et à l'obscurité. **a)** Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,15 mM, 0,05 mM),  
**b)** Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,45 mM, 0,05 mM).

- **Influence de la concentration du paracétamol**

Nous avons fait varier la concentration du PC en gardant celle du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp constante et égale à 0,30mM. L'augmentation de la concentration en substrat ne semble avoir aucun effet sur la réaction (*Figure IV.3*). Lors de cette étude aucune complexation n'a pu être mise en évidence par rapport au polluant, dans ce cas, le comportement photochimique se fait exclusivement par le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp.

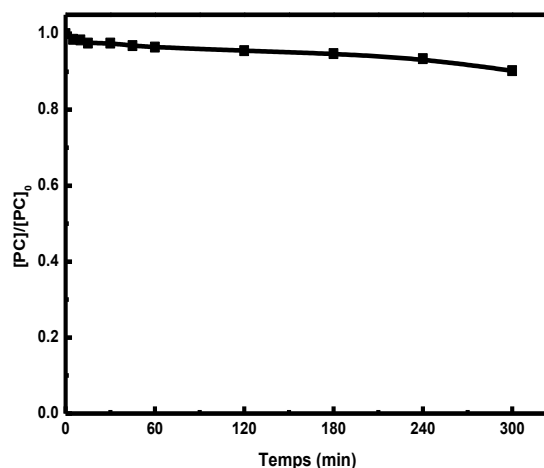


**Figure IV.3** Disparition de PC lors de la réaction thermique du système Fe<sup>III</sup>-Asp/PC pour différentes concentration de PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,7 \pm 0,05$ ,  $T = 298,0 \text{ K}$ ).

#### IV.1.2. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC sous irradiation polychromatique à 365 nm

Pour faire apparaître l'efficacité des processus photochimiques étudiés, il est nécessaire de vérifier dans quelle mesure la photolyse directe peut contribuer à la dégradation de notre molécule ciblée dans nos conditions expérimentales.

La photolyse est une réaction chimique dans laquelle un composé est altéré par exposition à la lumière. Le processus direct est défini comme l'interaction d'un photon inter réagissant avec une molécule cible. La *figure IV.4* montre l'évolution de la concentration du PC en fonction du temps d'irradiation. Après 300 minutes d'irradiation, la phototransformation du PC par excitation directe à 365 nm est négligeable. Sa photolyse directe est insignifiante en raison du recouvrement quasi nul du spectre d'absorption du substrat et du spectre d'émission de la lampe utilisée.

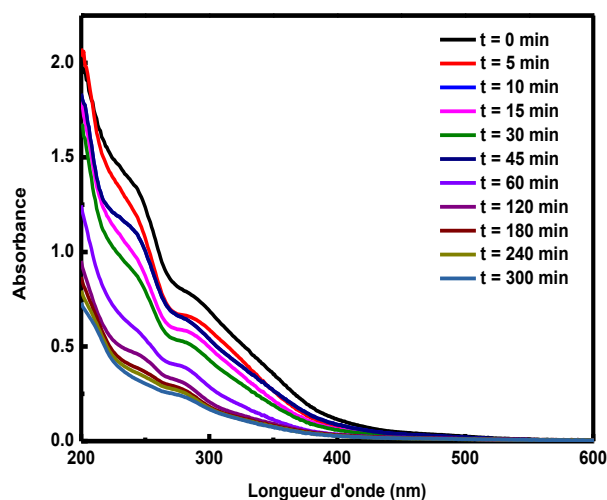


**Figure. IV.4** : Cinétiques de disparition du PC (0,05 mM ; pH = 6,5) par photolyse directe à 365 nm.

Le suivi du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,3/0,05 mM ; pH = 3,6) sous irradiation lumineuse à 365 nm polychromatique a été réalisé par spectrophotométrie UV-Visible alors que la quantification de la photodégradation du PC a été réalisée par CLHP. La concentration du Fe<sup>II</sup> formé lors du processus photocatalytique est également suivie par dosage complexométrique.

- **Etude par spectrophotométrie UV-Visible**

L'évolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,30 mM, 0,05 mM, pH = 3,4, T = 298,00 K) lors de l'irradiation à 365 nm est présentée sur la **figure IV.5**. L'évolution du spectre à différents temps d'irradiation montre une diminution de l'absorbance tout au long du spectre qui correspond aux transformations simultanées de Fe<sup>III</sup>-Asp et le PC.



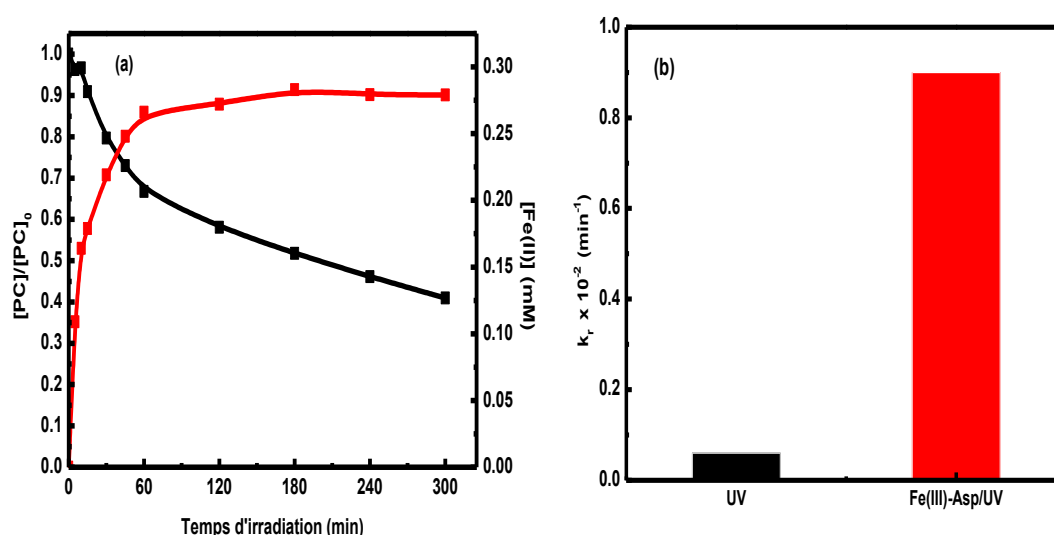
**Figure IV. 5** : Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC (0,30 mM ; 0,05 mM ; pH = 3,4) lors de l'irradiation à 365 nm.



- **Etude cinétique de la disparition du PC et formation du Fe(II)**

La quantification de la disparition du paracétamol (PC) par CLHP a été réalisée, et montre l'effet accélérateur lors de l'ajout du complexe Fe<sup>III</sup>-Aspartate sur la dégradation du PC dans la solution. En effet, on constate que 59 % du PC (0,05 mM) ont disparu au bout de 300 minutes (*Figure IV.6 (a)*) alors qu'elle ne dépassait 10 % par photolyse directe en absence du complexe (*Figure IV.4*). La cinétique de la dégradation du paracétamol est accélérée en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp ( $k_r = (0,014 \pm 0,002) \text{ min}^{-1}$  ;  $R^2 = 0,99$ ) (*Figure IV.6(b)*).

Le Fe<sup>II</sup> obtenu par photo-réduction du Fe<sup>III</sup> lors de la phototransformation du Fe<sup>III</sup>-Asp a été également suivi. D'après la même figure, l'examen de sa cinétique révèle une formation de Fe<sup>II</sup> très rapide au début pour atteindre un maximum au bout de 60 minutes au-delà duquel la concentration du Fe<sup>II</sup> ralentit (*Figure IV.6 (a)*). Ce ralentissement observé est expliqué en termes de déficience du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp dans la solution.



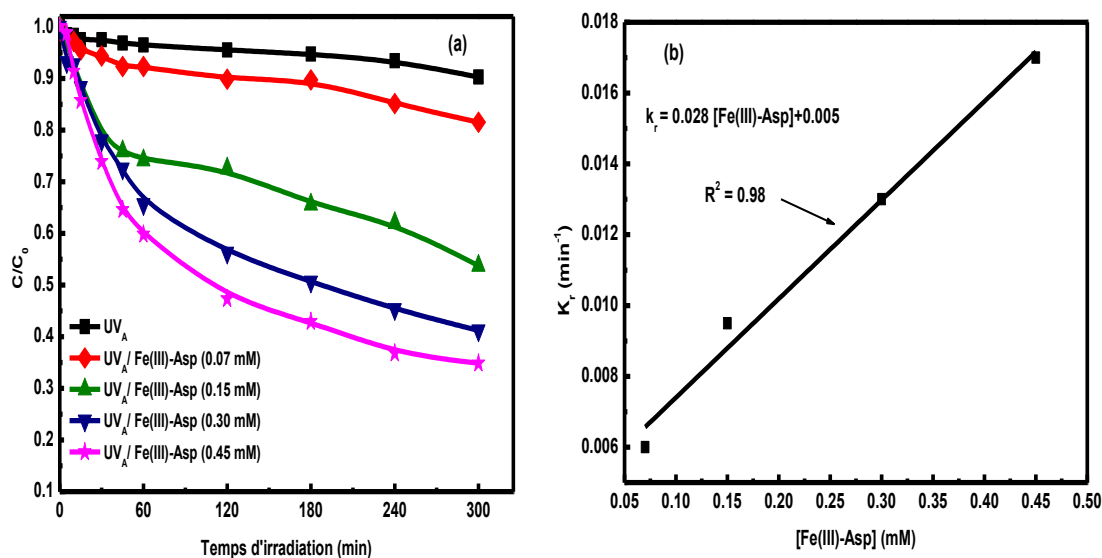
**Figure IV.6 :** (a) Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>Asp- PC (0,30 mM, 0,05 mM) et la formation du Fe<sup>II</sup> en fonction du temps d'irradiation ; pH = 3,6 ; T = 298.00 K. (b) Constantes de vitesse de la photolyse seule et en présence Fe<sup>III</sup>-Asp/UV.

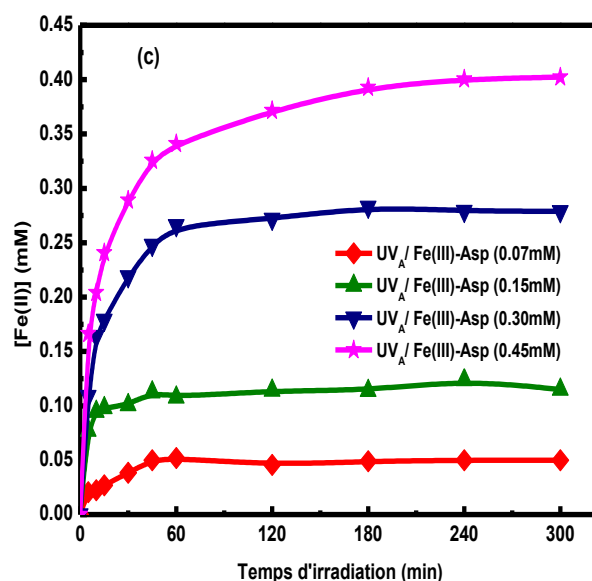
Afin d'optimiser le procédé photocatalytique de la dégradation du PC en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, nous avons examiné l'influence de certains paramètres à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale du complexe ainsi que celle du substrat, et le rapport Fe<sup>III</sup> et l'acide aspartique.

#### IV.1.2.1. Influence de la concentration en Fe<sup>III</sup>-Asp sur la photodégradation du PC

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet de la concentration en complexe Fe<sup>III</sup>-Asp sur la photodégradation du PC (0,05 mM) en solution aqueuse. La dégradation du PC a été suivie à différentes concentrations initiales du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp allant de 0,07 à 0,45 mM. A travers les résultats illustrés sur la *figure IV.7 (a)*, il ressort que l'efficacité de la photodégradation de PC augmente avec l'augmentation de la concentration en complexe. En fait, les efficacités d'élimination du PC sont de 18,46 %, 46,24 %, 58,77 %, et 65,13 % lorsque la concentration du complexe est de 0,07 ; 0,15 ; 0,30 et 0,45 mM, respectivement. En outre, les résultats montrent que la constante de vitesse ( $k_r$ ) a augmenté linéairement de ( $k_r = (0,006 \pm 0,001) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,97$ ) à ( $k_r = (0,017 \pm 0,001) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$ ) lorsque la concentration du complexe est passée de 0,07 mM à 0,45 mM. Une relation linéaire peut être établie entre  $k_r$  et [Fe<sup>III</sup>-Asp] :  $k_r = 0,028 [\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Asp}] + 0,005$  (*Figure IV.7 (b)*).

La formation du Fe<sup>II</sup> a également été suivie et montre que la concentration de Fe<sup>II</sup> a augmenté très rapidement au début de la réaction ceci quel que soit la concentration de départ du complexe. Outre cela, il faut signaler que la concentration au palier est d'autant plus importante que la concentration en complexe est forte *figure IV.7 (c)*.

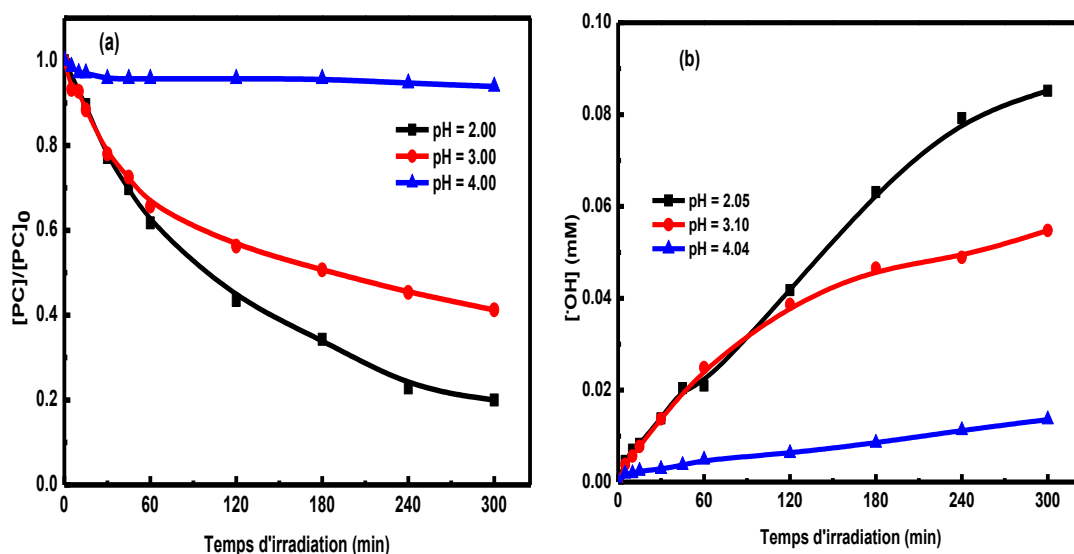




**Figure IV.7 :** (a, b) Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Asp ([PC] = 0,05mM, pH = 3,6 ± 0,05; T = 298 K). c) Formation du Fe(II) dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC pour les différentes concentrations initiales du complexe de Fe<sup>III</sup>-Asp

#### IV.1.2.2. Influence du pH initial de la solution

Le pH est potentiellement une variable critique pour la photodégradation du PC photoinduite par le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, car il affecte la distribution des espèces de ce complexe, et donc, il influence de manière significative la photogénération des radicaux hydroxyle. Trois expériences ont été menées avec des solutions de Fe<sup>III</sup>-Asp de même concentration à des valeurs de pH différentes (pH = 2,0, 3,1 et 4,0). La *figure IV.8(a)* montre l'effet du pH sur l'efficacité de la dégradation du PC. La dégradation la plus importante a été observée à pH = 2,0 (D% = 80%,  $k_r = (0,009 \pm 0,0008) \text{ min}^{-1}$ ;  $R^2 = 0,99$ ), suivi à pH = 3,1 (D% = 59%,  $k_r = (0,014 \pm 0,0004) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$ ), et pH = 4,0 (D% = 15%,  $k_r = (0,003 \pm 0,001) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,93$ ). Pour confirmer que l'espèce la plus réactive est celle qui est présente à un pH = 2,0, la formation de radicaux hydroxyles dans les mêmes conditions a été suivie en utilisant la méthode décrite à *la section II.2*. Les résultats sont présentés dans la *figure IV.8(b)*. Les résultats ont montré que la concentration la plus élevée est obtenue à un pH = 2,0 ( $[HO^\bullet] = 0,08 \text{ mM}$ ), suivi par un pH = 3,1 ( $[HO^\bullet] = 0,05 \text{ mM}$ ), et un pH = 4,0 ( $[HO^\bullet] = 0,01 \text{ mM}$ ). Ce fait a confirmé que la valeur optimale du pH pour la dégradation du PC est égale à pH = 2,0, car les espèces des complexes les plus actifs sont présentes.



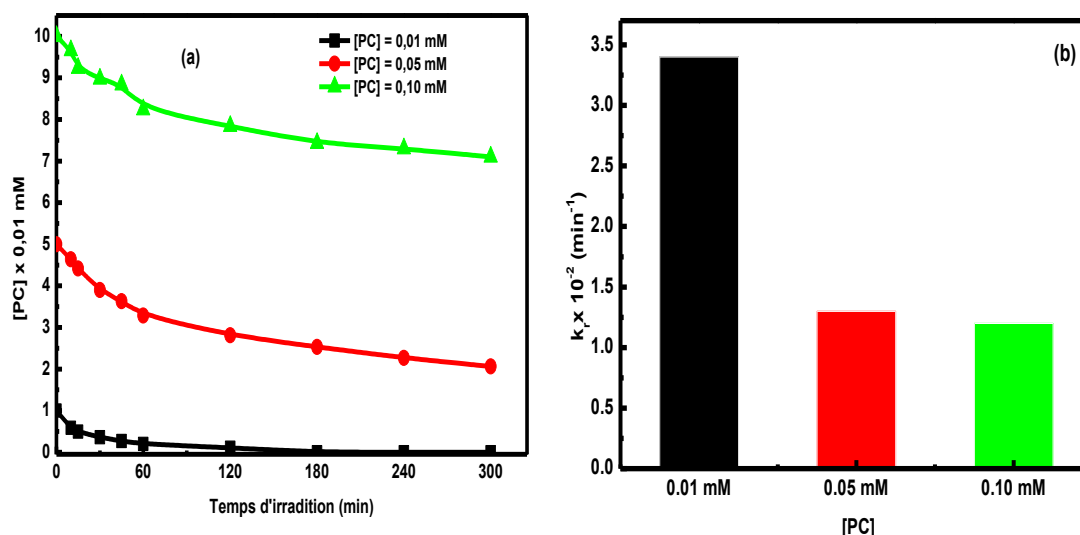
**Figure IV.8 :** (a) Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC en fonction du temps d'irradiation à différents pH ( $[Fe^{III}\text{-Asp}] = 0,30$  mM,  $[PC] = 0,05$  mM,  $T = 298,00$  K.

(b) Formation des radicaux hydroxyles lors de la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp à différents pH ( $[Fe^{III}\text{-Asp}] = 0,30$  mM ;  $T = 298,00$ ).

Il est significatif de noter que le pH optimal pour une efficacité maximale de photodégradation du polluant dépend de la nature des complexes de fer. Par exemple, dans le cas du complexe Fe<sup>III</sup>-Oxalate, l'efficacité de dégradation était la plus élevée dans la gamme du pH entre (3,5-5) [1-3], tandis que dans le cas du complexe Fe<sup>III</sup>-citrate, l'efficacité de dégradation était la plus élevée dans la gamme du pH entre (2-4) [4-7].

#### IV.1.2.3. Influence de la concentration initiale du PC

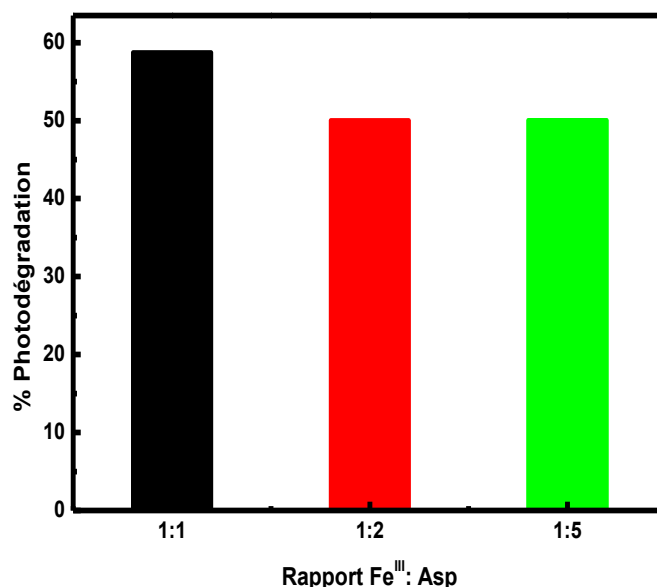
Pour vérifier l'influence de la concentration initiale du substrat sur l'efficacité de la réaction, nous avons fait varier sa concentration de 0,01 mM à 0,10 mM en gardant la concentration du complexe constante (0,30 mM). La *figure IV.9 (a, b)* montre que la cinétique de disparition est d'autant plus rapide que la concentration du substrat est faible ( $k_r(0,01 \text{ mM}) = 0,034 \text{ min}^{-1} > k_r(0,05 \text{ mM}) = 0,013 \text{ min}^{-1} > k_r(0,10 \text{ mM}) = 0,012 \text{ min}^{-1}$ ). Ceci peut s'expliquer par la disponibilité des espèces radicalaires photo-générées lors de la photolyse du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, quand la concentration du PC est élevée, le nombre de molécules à dégrader augmente dans la solution qui par voie de conséquence augmente la concurrence entre les constituants du mélange.



**Figure IV.9 :** (a) Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC à différentes concentrations du PC ([Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [PC] = 0.01 - 0.10 mM, pH = 3,7 ± 0.05, T = 298,00 K). (b) Constante de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Asp/PC à différentes concentrations du PC.

#### IV.1.2.4. Influence du rapport molaire Fe<sup>III</sup> / Acide aspartique sur la dégradation du paracétamol

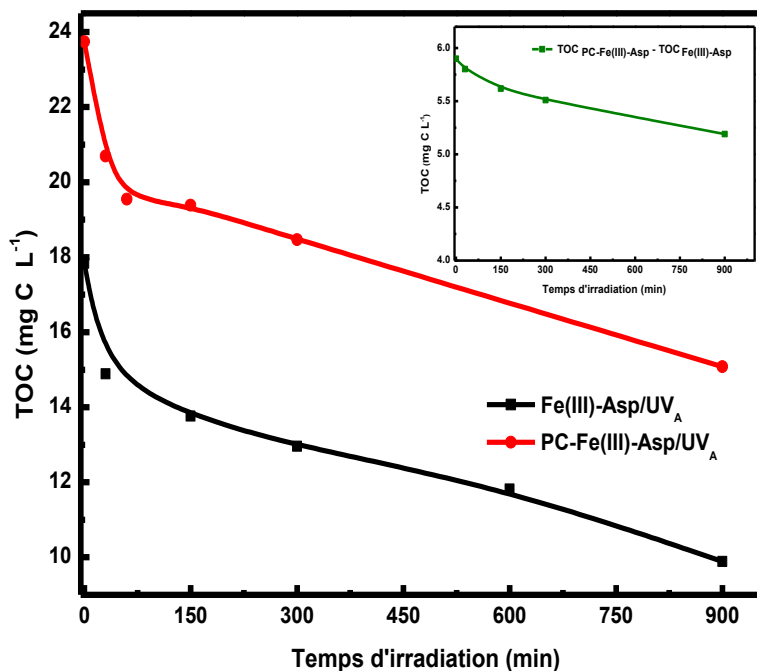
Le rapport molaire Fe<sup>III</sup> / acide aspartique est un autre paramètre important qui doit être optimisé afin d'obtenir de meilleurs rendements de notre système. Pour ce faire, la photodégradation du paracétamol a été effectuée en utilisant différents rapports Fe<sup>III</sup> : Asp, la concentration de paracétamol a été fixée à 0,05 mM et le rapport Fe<sup>III</sup> : Asp a été fixé à 1:1, 1:2 et 1:5. Les résultats présentés dans la *figure IV.10* montrent que la photodégradation optimale est obtenue avec un rapport Fe<sup>III</sup> : Asp égal à 1:1. Ces résultats peuvent être expliqués par : *i*) la compétition avec l'acide aspartique, qui retardera la disparition du paracétamol. *ii*) l'excès d'acide aspartique dans les autres rapports forme un complexe avec le Fe<sup>II</sup> généré pendant la réaction photo-redox intermoléculaire, et inhibe la formation de Fe(OH)<sup>2+</sup><sub>(aq)</sub>, qui fournit une source supplémentaire des radicaux hydroxyle (HO•).



**Figure IV.10** : Effet du rapport Fe<sup>III</sup> : Asp sur la photodégradation du paracétamol à 365 nm (temps d'irradiation = 300 min), [PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, pH = 3,0, T = 293,0 K.

#### IV.1.2.5. Minéralisation

L'objectif le plus important de l'oxydation photochimique d'un polluant dans l'eau est la minéralisation. Ainsi, *la figure IV.11* a montré qu'après 900 minutes de temps d'irradiation, 44,56 % du COT de la solution du complexe seul est éliminé. Cela peut s'expliquer par le fait que la photolyse de ce complexe entraîne la formation d'ammoniac comme produit principal, et d'acides carboxyliques à chaîne courte tels que les acides malonique, oxalique et formique qui sont des produits organiques. D'autre part, le COT du mélange paracétamol-complexe a été réduit de 37 %, en soustrayant le ( $COT_{PC-Fe^{III}Asp} - COT_{Fe^{III}Asp}$ ), nous avons constaté que le COT du paracétamol n'a été réduit que de 11,73 %. L'analyse du COT a montré une efficacité considérable de ce processus, la minéralisation n'est pas totale ; cela pourrait être dû à des photo-produits, qui sont résistants par ce mode de destruction. *Miralles-Cuevas et al (2014)* [8] ont obtenu des résultats similaires dans le cas de la dégradation des produits pharmaceutiques par les systèmes Fe<sup>III</sup>-Citrate et Fe<sup>III</sup>-EDDS, bien que 90% de dégradation a été atteinte, l'élimination du COT n'était que de ~ 10%. De même, dans le cas de la dégradation du métoprolol par le processus de photo-Fenton, bien que 100% de dégradation a été atteinte en 60 minutes, le COT n'a été réduit que de 7% [9].



**Figure VI.11** : Evolution du COT en fonction de temps d'irradiation.

[Fe(III)-Asp] = 0,30 mM, [PC] = 0,05 mM, pH = 3,26 ± 0,05, T = 293,00.

**Insert** : Évolution du COT du PC avec le temps d'irradiation, exprimée par

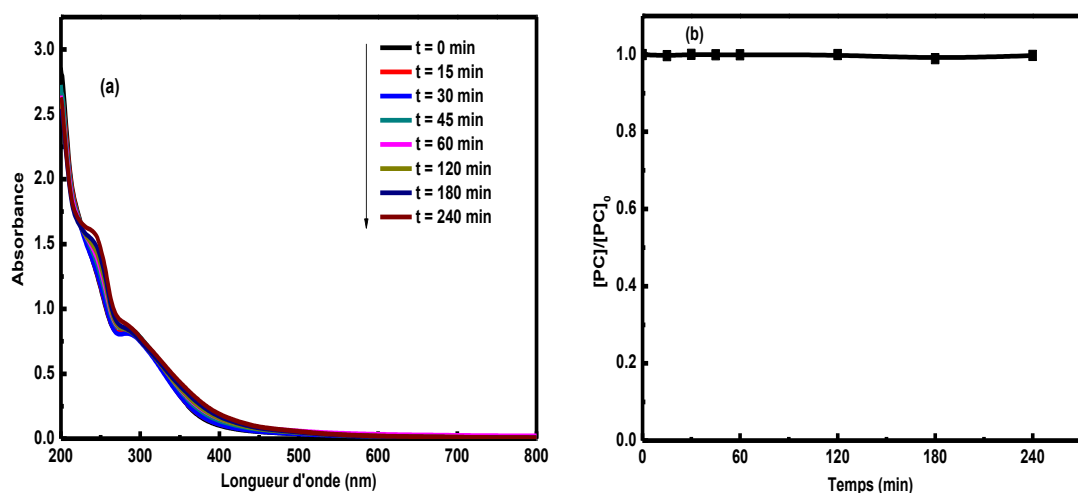
$$(\text{COT}_{\text{PC-Fe(III)Asp}} - \text{COT}_{\text{Fe(III)Asp}}).$$

## IV.2. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Glutamate/PC

Nous avons suivi la même méthodologie que le système précédent (Fe<sup>III</sup>-Asp), où une étude de mélange a été entreprise en présence et en absence de lumière. Par ailleurs une optimisation des paramètres expérimentaux a été également réalisée.

### IV.2.1. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC en absence de lumière

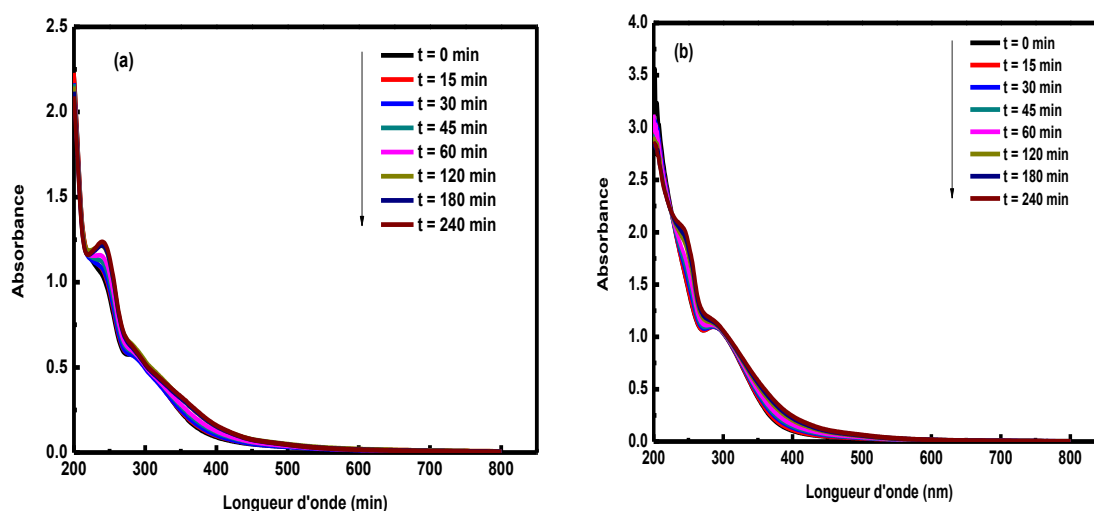
Avant d'entamer l'étude photochimique, nous avons suivi le comportement du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC en absence de la lumière. En effet, le vieillissement du mélange à l'obscurité et à température ambiante ne montre aucune évolution tout au long du spectre (**Figure IV.12 (a)**). Parallèlement, le suivi du PC par CLHP (**Figure IV.12 (b)**), révèle la présence d'un seul pic qui n'a pas changé d'intensité au cours du temps. Donc dans ces conditions, le mélange est stable à l'obscurité au cours du temps qui dans notre cas est restreint à 240 min.



**Figure IV.12.** (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Glu}] = 0,30\text{mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05\text{mM}$ ,  $\text{pH} = 3,6$ ) à l'obscurité et à température ambiante. (b) Cinétique de dégradation du PC.

- **Influence de la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu**

Nous avons varié la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (0,15 - 0,45 mM) en gardant celle du PC constante et égale à 0,05mM. Pour les différents temps de vieillissement du mélange, les spectres UV-Visible ne montrent aucune modification appréciable *figure IV.13 (a, b)*. Ceci confirme la stabilité du mélange dans la gamme de concentrations du complexe utilisé.

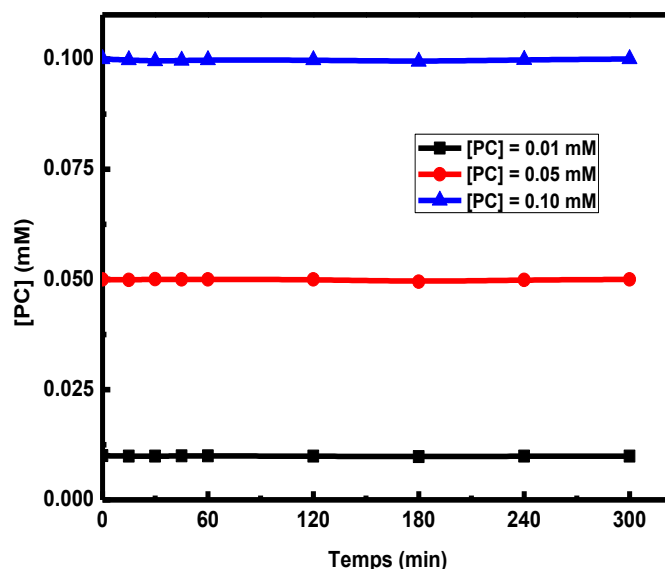


**Figure IV.13** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à température ambiante et à l'obscurité. **a)** Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,15 mM, 0,05 mM), **b)** Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,45 mM, 0,05 mM).



- **Influence de la concentration du PC**

L'influence de la concentration du PC sur la réaction en absence de la lumière a été étudiée, pour une concentration initiale du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu de 0,30 mM et en utilisant différentes concentrations de PC allant de 0,01- 0,10mM. Les résultats ne montrent aucune diminution de la concentration de PC au cours du temps ; ceci montre l'absence d'interaction entre PC et le complexe Fe<sup>III</sup>-Glu à l'obscurité (*Figure IV.14*).

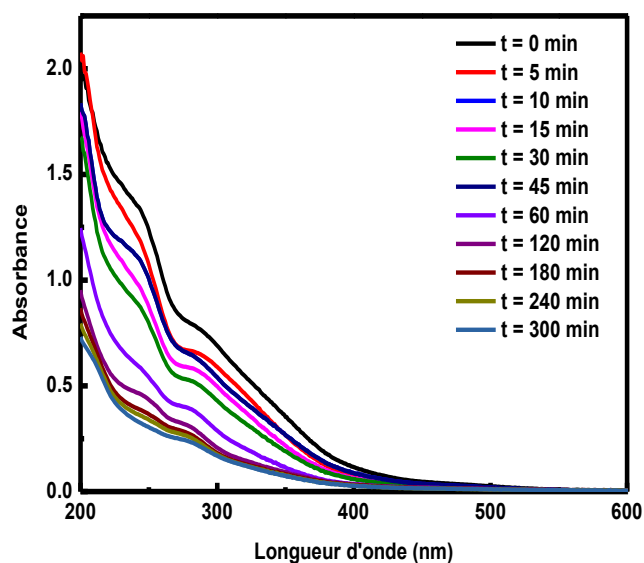


**Figure IV.14** Disparition de PC lors de la réaction thermique du système Fe<sup>III</sup>-Glu/PC pour différentes concentration de PC ([Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, pH = 3,7 ± 0,05, T = 298,0 K).

#### IV.2.2. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC sous irradiation à 365 nm

- **Etude par spectrophotométrie UV-Visible**

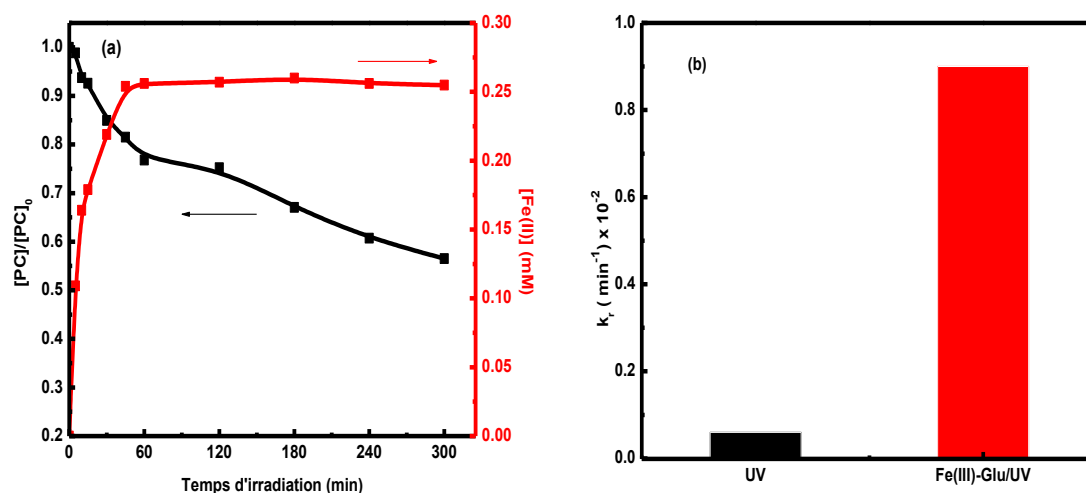
Le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC ([Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [PC] = 0,05 mM, pH = 3,7) à différents temps d'irradiation polychromatique à 365 nm a été suivi par spectrophotomètre UV-Vis. Le spectre d'absorption UV-visible illustré sur la *figure IV.15* qui présente une évolution très importante au cours de l'irradiation.



**Figure IV. 15 :** Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,30 mM ; 0,05 mM ; pH = 3,4) lors de l'irradiation à 365 nm.

- **Etude cinétique de la disparition du PC et formation du Fe<sup>II</sup>**

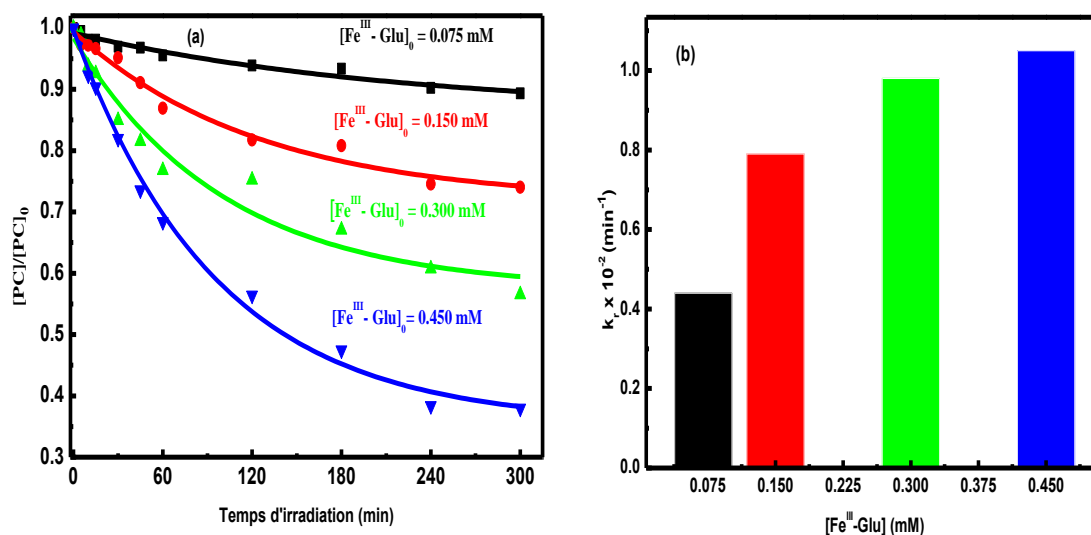
Le suivi de la réaction a été également accompli par chromatographie liquide haute performance CLHP. La cinétique de disparition du PC en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu est représentée sur la *figure IV.16 (a)*. En effet, en absence du complexe la photolyse directe du PC à 365 nm a montré une élimination quasi nulle qui peut être attribuée à l'absorbance insignifiante du PC à cette longueur d'onde (*Figure IV.4*). Cependant, l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC, a entraîné une dégradation de 43,48 % au bout de 300 minutes. La cinétique de disparition du PC suit une cinétique du premier ordre avec une constante de vitesse  $k_r = (0,98 \pm 0,25) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$  (*Figure IV.16 (b)*). Le Fe<sup>II</sup> obtenu par photoréduction du Fe<sup>III</sup> lors de la phototransformation du complexe est suivi par dosage à l'orthophénantroline. L'examen de sa cinétique révèle une formation très rapide au début pour atteindre un maximum au bout de 45 minutes au-delà duquel la concentration du Fe<sup>II</sup> ralentit (*Figure IV.16 (a)*).



**Figure IV.16.** (a) Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,30 mM, 0,05 mM) et la formation du Fe<sup>II</sup> en fonction du temps d'irradiation ; pH = 3,7 ; T = 298,00 K. (b) Constantes de vitesse de la photolyse seule et en présence Fe<sup>III</sup>-Glu/UV.

#### IV.2.2.1. Influence de la concentration en Fe<sup>III</sup>-Glu sur la photodégradation du PC

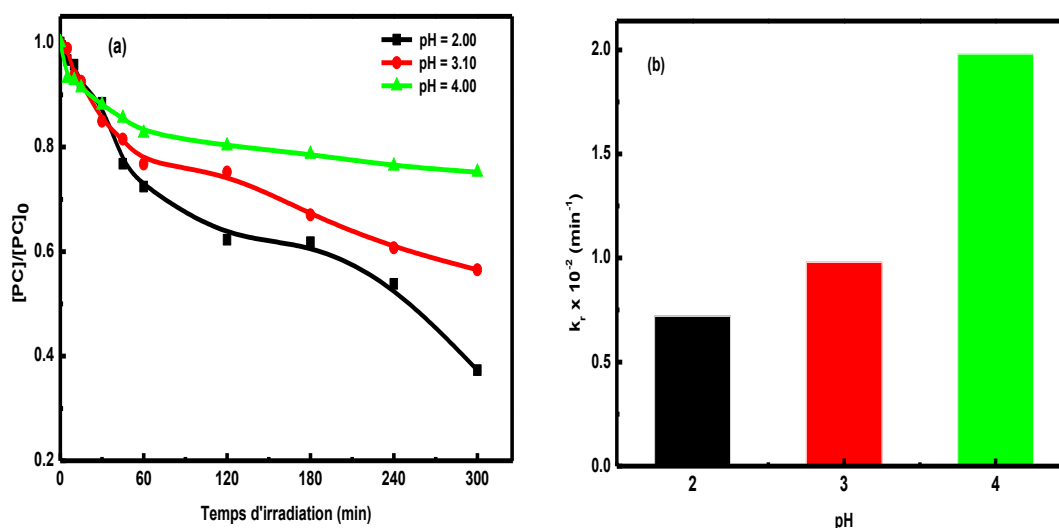
Afin de voir le rôle de la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu dans la dégradation du PC, nous avons abordé l'influence de sa dose sur le cours du processus photocatalytique. Nous avons varié la concentration du complexe (0,07 ; 0,15 ; 0,30 ; 0,45 mM) et en gardant celle du PC constante et égale à 0,05mM. Les résultats obtenus montrent que le taux de disparition du PC augment avec l'augmentation de la concentration en complexe (**Figure IV.17 (a)**). En effet, après 300 min, 10,65 %, 25,95 %, 43,48 %, et 62,07 % du PC ont disparu pour des concentrations de 0,07, 0,15, 0,30 et 0,45 mM de complexe Fe<sup>III</sup>-Glu, respectivement. En outre, les résultats montrent que la constante de vitesse ( $k_r$ ) a augmenté de  $k_r = (0,004 \pm 0,0005) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,96$  à  $k_r = (0,010 \pm 0,0001) \text{ min}^{-1}$ ,  $R^2 = 0,99$  lorsque la concentration du complexe est passée de 0,07 mM à 0,45 mM (**Figure IV.17 (b)**).



**Figure IV.17 :**(a) Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Glu ( $[PC] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,6 \pm 0,05$ ;  $T = 298,00 \text{ K}$ ). (b) Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différentes concentrations du complexe.

#### IV.2.2.2. Influence du pH initial de la solution

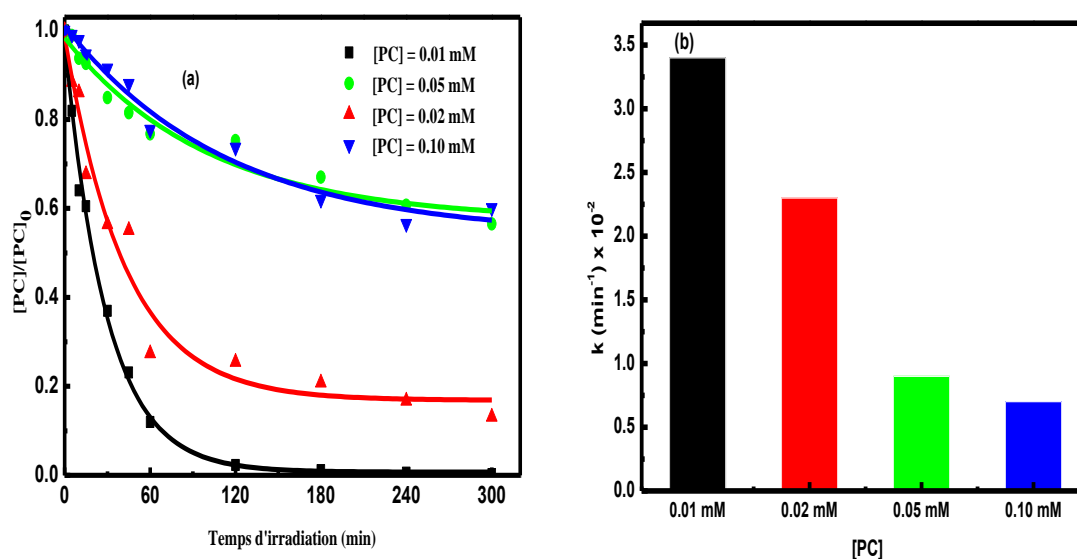
Le pH est un paramètre très important dans de nombreux types de réactions. Afin d'étudier l'effet de ce facteur sur le processus photochimique, des solutions contenant un mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC (0,30 mM, 0,05 mM) à différentes valeurs du pH ont été irradiées. Il apparaît alors que le pH affecte considérablement la réaction photochimique comme il est indiqué sur la *figure IV.18 (a) et (b)* ; l'efficacité de la photodégradation diminue avec l'augmentation du pH. En effet le PC a été dégradé à un taux de 62,60 % ( $k_r = (0,72 \pm 0,26) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) à un pH de 2,0, alors que ce taux est réduit à 43,5 % ( $k_r = (0,98 \pm 0,25) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) et à 24,80 % ( $k_r = (1,98 \pm 0,36) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) seulement quand le pH prend la valeur de 3,1 et 4,0, respectivement et ceci au bout de 300 min. Cet effet peut être expliqué par la spéciation du complexe Fe<sup>III</sup>-Glu (*Figure III.18*) et la réactivité des espèces radicales générées.



**Figure IV.18 :** (a) Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>Glu-PC en fonction du temps d'irradiation à différents pH ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Glu}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $T = 298,00 \text{ K}$ . (b) Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différents pH.

#### IV.2.2.3. Influence de la concentration initiale du PC

L'influence de la concentration du PC a été étudiée pour une concentration de complexe Fe<sup>III</sup>-Glu de 0,30 mM, la concentration du PC varie de 0,01 mM à 0,10 mM. Ces variations sont représentées sur la *figure IV.19 (a)* et montrent que la disparition du PC est plus rapide pour les concentrations faibles. A cet effet, on constate que plus la dose augmente en substrat plus le temps final de dégradation augmente. Ce qui peut s'expliquer par une forte concurrence du polluant envers les entités photoactives telles que : les radicaux HO<sup>•</sup>. La dégradation du PC peut être interprétée selon une loi cinétique de pseudo 1<sup>er</sup> ordre. Selon la *figure IV.19 (b)*, la constante de vitesse de dégradation diminue lorsque la concentration du substrat augmente.



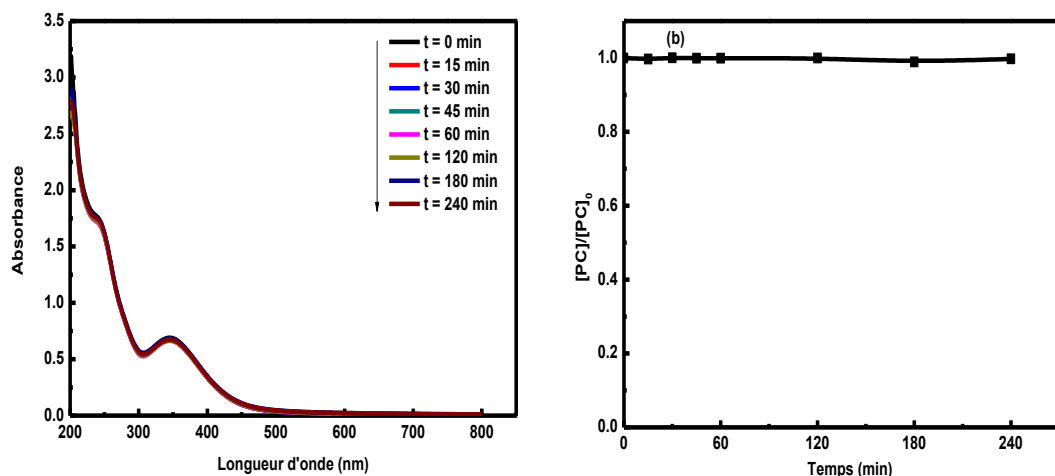
**Figure IV.19 :** (a) Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différentes concentrations du PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{-Glu}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0.01\text{-}0.10 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 3,6 \pm 0,05$ ,  $T = 298,00 \text{ K}$ ). (b) Constante de vitesse de disparition du PC lors de l'irradiation du mélange Fe<sup>III</sup>-Glu/PC à différente concentration du PC.

### IV.3. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC

Avant de procéder l'étude sur la photodégradation induite par le complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate, nous avons tout d'abord étudié le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC à l'obscurité et à température ambiante. Cette étude est une étape nécessaire pour détecter d'éventuelles interactions entre les constituants de ce système.

#### IV.3.1. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC en absence de lumière

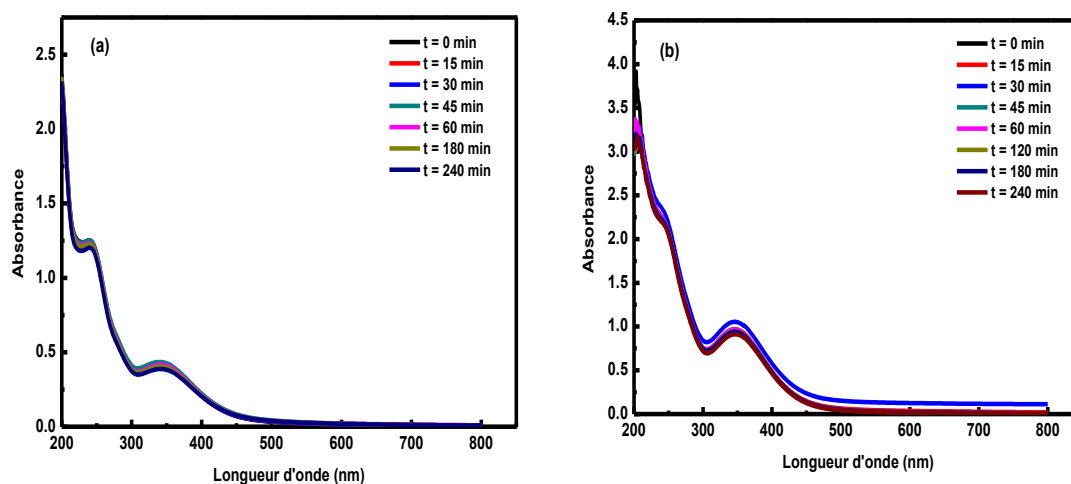
L'évaluation du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{Lact}] = 0,60 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$  ;  $\text{pH} = 2,9$ ) à différents temps de vieillissement ne montre aucune évolution spectrale pendant le suivi du mélange à l'obscurité et à température ambiante (*Figure IV.20(a)*). En outre, la quantification du PC par CLHP ne montre aucune perte de ce produit (*Figure IV.20(b)*). Ceci confirme l'absence d'interaction entre ces deux composés en solution aqueuse et en absence de lumière.



**Figure IV.20.** (a) Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC ( $[\text{Fe}^{\text{III}}] = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{Lact}] = 0,60 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}] = 0,05 \text{ mM}$  ; pH = 2,9) à l'obscurité et à température ambiante, (b) Cinétique de dégradation du PC.

- **Influence de la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact**

Nous avons varié la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact en gardant celle du PC constante et égale à 0,05mM. Pour les différents temps de vieillissement du mélange, les spectres UV-Visible ne montrent aucune modification appréciable en passant de 0,15 et 0,45mM. (*Figure IV.21*). Ceci confirme que l'augmentation de la concentration en complexe ne semble avoir aucun effet sur la réaction à l'obscurité et à température ambiante.

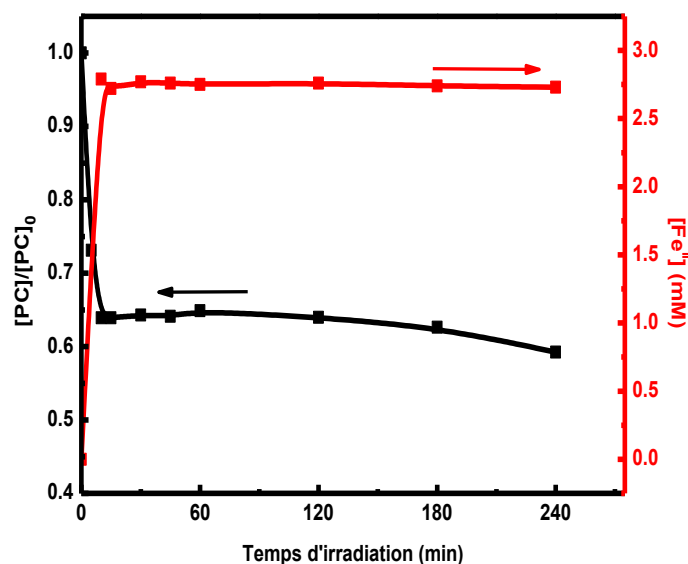


**Figure IV.21.** Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC à température ambiante et à l'obscurité. **a)** Fe<sup>III</sup>-Lact/PC (0,15 mM, 0,03 mM ; 0,05 mM), **b)** Fe<sup>III</sup>-Lact/PC (0,45 mM, 0,90 mM ; 0,05 mM).

### IV.3.2. Etude du mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC sous irradiation à 365 nm

Pour examiner la réactivité photocatalytique du complexe de Fe<sup>III</sup>-Lactate, nous avons irradié le paracétamol (PC) à 365 nm, en présence de ce complexe. L'influence de divers paramètres tels que la concentration initiale du complexe et du substrat et ainsi l'effet du tertiobutanol ont été également étudiés.

La photolyse du paracétamol seul à 365 nm est négligeable, car elle n'absorbe pas les rayonnements au-dessus de 300 nm. *E. De Laurentiis et al (2014)* [10] ont calculé le rendement quantique de la photolyse directe du paracétamol à 313 nm ( $\phi = (4,57 \pm 0,17) \cdot 10^{-2}$ ) [10], et de faibles constantes de vitesse de pseudo-premier ordre (environ  $5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  ( $T = 34 \text{ }^\circ\text{C}$ ),  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$  ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{pH} = 7,0$  [11]) ont été trouvés. La présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact favorise l'élimination du PC (*Figure IV.22*) ( $k_r = (30,18 \pm 2,44) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ). Dans nos conditions de travail, l'élimination du PC est de 49% après trois heures d'irradiation, le processus devient lent. Le Fe<sup>II</sup> obtenu par photo-réduction du Fe<sup>III</sup> lors de la photodégradation est suivi par le dosage à l'orthophénantroline. L'examen de sa cinétique révèle une formation très rapide au début pour atteindre un maximum au bout de 10 minutes au-delà duquel la concentration du Fe<sup>II</sup> ralentit (*Figure IV.22*).



**Figure IV.22 :** Cinétiques de disparitions du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC  
[Fe<sup>III</sup>] = 0,30 mM, [Lact] = 0,60 mM, [PC] = 0,05 mM, pH = 2,8, T = 290,00 K.



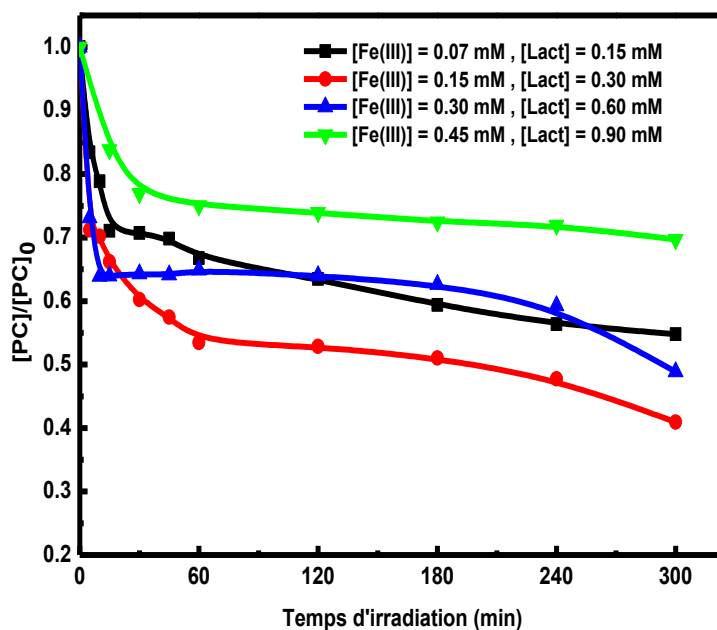
**IV.3.2.1. Influence de la concentration en Fe<sup>III</sup>-Lact sur la photodégradation du PC**

Pour optimiser la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Lact sur la photodégradation de paracétamol, on a fait varier sa concentration de 0,07 mM à 0,45 mM en maintenant constante la concentration du PC à 0,05 mM (*Figure IV.23*). Les pourcentages de dégradation du PC et les constantes de vitesses sont présentés dans le *tableau IV.1*. Le pourcentage de photodégradation du PC et la constante de vitesse présentent tous les deux un optimum. Une concentration plus élevée de Fe<sup>III</sup>-Lact inhibe la photodégradation du PC. Il a également été constaté l'existence d'un second processus qui dure parfois plus de trois heures, moins pertinent lorsque la concentration du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact augmente (*Figure IV.23*). L'effet de la concentration du complexe semble quelque peu aléatoire, mais comme cela a été rapporté dans des études similaires, il dépend du ligand lié au Fe<sup>III</sup> et de la concentration du complexe elle-même.

**Tableau IV.1** : Effet de la concentration en complexe du Fe<sup>III</sup>-Lact sur le pourcentage et la constante de vitesse de photodégradation du PC sous irradiation à 365 nm. [PC]<sub>0</sub> = 0,05 mM, pH = 2,8 ± 0,05, T = 293 K.

[Fe <sup>III</sup> ] <sub>0</sub> (mM)	Photodégradation %	k <sub>r</sub> ·10 <sup>2</sup> /min <sup>-1</sup>
0,07	41%	10 ± 3
0,15	49%	12 ± 3
0,30	38%	30 ± 3
0,45	28%	6,4 ± 0,6

[Lact]<sub>0</sub> = 2. [Fe<sup>III</sup>]<sub>0</sub>, valeurs pour 180 min d'irradiation.



**Figure IV.23** : Disparition du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC en fonction de la concentration initiale du complexe de Fe<sup>III</sup>-Lact ( $[PC] = 0,05 \text{ mM}$ ,  $\text{pH} = 2,8 \pm 0,05$ ;  $T = 298 \text{ K}$ ).

#### IV.3.2.2. Influence du pH initial de la solution

Le pH initial de la solution est potentiellement une variable critique pour la photodégradation du PC par les complexes de fer, car la spéciation de ces complexes dépend du pH. Trois expériences ont été menées à des pH compris entre 2,0 et 4,0 en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Lact. L'élimination du PC atteint un maximum (47 %) à un pH d'environ égale à 3 et diminue (à 4 %) à un pH de 4 ; la constante de la vitesse de photodégradation du PC passe également par un maximum à  $\text{pH} = 3,0$  (*Tableau IV.2*). Cet effet peut être expliqué par la spéciation et la réactivité des espèces radicalaires générées.

**Tableau IV.2** : Effet de pH sur le pourcentage et la constante de vitesse de la photodégradation du PC.  $[\text{Fe}^{\text{III}}]_0 = 0,15 \text{ mM}$ ,  $[\text{Lact}]_0 = 0,30 \text{ mM}$ ,  $[\text{PC}]_0 = 0,05 \text{ mM}$ .

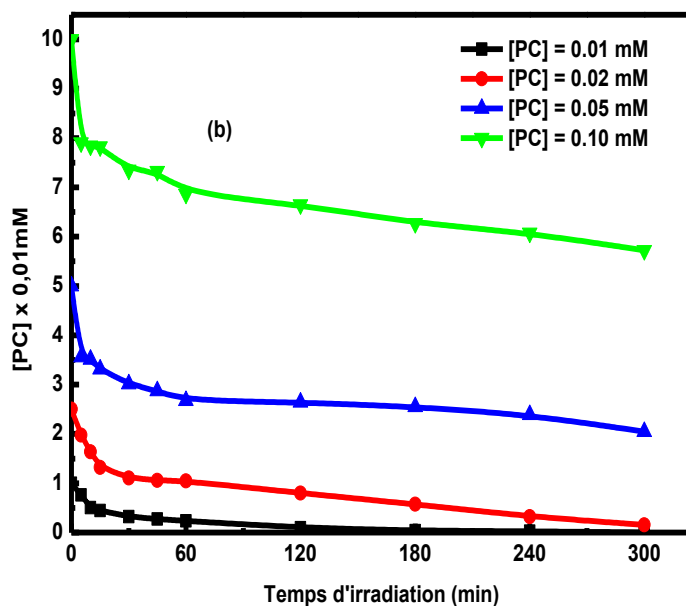
pH	Photodégradation %	$k_r \cdot 10^2 \text{ (min}^{-1}\text{)}$
2,0	38	$4 \pm 1$
3,0	47	$13 \pm 3$
4,0	4	$3 \pm 1$

**IV.3.2.3. Influence de la concentration initiale du PC**

Une série d'expérience a été réalisée pour évaluer l'effet de la concentration initiale du PC sur l'efficacité de la réaction photochimique. Ces expériences ont été effectuées en variant la concentration du PC de 0,01 à 0,10 mM en gardant la concentration du complexe constante (0,30 mM). Le taux de dégradation du PC diminue à mesure que la concentration initiale du PC augmente (*Figure IV.24* et *tableau IV.3*). Cela peut s'expliquer par la disponibilité de radicaux photo-générés pendant la photolyse de complexe Fe<sup>III</sup>-Lact. La diminution de la constante de vitesse lorsque la concentration en PC augmente pourrait s'expliquer par l'effet de désactivation des molécules du PC, par la collision qu'elles provoquent et par la réduction de complexe due à la formation de complexes Fe<sup>III</sup>-PC, réduisant ainsi la formation de radicaux et la photodégradation du PC, à la fois la constante de vitesse et la quantité du PC dégradée [12], [13].

**Tableau IV.3** : Effet de la concentration initial du PC sur le pourcentage et la constante de vitesse de la photodégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC.  $[Fe^{III}]_0 = 0,15$  mM,  $[Lact]_0 = 0,30$  mM,  $pH = 2,7 \pm 0,1$ ,  $T = 290,00$  K.

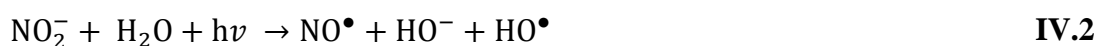
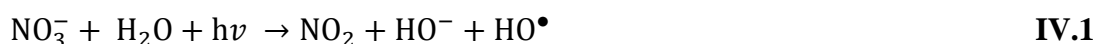
[PC] <sub>0</sub> (mM)	Photodégradation %	k <sub>app</sub> ·10 <sup>2</sup> (min <sup>-1</sup> )
<b>0,010</b>	100	22 ± 8
<b>0,025</b>	94	15 ± 4
<b>0,050</b>	59	9,6 ± 0,7
<b>0,100</b>	43	9 ± 1



**Figure IV.24** : Cinétiques de dégradation du PC dans le mélange Fe<sup>III</sup>-Lact/PC à différentes concentrations du PC ([Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, [PC] = 0,01 - 0,10 mM, pH = 2,7 ± 0,1, T = 298,00 K).

#### IV.4. Photodégradation du paracétamol dans des matrices environnementales réelles

La photodégradation du PC sous irradiation à 365 nm, en présence des complexes du fer (Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, et Fe<sup>III</sup>-Lact), a été testée dans l'eau de source et dans l'eau de mer. Les principales caractéristiques physico-chimiques de l'eau de source sont présentées dans le *tableau IV.4* et les résultats de la photodégradation sont présentés à la *figure IV.25*. La présence d'anions inorganiques dans le milieu réactionnel pourrait affecter le processus photochimique en formant des complexes anioniques avec Fe<sup>II</sup>/Fe<sup>III</sup> [14] ; des complexes organiques du fer pourraient également être formés et être photo-actifs ; les processus suivants sont bien connus [15]:

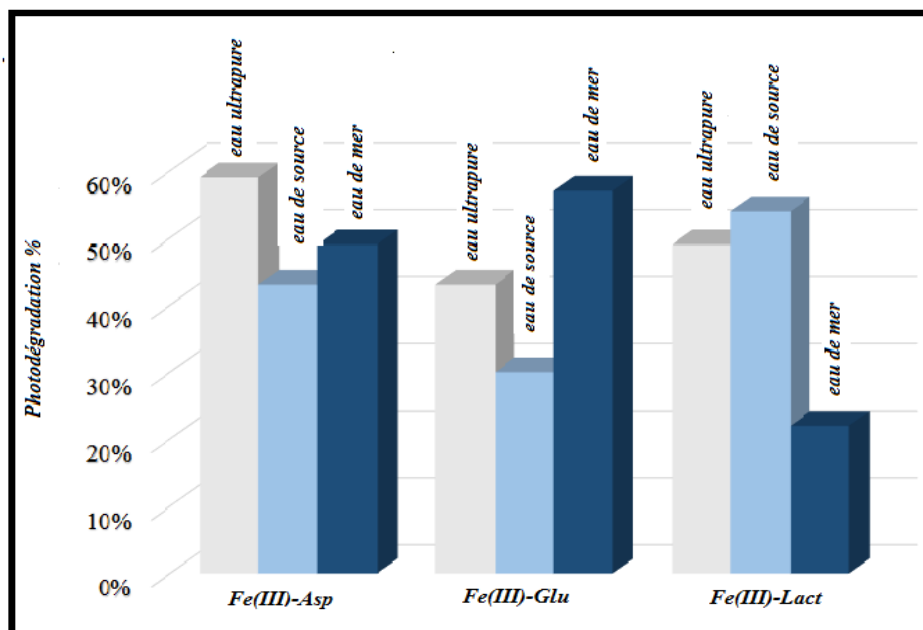


Les ions métalliques entrent en concurrence avec les acides carboxyliques pour former des complexes avec le Fe<sup>III</sup>, réduisant ainsi la quantité de radicaux réactifs capables de réagir avec

le paracétamol. Les acides  $\text{HCO}_3^-$  et  $\text{HSO}_4^-$  peuvent agir comme des pièges à radicaux hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  (**Réactions IV.3-IV.5**), alors que la salinité et la photolyse de la matière organique dissoute (MOD) pourraient favoriser la formation de radicaux réactifs et la photodégradation du PC [9]. Bien que le bicarbonate peut réagir avec le  $\text{HO}^\bullet$ , l'anion radical carbonate ( $\text{CO}_3^{\bullet-}$ ) ainsi formé peut entrer en compétition avec le radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$  dans la dégradation du PC. Bien que la constante de vitesse  $\text{PC} + \text{HO}^\bullet$  soit supérieure d'un ordre de grandeur,  $2 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [10] contre  $3,8 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  [10, 15, 16],  $[\text{CO}_3^{\bullet-}]$  dans les eaux naturelles est proche de deux ordres de grandeur de celle de  $\text{HO}^\bullet$ . Les deux constantes de vitesse sont beaucoup plus élevées que celles du  $\text{PC} + \text{O}_2$  ( $2,7 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [11]. Les Chlorures et les bromures présents dans l'eau de mer pourraient également favoriser la formation des radicaux réactifs [15], qui pourraient également dégrader le paracétamol et d'autres substances organiques présentes dans les milieux aqueux, bien que beaucoup plus lentement que les radicaux carbonate ou hydroxyle. Pour le mélange ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact/PC) l'ordre de réactivité est : L'eau ultra pure  $\gg$  l'eau de source  $>$  l'eau de mer (**Figure IV.25**). L'équation du premier ordre ne correspond pas au comportement observé pour les deux dernières eaux. On s'attend à ce que les anions inorganiques présents dans l'eau de source ralentissent la photodégradation du PC. D'autre part, malgré la présence de DOM, bicarbonate, chlorure, bromure et de sulfate dans l'eau de mer, la présence d'acide lactique diminue la photodégradation du PC plus que dans l'eau de source. Pour les deux mélanges ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp/PC,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu/PC), l'ordre du taux de dégradation est le suivant : eau de mer  $>$  eau ultra pure  $\gg$  eau de source (**Figure IV.25**). Comme dans l'eau de source, les anions inorganiques ralentissent la photodégradation du PC. Cette fois, la présence d'anions DOM, bicarbonate, chlorure, bromure et sulfate dans l'eau de mer augmente la formation de radicaux réactifs et la photodégradation du PC ainsi que le pourcentage de dégradation ; un comportement similaire a été signalé [17]. Le comportement diverge de ces trois complexes dans ces matrices environnementales réelles provient de l'interaction différente entre les composants de ces eaux avec le  $\text{Fe}^{\text{III}}$ , les complexes du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  avec les acides carboxyliques et leurs produits de photolyse.

**Tableau IV. 4** : Concentration des ions inorganiques communs trouvés dans l'eau de source (pH = 7,85) utilisée dans cette étude

Espèce	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{PO}_4^{3-}$	$\text{SO}_4^{2-}$
<b>Concentration mg·L<sup>-1</sup></b>	78,40	57,92	170,40	0,04	8,56	0,007	203,97



**Figure IV.25** : Photodégradation du PC dans des matrices environnementales réelles à 365 nm. [PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,30 mM, pH = 3,00, T = 298,00 K

#### IV.5. Conclusion

La dégradation du paracétamol photoinduite par les complexes organiques du Fe<sup>III</sup> tels que le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu et Fe<sup>III</sup>-Lact a été examinée dans cette étude.

A l'obscurité et à température ambiante aucune interaction n'a été observée entre le paracétamol et les complexes organiques du Fe<sup>III</sup> en solution aqueuse.

Lors de l'irradiation polychromatique à 365 nm, la photolyse directe du paracétamol est faible (~ 10 %), cependant la présence des complexes du Fe<sup>III</sup> peuvent contribuer efficacement à la photodégradation du PC. Après 300 min d'irradiation, 59 % du PC disparaissent en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-aspartate avec une constante de vitesse ( $k_r$ ) égal à  $(1,4 \pm 0,2) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , 43 % en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate avec une constante de vitesse  $k_r = (0,98 \pm 0,25) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ , et d'environ 49% en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Lactate avec une constante de vitesse  $k_r = (30,18 \pm 2,44) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Le Fe<sup>II</sup> obtenu par photoréduction du Fe<sup>III</sup> lors de la phototransformation des trois complexes est suivi par dosage à l'orthophénantroline. L'examen de sa cinétique révèle une formation très rapide au début de la réaction pour les trois systèmes, pour atteindre un maximum au bout de 10 minutes dans Fe<sup>III</sup>-Lact/PC, et au bout de 45 min pour les deux autres systèmes (Fe<sup>III</sup>-Asp/PC et Fe<sup>III</sup>-Glu/PC).

L'influence de certains paramètres sur la dégradation du paracétamol tels que le pH initial, la concentration des complexes du fer et la concentration du substrat, a été abordée et montre que :

- L'efficacité de la photodégradation du paracétamol en présence de nos complexes est fortement dépendante du pH, car le pH influe sur la répartition des espèces du complexe organique du fer (Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu ou Fe<sup>III</sup>-Lact) et, par conséquent, sur la photogénération des radicaux hydroxyle.
- L'effet de l'augmentation de la concentration du complexe sur la photodégradation du PC montre un effet positif, par contre l'augmentation de la concentration du PC diminue la cinétique de dégradation et ceci quel que soit le complexe.

Afin de vérifier la faisabilité du système Fe<sup>III</sup>-acide/PC dans l'environnement, des essais dans des environnements réels (l'eau de source et l'eau de mer) ont été effectués. Les résultats que nous avons obtenus ont montré que la photodégradation du paracétamol est dépend de l'acide organique.

## Références

- [1] N. Seraghni, B. A. Dekkiche, S. Belattar, N. Debbache, and T. Sehili, "Role of Fe (III) and Oxalic Acid in the photo-Fenton System for 3-Methylphenol Degradation in Aqueous Solution under Natural and Artificial Light," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 16, n°. 9, 2018.
- [2] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, and E. Glebov, "Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n°. 1, pp. 360–365, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.044.
- [3] M. E. Balmer and B. Sulzberger, "Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n°. 14, pp. 2418–2424, 1999.
- [4] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, and T. Sehili, "Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution," *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [5] I. Ghoul *et al.*, "Fe(III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, pp. 147–155, 2019.
- [6] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, and T. Tao, "Photodegradation of propranolol by Fe(III)–citrate complexes: Kinetics, mechanism and effect of environmental media," *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, pp. 202–208, Oct. 2011, doi: 10.1016/j.jhazmat.2011.07.081.
- [7] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, and Y. Zhao, "Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 197, n°. 2–3, pp. 382–388, 2008.
- [8] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J. A. S. Pérez, and S. Malato, "Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH," *Water Res.*, vol. 64, pp. 23–31, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.06.032.
- [9] V. Romero, S. Acevedo, P. Marco, J. Giménez, and S. Esplugas, "Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol," *Water Res.*, vol. 88, pp. 449–457, 2016.



- [10] E. De Laurentiis *et al.*, “Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: transformation kinetics, intermediates, and modelling,” *Water Res.*, vol. 53, pp. 235–248, 2014.
- [11] Y. Li, Y. Pan, L. Lian, S. Yan, W. Song, and X. Yang, “Photosensitized degradation of acetaminophen in natural organic matter solutions: the role of triplet states and oxygen,” *Water Res.*, vol. 109, pp. 266–273, 2017.
- [12] A. Lawal and J. A. Obaleye, “Synthesis, characterization and antibacterial activity of aspirin and paracetamolmetal complexes,” *Biokemistri*, vol. 19, no. 1, 2007.
- [13] A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop, and J. Watts, *Clarke’s analysis of drugs and poisons*, vol. 3. Pharmaceutical press London, 2011.
- [14] S. J. Markich and P. L. Brown, “Thermochemical data for environmentally-relevant elements,” Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 1999.
- [15] Y. Bai, Z. Cui, R. Su, and K. Qu, “Influence of DOM components, salinity, pH, nitrate, and bicarbonate on the indirect photodegradation of acetaminophen in simulated coastal waters,” *Chemosphere*, vol. 205, pp. 108–117, 2018.
- [16] L. Yang, L. E. Yu, and M. B. Ray, “Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n<sup>o</sup>. 2, pp. 460–465, 2009.
- [17] Y. Tang, R. P. Thorn, R. L. Mauldin Iii, and P. H. Wine, “Kinetics and spectroscopy of the  $\text{SO}_4^-$  radical in aqueous solution,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 44, n<sup>o</sup>. 3, pp. 243–258, 1988.

# CHAPITRE V

## **Etude du mécanisme de dégradation et Identification des sous-produits**

## Chapitre V : Etude du mécanisme de dégradation et identification des sous-produits

Dans cette partie de travail, nous nous sommes focalisés sur le mécanisme de dégradation du paracétamol photoinduit par les complexes Fe<sup>III</sup>-aspartate, Fe<sup>III</sup>-glutamate, et Fe<sup>III</sup>-lactate. L'identification des espèces réactives qui sont responsables de la dégradation, l'influence d'oxygène moléculaire, et l'identification des sous-produits de la dégradation ont fait l'objet d'une étude détaillée à fin de proposer un mécanisme réactionnel.

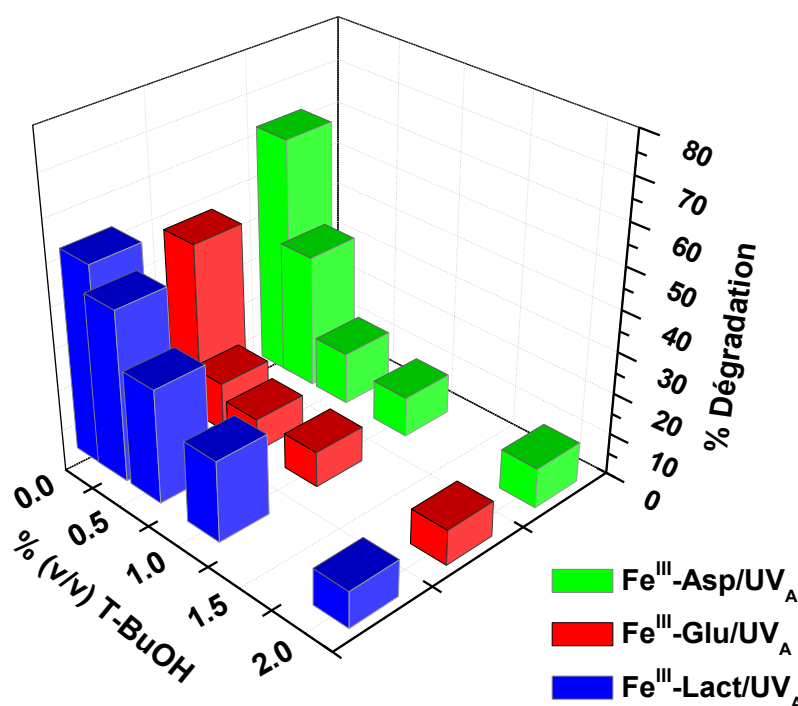
### V.1. Contribution des radicaux hydroxyle dans le processus photocatalytique

Dans les deux mécanismes décrits dans *le chapitre III*, le radical hydroxyle (HO•) est l'espèce oxydante réactive générée lors de la photolyse des trois complexes du Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, et Fe<sup>III</sup>-Lact). Afin de confirmer cette voie du mécanisme par les radicaux HO•, le tertibutanol (T-BuOH) a été utilisé comme piège de ces derniers, sa constante de vitesse de second ordre avec HO• est de  $6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [1]. L'ajout du T-BuOH sur la photodégradation du PC dans les trois systèmes (Fe<sup>III</sup>-Asp/UV<sub>A</sub>, Fe<sup>III</sup>-Glu/UV<sub>A</sub>, et Fe<sup>III</sup>-Lact/UV<sub>A</sub>) sous irradiation à 365 nm est représenté sur la *figure V.1*. Le rendement de la photodégradation du PC (0,05 mM) dans les mélanges PC + Complexe du Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, ou Fe<sup>III</sup>-Lact) en l'absence et en présence du T-BuOH piège à HO• sont différents d'un complexe à un autre. La photodégradation du PC est diminuée avec l'augmentation de la proportion du T-BuOH, une inhibition totale de la dégradation du PC a été observée avec une proportion de T-BuOH égale à 1,0 % (v/v) pour le système Fe<sup>III</sup>-aspartate/UV<sub>A</sub>, et avec une proportion de 0,2 et 2,0 % pour les deux autres systèmes le Fe<sup>III</sup>-glutamate/UV<sub>A</sub> et Fe<sup>III</sup>-lactate/UV<sub>A</sub>, respectivement (~ 10 % est due à la photolyse direct *figure IV.4*). En outre, les constantes de vitesse de la photodégradation du PC sont diminuées avec l'augmentation de la proportion de T-BuOH (*Tableau V.1*). Les résultats ont confirmé que la principale espèce réactive pour dégrader le PC en présence de ces complexes est le radical hydroxyle. Nos résultats sont cohérents avec les études précédentes obtenus par d'autres chercheurs avec différents complexes organiques du fer comme par exemple le complexe Fe<sup>III</sup>-NTA irradié avec une lampe à mercure haute pression à 313 et 365 nm [2], le complexe Fe<sup>III</sup>-citrate avec une lampe Xe [3], et le complexe ferrioxalate avec une lampe Quartz Tungstène Halogène à 300-500 nm [4]. *Balmer et Sulzberger (1999)* [5] ont confirmé que HO• était la seule espèce oxydante responsable de la dégradation de l'atrazine dans la photolyse du Fe<sup>III</sup>-oxalate avec une lampe à arc court XENON combinée à des lentilles en Pyrex qui coupent les UV à 290 nm. On peut donc conclure que

HO• était la principale espèce réactive dans la photolyse des complexes de Fe<sup>III</sup>, quels que soient les types d'agents chélateurs et de lampes utilisées.

**Tableau V.1 :** Effet du tertibutanol sur le pourcentage de la photodégradation du PC dans le mélange PC + Complexe et sur la cinétique de la réaction photochimique (La constante de vitesse, temps demi-vie). [PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact]= 0.15 mM, [T-BuOH] = 0-2% (v/v), pH = 2,7 ± 0,1, T = 298,00 K.

PC + Fe <sup>III</sup> -Aspartate/UV <sub>365nm</sub>					
T-BuOH proportion (v/v) (%)	0	0,2	0,5	1,0	2,0
PC dégradation (%)	58,77	32,68	12,69	9,66	9,71
k <sub>app</sub> (min <sup>-1</sup> ) x 10 <sup>-2</sup>	(2,61 ± 0,27)	(1,36 ± 0,11)	(1,55 ± 0,68)	(0,74 ± 0,23)	(0,18±0,11)
R <sup>2</sup>	0,99	0,99	0,95	0,91	0,89
t <sub>1/2</sub> (min)	26,54	50,84	44,58	92,93	385,08
PC + Fe <sup>III</sup> -Glutamate/UV <sub>365nm</sub>					
T-BuOH proportion (v/v) (%)	0	0,2	0,5	1,0	2,0
PC dégradation (%)	43,48	11,99	8,06	8,71	8,64
k <sub>r</sub> x 10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> ) après 120 min d'irradiation	(4,74 ± 0,09)	(2,89 ± 0,18)	-	-	-
R <sup>2</sup>	0,90	0,90	-	-	-
t <sub>1/2</sub> (min)	50,84	26,54	-	-	-
PC + Fe <sup>III</sup> -Lactate/UV <sub>365nm</sub>					
T-BuOH proportion (v/v) (%)	0	0,2	0,5	1,0	2,0
PC dégradation (%)	49,07	41,68	27,83	19,69	8,89
k <sub>r</sub> x 10 <sup>-2</sup> (min <sup>-1</sup> ) après 120 min d'irradiation	(28,07±0,17)	(8,85 ± 0,20)	(2,29 ± 0,10)	(1,56 ± 0,20)	-
R <sup>2</sup>	0,99	0,86	0,97	0,90	-
t <sub>1/2</sub> (min)	2,47	7,83	30,19	44,16	-

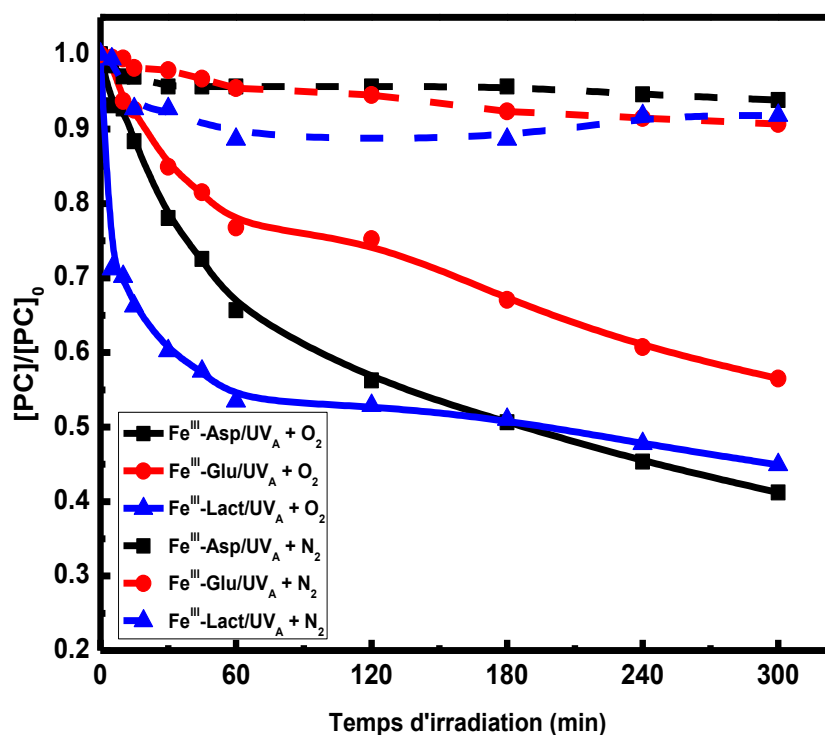


**Figure V.1** : Disparition du PC dans les mélanges PC + Complexe du Fe<sup>III</sup> en absence et en présence de différentes proportions du T-BuOH. ([PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, [T-BuOH] = 0-2 % (v/v), pH = 3,7).

## V.2. Rôle de l'oxygène dissous dans la photodégradation du paracétamol photoinduite par les complexes Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu et Fe<sup>III</sup>-Lact

L'oxygène est l'un des paramètres les plus importants dans le processus photochimique. Ce paramètre influe sur l'équilibre de la réaction et intervient dans la formation des espèces réactives au cours du processus photocatalytique. Il est donc nécessaire d'étudier son effet sur la photodégradation du PC en menant des expériences en solutions aérée et désaérée, pour les solutions en absence d'oxygène, nous avons barboté de l'azote avant l'irradiation pendant 30 minutes. Les complexes Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, et Fe<sup>III</sup>-Lact ont tous été étudiés dans les mêmes conditions. Toutes les expériences ont été réalisées à pH 3,0 avec une irradiation polychromatique à 365 nm. Les résultats sont présentés dans la *figure V.2*. Dans la solution désoxygénée une inhibition quasi-totale de la dégradation du PC est obtenue quelle que soit la nature du carboxylate étudié. On peut conclure que l'oxygène joue un rôle très important dans le processus de réaction. L'oxygène peut aussi améliorer la photolyse des complexes Fe<sup>III</sup>-Carboxylate en piégeant l'électron sur le radical centré du carbone formé après le processus de photo-redox. Ensuite, les radicaux O<sub>2</sub><sup>•-</sup> formés réagissent rapidement pour

finalement conduire à la formation du radical hydroxyle. Ce radical est le principal responsable de la dégradation du polluant (PC). En l'absence d'oxygène, moins d'espèces réactives sont formées, donc l'oxygène est nécessaire pour réduire les espèces réactives qui causent la dégradation du PC. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par *Abida et al. (2006)* [2] qui ont observé une inhibition totale de 100% de la dégradation du 4-chlorophénol en absence d'O<sub>2</sub> avec des lampes à mercure haute pression émettant des lumières à 313 et 365 nm. *Sun et Pignatello (1993b)* [6] ont rapporté une dégradation plus lente de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique en présence de N<sub>2</sub> par rapport à celle en présence d'O<sub>2</sub> avec quatre tubes fluorescents de 15 W noir bleu clair émettant dans une gamme de 300-400 nm.



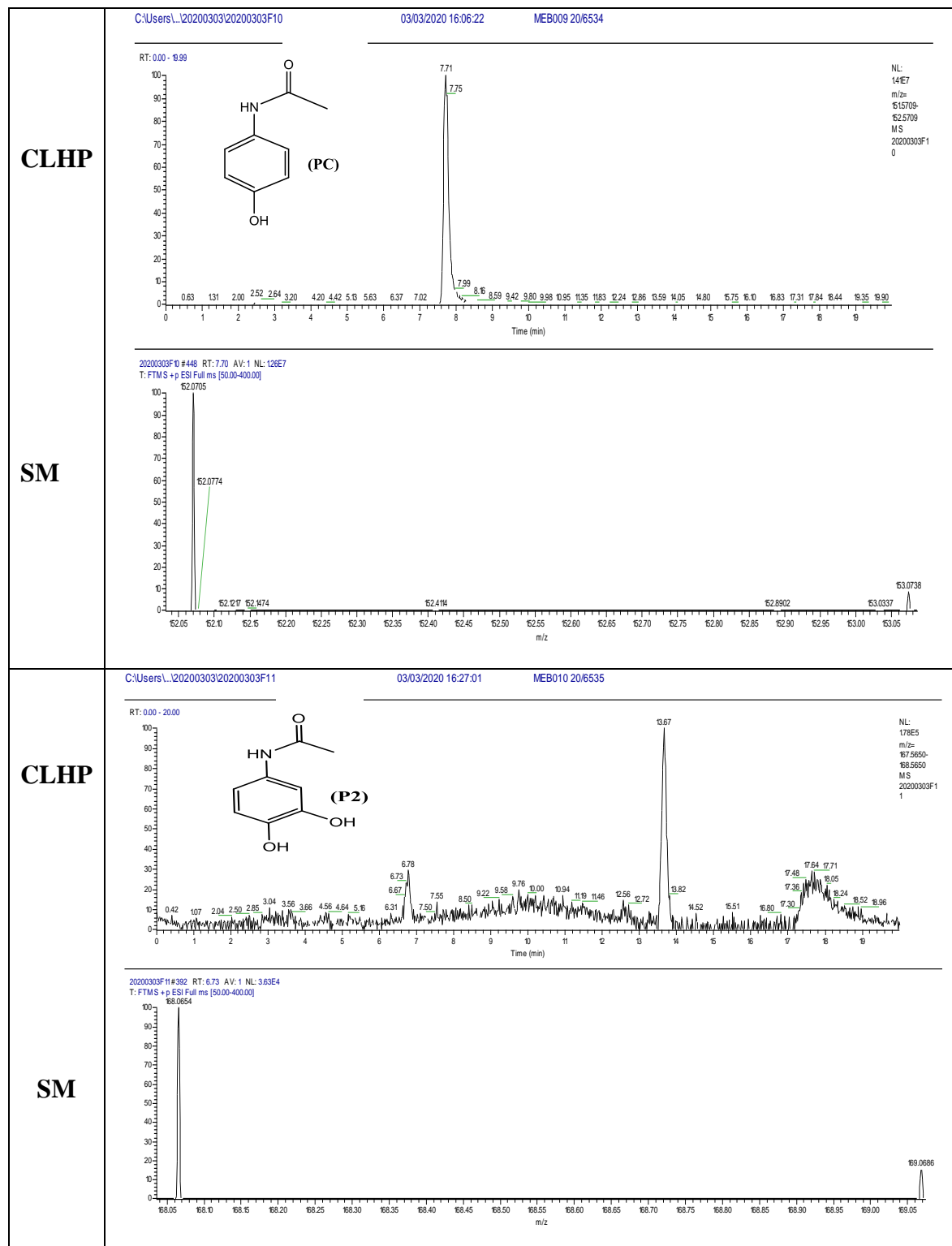
**Figure V.2 :** Disparition du PC dans le mélange PC + complexe en fonction du temps d'irradiation à 365 nm en présence et en absence d'oxygène. [PC] = 0,05 mM, [Fe<sup>III</sup>-Asp] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Glu] = 0,30 mM, [Fe<sup>III</sup>-Lact] = 0,15 mM, pH = 3,0).

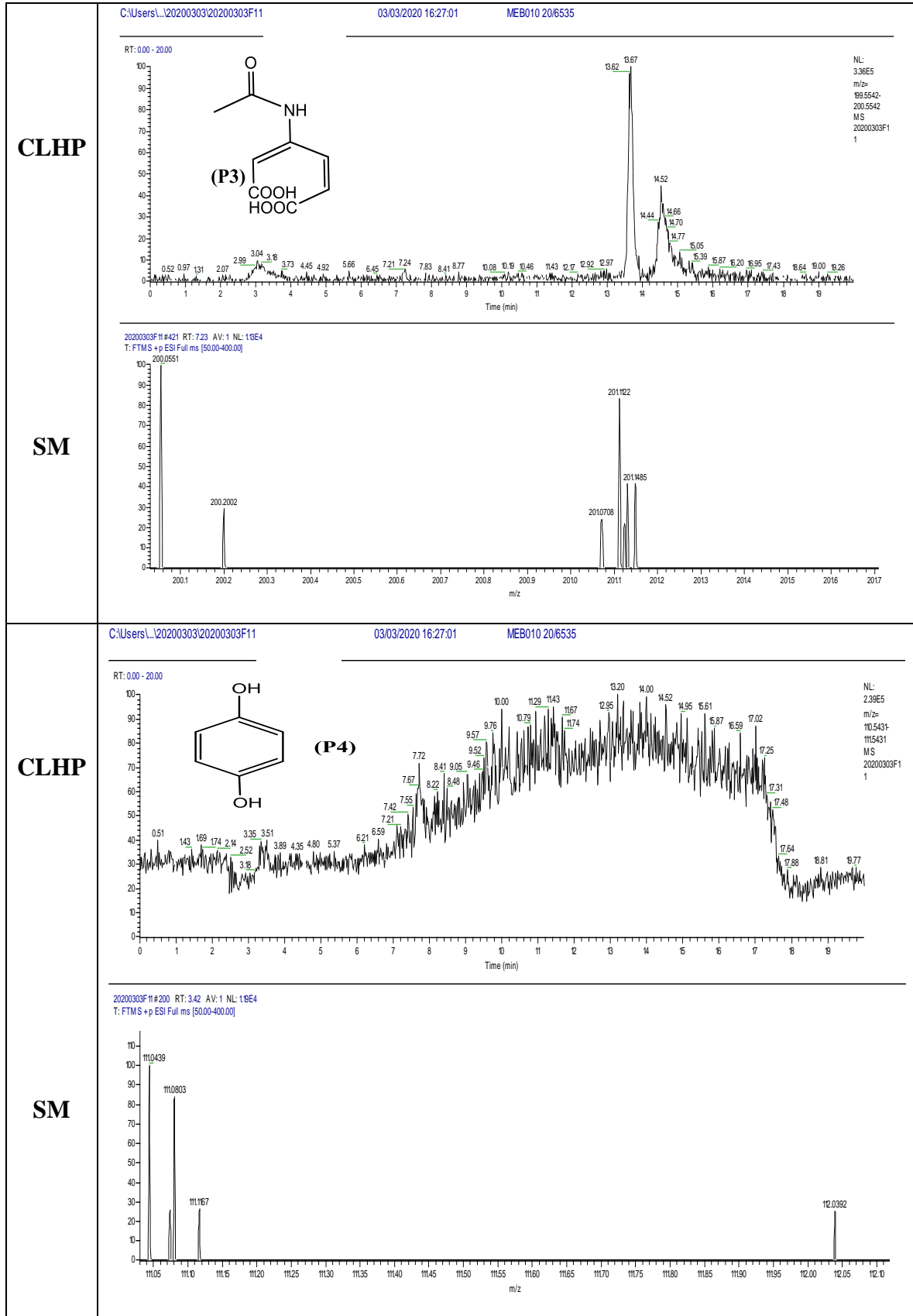
### V.3. Etude chromatographique et analytique

Sept intermédiaires ont été identifiés par CL-SM pendant la dégradation du paracétamol photoinduite par nos trois complexes : leurs chromatogrammes CLHP et leurs spectres de masse SM sont indiqués dans le *tableau V.2*. Leur formule moléculaire correspondante, leur masse exacte calculée sont présentées dans le *tableau V.3*. La principale voie de dégradation

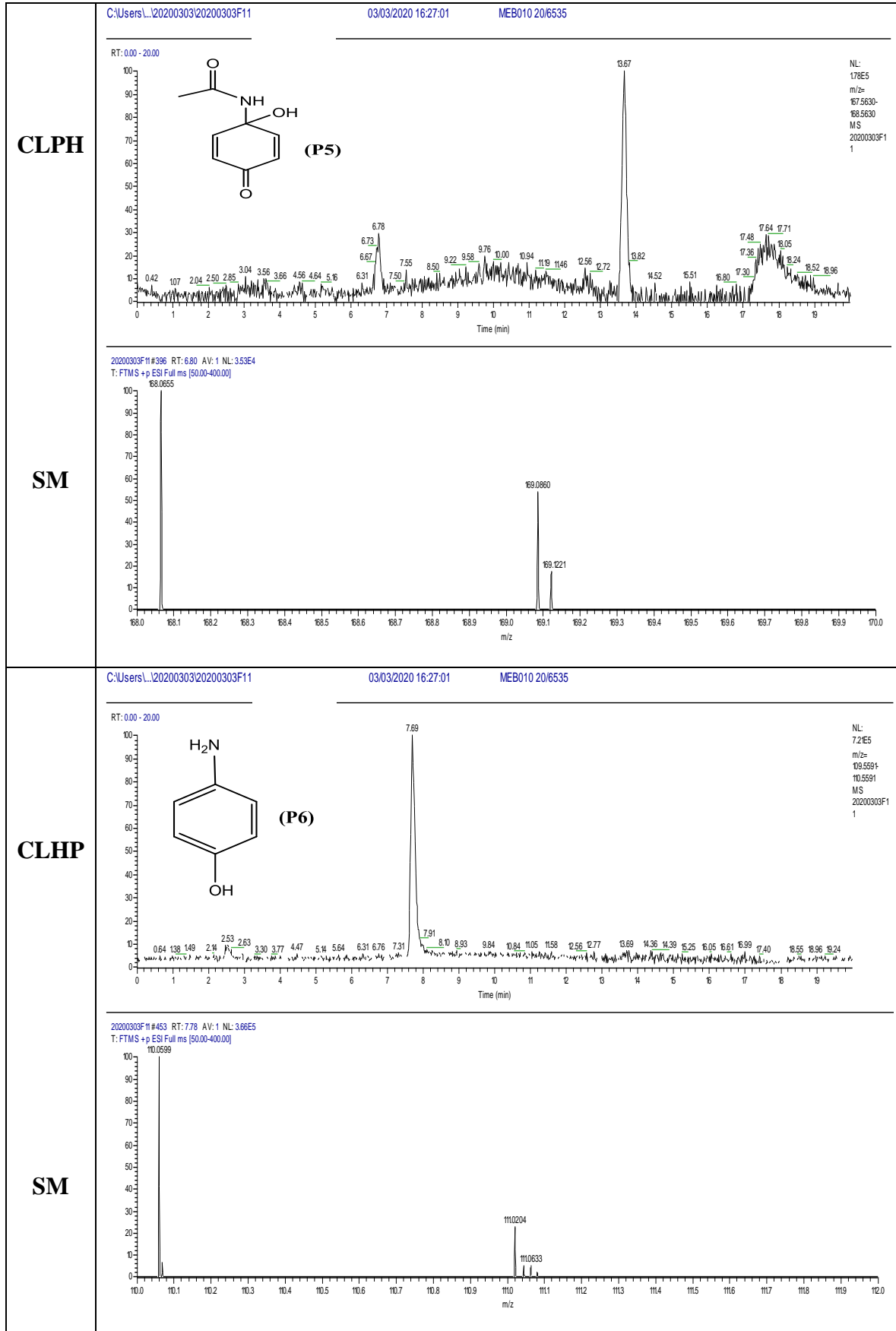
du paracétamol se fait par l'attaque du radical HO<sup>•</sup> sur le cycle aromatique, (Voies a, b et c) schéma V.1.

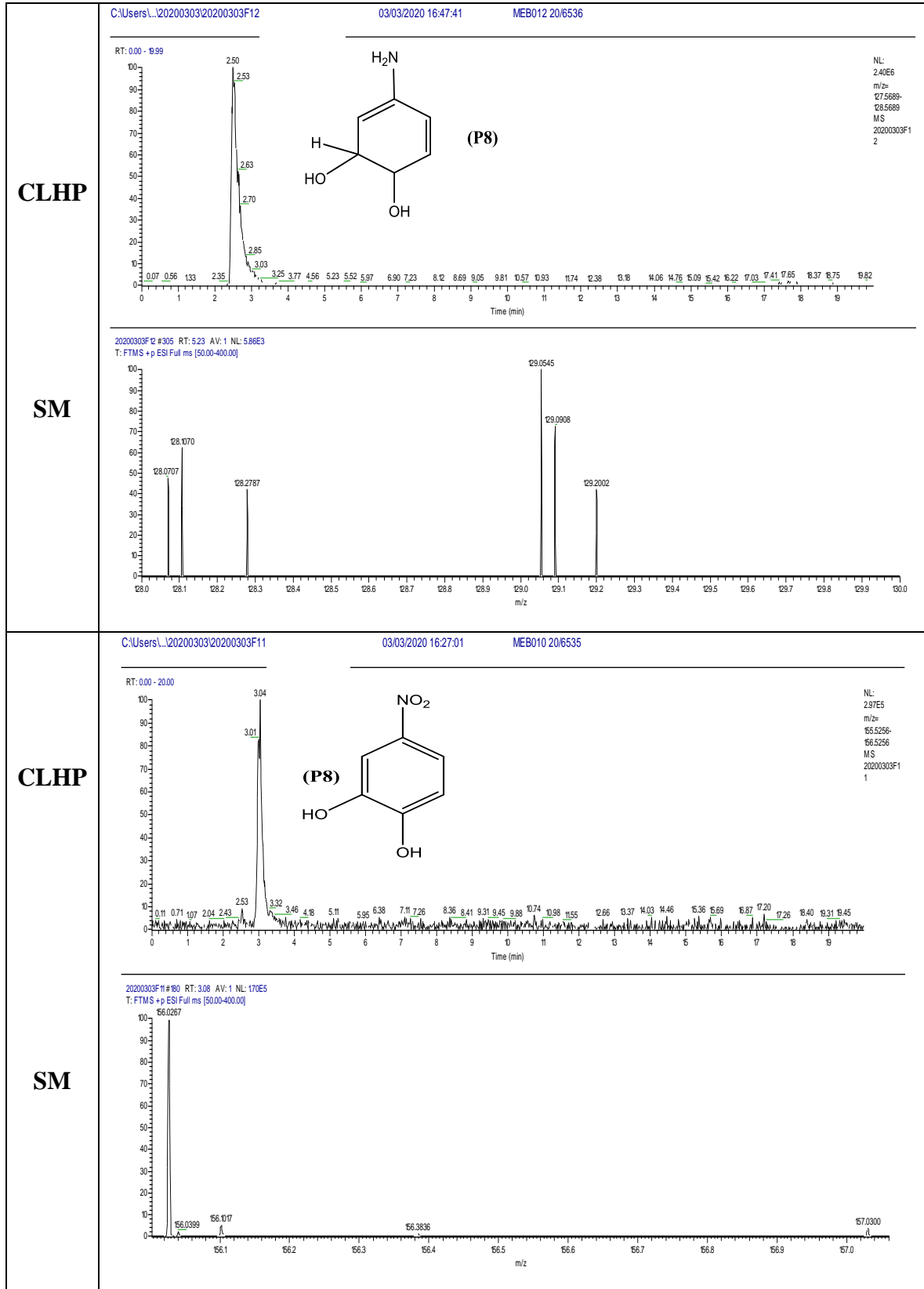
**Tableau V.2 :** Chromatogrammes CLHP et SM du paracétamol (PC) et des sept sous-produits identifiés dans la photodégradation de PC en présence des complexes du Fe<sup>III</sup>.



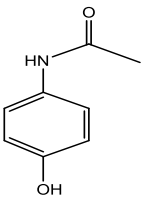
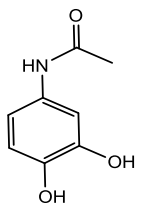
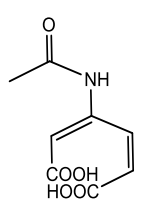
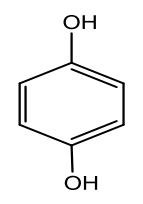
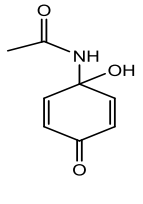
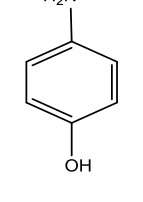


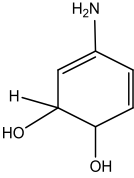
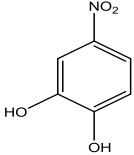






**Tableau V.3 :** Principaux sous-produits de transformation observés par CLHP-SM (mode de balayage positif ESI) dans la photodégradation de PC en présence des complexes du Fe<sup>III</sup>.

Produits	Formule développé	La formule Chimique	La masse Expérimentale (m/z)	La masse théorique (m/z)	t <sub>r</sub> (min)
<b>PC (P1)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>2</sub>	152,0705	152,0707	7,70
<b>(P2)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub>	168,0654	168,0656	6,73
<b>(P3)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO	200,0551	200,0554	7,23
<b>(P4)</b>		C <sub>6</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	111,0439	111,0441	3,42
<b>(P5)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>10</sub> NO <sub>3</sub>	168,0655	168,0656	6,80
<b>(P6)</b>		C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> NO	111,0599	111,0601	7,78

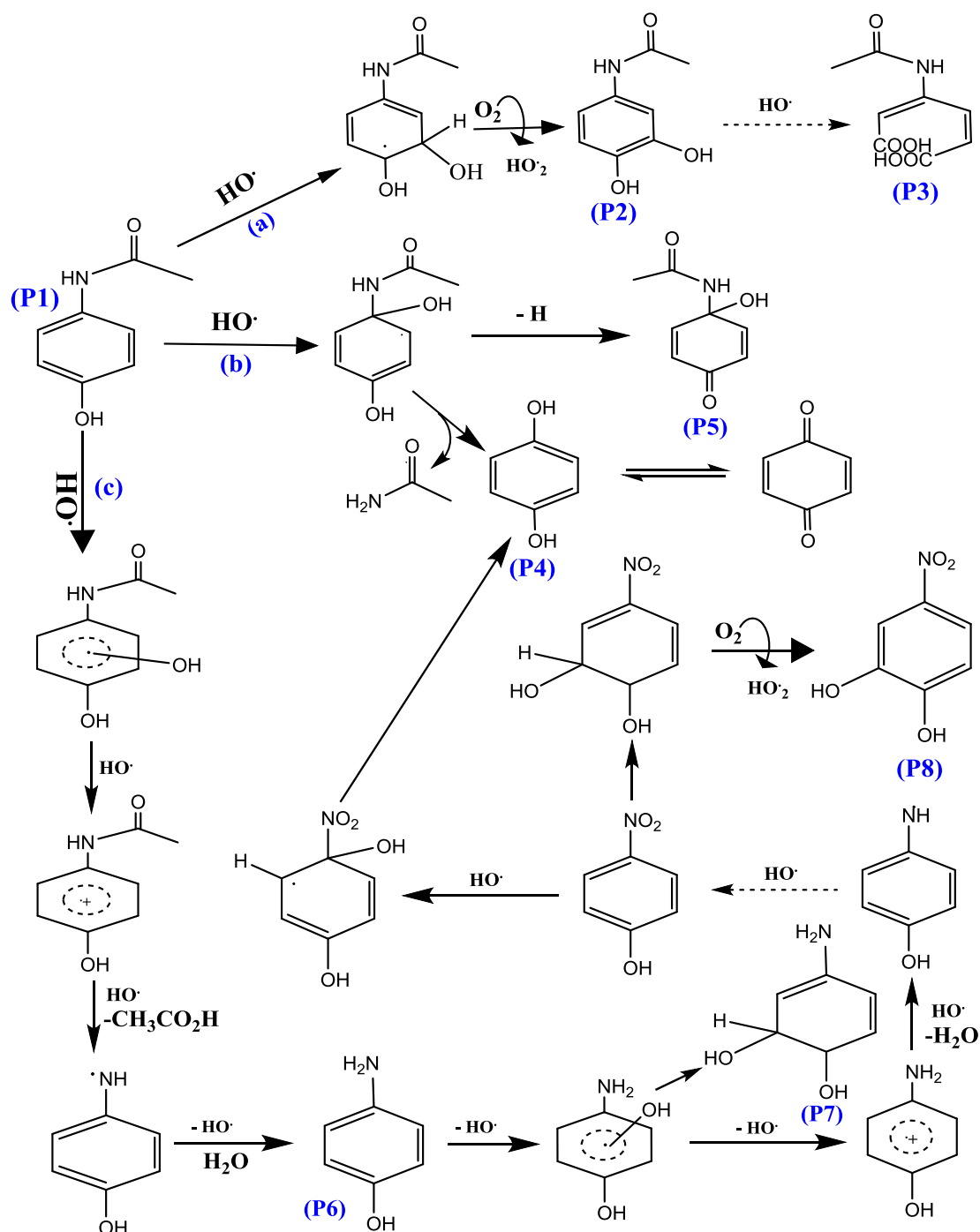
<b>(P7)</b>		$C_6H_{10}NO_2$	128,0707	128,0707	5,23
<b>(P8)</b>		$C_6H_6NO_4$	156,0267	156,0292	3,08

La voie (a), l'hydroxylation en position méta, conduit au produit (P2),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 168,06, attribué au **2-hydroxy-4-(N-acétyl)-aminophénol**, et au produit (P3),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 200,05 qui est le **-(2E,4Z)-3-acétamidohexa-2,4-diènedioïque**, qui ne peut être formé que par le clivage de composés (2). Pour la voie (b), l'hydroxylation en position para, différentes possibilités mécanistiques peuvent être envisagées ; soit la réaction de substitution directe qui conduit au produit (P4),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 111,04, attribuée à la **1,4-hydroquinone**, et à l'**acétamide**, soit la conversion du produit d'addition du radical primaire en produit (P5),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 168,06, attribuée au **N-(1-hydroxy-4-oxocyclohexa-2,5-dièn-1-yl)acétamide**.

Dans la troisième voie (c), la déacylation conduit au produit (P6),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 111,06, attribué au **p-aminophénol**. Le produit (P6) après hydroxylation conduit soit au dérivé hydroxy (P7),  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 128,07, attribué au **4-amino-6-méthylcyclohexa-2,4-dièn-1-ol**, soit au dérivé nitro,  $m/z$  ( $[M-H]^+$ ) = 156,03 qui est le **4-nitrobenzène-1,2-diol**, soit à la **1,4-hydroquinone (P4)**. Certains de ces intermédiaires trouvés ont déjà été signalés dans la littérature : (P4) [7-11]. (P5) [9], (P6) [9, 11, 12]. (P7) [12], (P8) [8,11], dans certains cas à la suite de la photodégradation du paracétamol en présence de  $TiO_2$  [12] ou de la biodégradation [11].

Au cours du temps de réaction, les sous-produits de photodégradation peuvent également former des complexes avec le fer (II) et le fer (III) [13-15], et être photo-dégradés par le radical hydroxyle et d'autres radicaux actifs, ce qui permet d'obtenir des composés organiques de faible masse moléculaire, comme les acides carboxyliques [10,16], après ouverture du cycle benzénique. Les acides carboxyliques peuvent à leur tour former des complexes de fer et être photo-dégradés pour donner finalement de l'eau, des ions ammonium et nitrate et du dioxyde de carbone.

Il n'est pas nécessaire de considérer la dissociation acide-base du paracétamol car cette étude a été réalisée en milieu acide ( $2 < \text{pH} < 4$ ) et son  $\text{pK}_a = 9$  est similaire à celui du phénol [17], c'est-à-dire qu'il n'est pas du tout dissocié.



**Schéma V.1 :** Principal mécanisme de photodégradation de paracétamol impliquant les radicaux hydroxyles. Des espèces ayant un nombre à l'intérieur du cycle benzène ont été détectées par CL-MS.

#### V.4. Conclusion

Le mécanisme de dégradation du paracétamol photoinduite par les trois complexes de fer ( $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Asp,  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Glu, et  $\text{Fe}^{\text{III}}$ -Lact) a été détaillé dans cette partie et a fait ressortir des informations intéressantes sur le plant mécanistique.

Dans notre système avec les complexes de Fe<sup>III</sup>-carboxylate, nous avons observé le même mécanisme de dégradation du paracétamol pour tous les complexes, et il correspond totalement au mécanisme de dégradation du PC par des processus d'oxydation avancés (génération de radicaux hydroxyle HO•). Ceci est confirmé par l'ajoute de tertibutanol utilisé comme piège à radicaux hydroxyle conduit à une inhibition totale de dégradation avec des proportions différentes de T-BuOH d'un complexe à un autre (1,0 % (v/v) pour le complexe Fe<sup>III</sup>-Asp, 0,2 % (v/v) pour le Fe<sup>III</sup>-Glu, et 2,0 % pour le Fe<sup>III</sup>-Lact). La présence d'oxygène est primordiale pour la formation d'espèces réactives ; en l'absence de celui-ci, la dégradation du PC est négligeable.

L'étude analytique réalisée par CLHP-SM a permis d'identifier sept sous-produits issus de la photodégradation du paracétamol photoinduite par les complexes du fer, d'où un mécanisme de dégradation a été proposé.

Les principales conclusions de cette étude sont représentées dans le *Schéma V.2*. Elles concernent les espèces radicalaires impliquées dans le mécanisme de la photodégradation du paracétamol (PC) par le rayonnement UVA à 365 nm en présence des complexes de fer dans les eaux pures et naturelles.

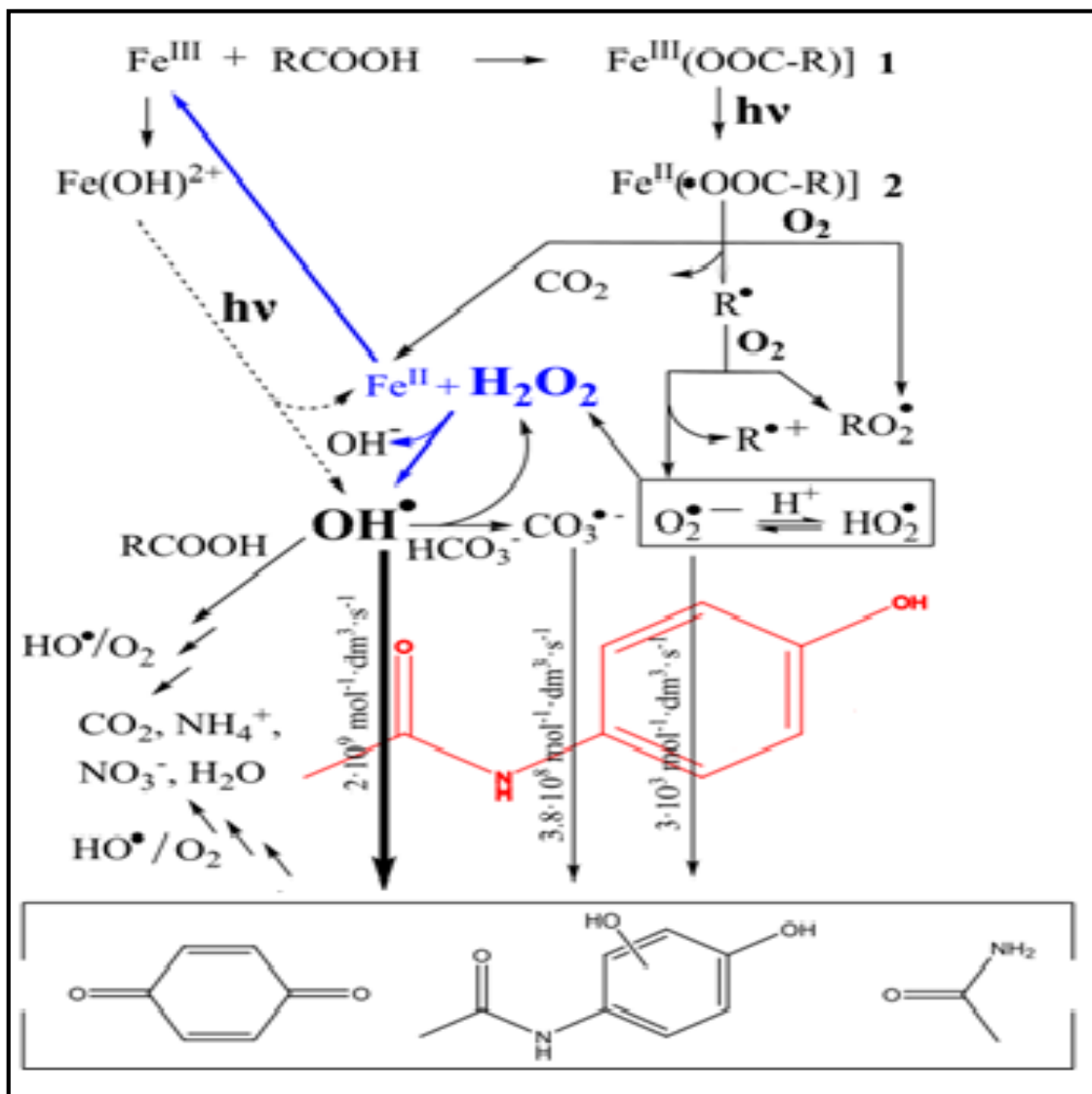


Schéma V.2 : Mécanisme de la photodégradation du PC en présence des complexes Fe<sup>III</sup>-Carboxylate.



## Références

- [1] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, and A. B. Ross, "Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ( $\text{OH}^\cdot/\text{O}^\cdot$  in aqueous solution)," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, n° 2, pp. 513–886, 1988.
- [2] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, and M. Bolte, "Impact of iron-complex (Fe(III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 5, n° 4, pp. 395–402, 2006.
- [3] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, and Y. Zhao, "Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 197, n° 2–3, pp. 382–388, 2008.
- [4] B. D. Kocar and W. P. Inskeep, "Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n° 8, pp. 1581–1588, 2003.
- [5] M. E. Balmer and B. Sulzberger, "Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n° 14, pp. 2418–2424, 1999.
- [6] N. Sun *et al.*, "Advanced analytical mass spectrometric techniques and bioassays to characterize untreated and ozonated oil sands process-affected water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n° 19, pp. 11090–11099, 2014.
- [7] E. De Laurentiis *et al.*, "Assessing the photochemical transformation pathways of acetaminophen relevant to surface waters: transformation kinetics, intermediates, and modelling," *Water Res.*, vol. 53, pp. 235–248, 2014.
- [8] L. Yang, L. E. Yu, and M. B. Ray, "Photocatalytic oxidation of paracetamol: dominant reactants, intermediates, and reaction mechanisms," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, n° 2, pp. 460–465, 2009.
- [9] M. A. Ali, F. Yasui, S. Matsugo, and T. Konishi, "The lactate-dependent enhancement of hydroxyl radical generation by the Fenton reaction," *Free Radic. Res.*, vol. 32, n° 5, pp. 429–438, 2000.
- [10] M. D. G. de Luna, M. L. Veciana, C.-C. Su, and M.-C. Lu, "Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell," *J. Hazard. Mater.*, vol. 217, pp. 200–207, 2012.
- [11] J. Żur, A. Piński, A. Marchlewicz, K. Hupert-Kocurek, D. Wojcieszynska, and U. Guzik, "Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and

- genetic background of their utilization by bacteria,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, n°. 22, pp. 21498–21524, 2018.
- [12] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, and C. Montalvo, “Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, pp. 130–138, 2012.
- [13] J. D. Rudder Jr, “The significance of organic complexing in the mobility of iron in the KL landfill leachate plume, Kalamazoo, Michigan,” 1988.
- [14] N. Scheers, T. Andlid, M. Alming, and A.-S. Sandberg, “Determination of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  in aqueous solutions containing food chelators by differential pulse anodic stripping voltammetry,” *Electroanal. Int. J. Devoted Fundam. Pract. Asp. Electroanal.*, vol. 22, n°. 10, pp. 1090–1096, 2010.
- [15] L. H. J. Lajunen, R. Portanova, J. Piispanen, and M. Tolazzi, “Critical evaluation of stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes Part I: Aromatic ortho-hydroxycarboxylic acids (Technical Report),” *Pure Appl. Chem.*, vol. 69, n°. 2, pp. 329–382, 1997.
- [16] T. X. H. Le *et al.*, “Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media,” *Chemosphere*, vol. 172, pp. 1–9, 2017.
- [17] S. Dastmalchi, M. Rashidi, and M. Rassi, “Simultaneous determination of the pKa and octanol/water partition coefficient (Pm) of acetaminophen,” *J Sch Pharm Med Sci Univ Tehran*, vol. 4, pp. 7–14, 1995.

# Conclusion Générale

### Conclusion Générale

L'objectif du travail présenté dans ce manuscrit porte sur la dégradation photocatalytique du paracétamol (PC) comme polluant pharmaceutique modèle en présence de trois complexes organiques du Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, et Fe<sup>III</sup>-Lactate) en solution aqueuse. Pour cela, une méthodologie a été mise en place, elle intègre non seulement les constantes cinétiques de la photodégradation du polluant et le taux de minéralisation, mais aussi une étude détaillée sur les propriétés photochimiques des complexes du fer, et une étude de dégradation de polluant dans des matrices environnementaux réels. Dans la méthodologie expérimentale développée, la structure et les mécanismes de formation des sous-produits réactionnels ont été également étudiés.

Pour répondre aux objectifs de la méthodologie générale, des méthodes analytiques notamment la spectrophotométrie UV-Visible, chromatographie liquides couplées respectivement au détecteur UV et à la spectrométrie de masse ont été développées. Ces méthodes d'analyse ont permis de suivre la transformation photochimique des complexes du fer ou du paracétamol et d'identifier les intermédiaires réactionnels au cours de la réaction photocatalytique.

Dans la première partie de cette étude, la synthèse et la caractérisation des complexes en solution aqueuse par spectrophotométrie UV-Visible a permis de montrer que l'acide aspartique, l'acide glutamique et l'acide lactique forment des complexes avec le Fe<sup>III</sup> avec une stœchiométrie Fe<sup>III</sup> : Acide égal à 1 : 1, 1 : 1, et 1 : 2, respectivement, avec des constantes de formation élevées révèlent leurs grandes stabilités thermique (en absence de la lumière) de ces dernières. En présence de la lumière, ces complexes subissent une photolyse qui conduit à la formation des espèces réactives d'oxygène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, HO<sub>2</sub><sup>•</sup>, O<sub>2</sub><sup>•-</sup>, HO<sup>•</sup>) qui sont des espèces très oxydantes capables de dégrader des polluants organiques qui se trouvent dans l'environnement aquatique. La cinétique de la photolyse de ces complexes dépend du ligand organique impliqué, la longueur d'onde d'excitation et le pH du milieu.

Dans la seconde partie, l'étude de la dégradation photocatalytique du paracétamol en présence des complexes organiques du Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, ou Fe<sup>III</sup>-Lact) sous irradiation polychromatique (avec un maximum à 365 nm) a été réalisée.

Dans nos conditions expérimentales et en absence de la lumière, aucune interaction entre le paracétamol et les complexes du fer n'a été mise en évidence. Sous irradiation à 365 nm, la photolyse directe du paracétamol est négligeable (~ 10 %), cependant, elle augmente

notablement en présence du complexe Fe<sup>III</sup>-Asp (59 %), Fe<sup>III</sup>-Glu (43 %), ou Fe<sup>III</sup>-Lact (49 %), plus rapide avec ce dernier ( $k_r = (30,18 \pm 2,44) \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) et plus importante en présence du Fe<sup>III</sup>-Asp. De plus, la constante de vitesse et le taux de la dégradation du PC en présence du Fe<sup>III</sup>-Asp, et Fe<sup>III</sup>-Glu augmente avec l'augmentation de la concentration en complexe dans la gamme étudiée (0,07 mM à 0,45 mM). D'autre part, un maximum de la constante de vitesse a été obtenu pour le système Fe<sup>III</sup>-Lact/PC avec une concentration en complexe égal à 0,30 mM, au-delà, la constante de vitesse diminue à une concentration plus élevée. La photodégradation du PC en présence de ces complexes est fortement dépendante du pH, une constante de vitesse maximale à pH = 3,0 a été obtenu pour le système Fe<sup>III</sup>-Lact/PC, alors qu'elle augmente avec l'augmentation du pH initiale de la solution dans la gamme de pH entre [2,0 – 4,0] pour le système Fe<sup>III</sup>-Glu/PC et diminue dans le système Fe<sup>III</sup>-Asp/PC. La spéciation, la concentration et la structure de ces complexes expliquent le comportement observé.

La constante de vitesse diminue pour les trois systèmes à mesure que la concentration du PC augmente. L'implication des radicaux hydroxyle est indiscutable car l'addition de T-BuOH exerce un fort effet inhibiteur sur la photodégradation du PC. L'oxygène dissout joue un rôle important dans le processus de dégradation puisqu'il intervient dans la séquence des réactions menant à la production des radicaux hydroxyle. La photodégradation du PC dans les trois systèmes dépend principalement de la formation de peroxyde d'hydrogène, c'est-à-dire qu'il existe un cycle photocatalytique impliquant l'oxygène moléculaire, Fe<sup>III</sup> et Fe<sup>II</sup>.

La photodégradation du paracétamol, sous irradiation UV dans les eaux naturelles (eau de source et eau de mer), en présence de complexes organiques du Fe<sup>III</sup> dépend de l'acide organique. Lorsque l'acide lactique est impliqué, la photodégradation du PC suit l'ordre suivant : eau ultra pure > eau de source > eau de mer ; alors que l'ordre est : eau de mer > eau ultra pure > eau de source pour l'acide aspartique et glutamique, ce qui reflète l'interaction différente des trois acides avec les composants des eaux naturelles.

Sept sous-produits de phototransformation du PC ont été identifiés par CLHP-SM, principalement des dérivés hydroxylés, et le mécanisme de réaction correspondant est proposé. L'identification des sous-produits nous ont permis de proposer un mécanisme réactionnel réparti sur trois voies. La méta-hydroxylation, conduit à la formation du 2-hydroxy-4-(N-acétyl)-aminophénol et le -(2E,4Z)-3-acétamidohexa-2,4-diènedioïque. La para-hydroxylation conduit à la formation de 1,4-hydroquinone, et à l'acétamide, ou

N-(1-hydroxy-4-oxocyclohexa-2,5-diène-1-yl)acétamide. Dans la troisième voie, la désacylation conduit au p-aminophénol.

La principale réalisation de ce travail est de mettre en évidence le rôle de complexes organiques du  $\text{Fe}^{\text{III}}$  dans le devenir photochimique des polluants dans les milieux aquatiques induite par la photoformation des complexes de  $\text{Fe}^{\text{III}}$  à longue durée de vie, le rôle essentiel des molécules dissoutes de l'oxygène dissout et l'implication des radicaux hydroxyle dans le mécanisme réactionnel.

Cette étude fournit des preuves du rôle important des complexes de fer avec les acides aspartique, glutamique, et lactique comme espèce photo-active dans les eaux naturelles et son impact sur la photodégradation du paracétamol (PC).

**ANNEXE**

## Productions scientifiques

### Publications

- 1- **Mohamed El Hadi Benssassi**, Lamia Mammeri, Khouloud Talbi, Bouchra Lekikot, Tahar Sehili, J. Arturo Santaballa, Moisés Canle. Removal of paracetamol in the presence of iron(III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation. *Separation and Purification Technology*, 2021, 261, 118195, doi: 10.106/j.seppur.2020.11895. Impact factor: 7.312, Q1.
- 2- **Mohamed El Hadi Benssassi**, Lamia Mammeri, Tahar Sehili, Moisés Canle. First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2021, 113132, doi: 10.1016/j.jphotochem.2021.113132. Impact factor : 4.291, Q2.

### Communications

- 1- **Mohamed El Hadi Benssassi**, Lamia Mammeri, Khouloud Talbi, Bouchra Lekikot, Tahar Sehili. Photochemistry of Iron Complex with Lactic Acid: The first Evidence of Photochemical Process involving this Complex for Elimination of an Antibiotic in Aqueous Solution. International Conference on Waste Treatment and Valorization 26<sup>th</sup> to 27<sup>th</sup> November 2019, Constantine, Algeria.
- 2- **Mohamed El Hadi Benssassi**, Lamia Mammeri, Khouloud Talbi, Bouchra Lekikot, and Tahar Sehili. Photochemical reactivity of Fe(III)-Glutamate complex and its effect on the photodegradation of an pharmaceutical pollutant in aqueous solution. International Conference on sustainable Water Treatment Technologies and Environment, October 14-16, 2019, UDES, Bou-Ismaïl, Algeria.
- 3- **M. Benssassi**, L. Mammeri, T. Sehili. Photodegradation of paracetamol by excitation of iron-Aspartate complex in aqueous medium. 1<sup>ères</sup> Journées Scientifiques sur les Sciences et l'Engineering, JSSE'18, ENP-Constantine. Décembre 09-10, 2018.
- 4- **M. Benssassi**, L. Mammeri, T. Sehili. Développement d'un procédé d'oxydation avancée pour l'élimination d'un polluant pharmaceutique dans l'eau. 5<sup>e</sup> Edition Internationale, Séminaire sur l'Eau et l'Environnement (SIEE'2018), 19-21 Novembre 2018, Chlef, Algérie.



**Références**

- [1] D. W. Kolpin *et al.*, “Pharmaceuticals, hormones, and other organic wastewater contaminants in US streams, 1999 - 2000: A national reconnaissance,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, n° 6, pp. 1202–1211, 2002.
- [2] A. L. Boreen, W. A. Arnold, and K. McNeill, “Photodegradation of pharmaceuticals in the aquatic environment: a review,” *Aquat. Sci.*, vol. 65, n° 4, pp. 320–341, 2003.
- [3] K. Kümmerer, “Pharmaceuticals in the environment,” *Annu. Rev. Environ. Resour.*, vol. 35, pp. 57–75, 2010.
- [4] B. Halling-Sørensen, S. N. Nielsen, P. F. Lanzky, F. Ingerslev, H. H. Lützhøft, and S. E. Jørgensen, “Occurrence, fate and effects of pharmaceutical substances in the environment-A review,” *Chemosphere*, vol. 36, n° 2, pp. 357–393, 1998.
- [5] W. Song, W. J. Cooper, S. P. Mezyk, J. Greaves, and B. M. Peake, “Free radical destruction of  $\beta$ -blockers in aqueous solution,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 42, n° 4, pp. 1256–1261, 2008.
- [6] G. D. Bennett *et al.*, “Teratogenicity of carbamazepine-10, 11-epoxide and oxcarbazepine in the SWV mouse,” *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, vol. 279, n° 3, pp. 1237–1242, 1996.
- [7] T. A. Ternes, “Occurrence of drugs in German sewage treatment plants and rivers1Dedicated to Professor Dr. Klaus Haberer on the occasion of his 70th birthday.1,” *Water Res.*, vol. 32, n° 11, pp. 3245–3260, Nov. 1998, doi: 10.1016/S0043-1354(98)00099-2.
- [8] L. D. Nghiem, A. I. Schäfer, and M. Elimelech, “Pharmaceutical retention mechanisms by nanofiltration membranes,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, n° 19, pp. 7698–7705, 2005.
- [9] L. Wang, H. Xu, W. J. Cooper, and W. Song, “Photochemical fate of beta-blockers in NOM enriched waters,” *Sci. Total Environ.*, vol. 426, pp. 289–295, 2012.
- [10] S. K. Khetan and T. J. Collins, “Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry,” *Chem. Rev.*, vol. 107, n° 6, pp. 2319–2364, 2007.
- [11] T. aus der Beek *et al.*, “Pharmaceuticals in the environment—Global occurrences and perspectives,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 35, n° 4, pp. 823–835, 2016.
- [12] C. G. Daughton, “Cradle-to-cradle stewardship of drugs for minimizing their environmental disposition while promoting human health. I. Rationale for and avenues toward a green pharmacy,” *Environ. Health Perspect.*, vol. 111, n° 5, pp. 757–774, 2003.

- [13] W. C. Li, "Occurrence, sources, and fate of pharmaceuticals in aquatic environment and soil," *Environ. Pollut.*, vol. 187, pp. 193–201, 2014.
- [14] B. Hong, Q. Lin, S. Yu, Y. Chen, Y. Chen, and P. Chiang, "Urbanization gradient of selected pharmaceuticals in surface water at a watershed scale," *Sci. Total Environ.*, vol. 634, pp. 448–458, 2018.
- [15] A. B. Boxall *et al.*, "Pharmaceuticals and personal care products in the environment: what are the big questions?," *Environ. Health Perspect.*, vol. 120, n<sup>o</sup>. 9, pp. 1221–1229, 2012.
- [16] H. K. Khan, M. Y. A. Rehman, and R. N. Malik, "Fate and toxicity of pharmaceuticals in water environment: An insight on their occurrence in South Asia," *J. Environ. Manage.*, vol. 271, p. 111030, 2020.
- [17] A. nationale de Pharmacie, "Médicaments et environnement," *Rapp. L'Académie Natl. Pharm. Sept.*, 2008.
- [18] A. J. Ebele, M. A.-E. Abdallah, and S. Harrad, "Pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the freshwater aquatic environment," *Emerg. Contam.*, vol. 3, n<sup>o</sup>. 1, pp. 1–16, 2017.
- [19] C. F. Gomez, L. Constantine, M. Moen, A. Vaz, W. Wang, and D. B. Huggett, "Ibuprofen metabolism in the liver and gill of rainbow trout, *Oncorhynchus mykiss*," *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 86, n<sup>o</sup>. 3, pp. 247–251, 2011.
- [20] B. Du *et al.*, "Bioaccumulation and trophic dilution of human pharmaceuticals across trophic positions of an effluent-dependent wadeable stream," *Philos. Trans. R. Soc. B Biol. Sci.*, vol. 369, n<sup>o</sup>. 1656, p. 20140058, 2014.
- [21] S. Franzellitti and E. Fabbri, "Response to Commentary on 'Are some invertebrates exquisitely sensitive to the human pharmaceutical fluoxetine?'," *Aquat. Toxicol.*, vol. 146, pp. 264–265, 2014.
- [22] F. A. Velichkova, "Vers un procédé Fenton hétérogène pour le traitement en continu d'eau polluée par des polluants pharmaceutiques," PhD Thesis, 2014.
- [23] Y. Luo *et al.*, "A review on the occurrence of micro pollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment," *Sci. Total Environ.*, vol. 473, pp. 619–641, 2014.
- [24] A.-D. Li *et al.*, "Effects of sample preservation and DNA extraction on enumeration of antibiotic resistance genes in wastewater," *FEMS Microbiol. Ecol.*, vol. 94, n<sup>o</sup>. 2, p. fix189, 2018.

- [25] W.-J. Sim, J.-W. Lee, and J.-E. Oh, "Occurrence and fate of pharmaceuticals in wastewater treatment plants and rivers in Korea," *Environ. Pollut.*, vol. 158, n<sup>o</sup>. 5, pp. 1938–1947, May 2010, doi: 10.1016/j.envpol.2009.10.036.
- [26] M. Taheran, S. K. Brar, M. Verma, R. Y. Surampalli, T. C. Zhang, and J. R. Valéro, "Membrane processes for removal of pharmaceutically active compounds (PhACs) from water and wastewaters," *Sci. Total Environ.*, vol. 547, pp. 60–77, 2016.
- [27] M. J. Luján-Facundo, M. I. Iborra-Clar, J. A. Mendoza-Roca, and M. I. Alcaina-Miranda, "Pharmaceutical compounds removal by adsorption with commercial and reused carbon coming from a drinking water treatment plant," *J. Clean. Prod.*, vol. 238, p. 117866, 2019.
- [28] Y. Yang, Y. S. Ok, K.-H. Kim, E. E. Kwon, and Y. F. Tsang, "Occurrences and removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in drinking water and water/sewage treatment plants: A review," *Sci. Total Environ.*, vol. 596, pp. 303–320, 2017.
- [29] L. M. Madikizela, S. Ncube, and L. Chimuka, "Uptake of pharmaceuticals by plants grown under hydroponic conditions and natural occurring plant species: a review," *Sci. Total Environ.*, vol. 636, pp. 477–486, 2018.
- [30] D. Jankunaite, M. Tichonovas, D. Buivydiene, I. Radziuniene, V. Racys, and E. Krugly, "Removal of diclofenac, ketoprofen, and carbamazepine from simulated drinking water by advanced oxidation in a model reactor," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 228, n<sup>o</sup>. 9, p. 353, 2017.
- [31] Q. Sui, X. Cao, S. Lu, W. Zhao, Z. Qiu, and G. Yu, "Occurrence, sources and fate of pharmaceuticals and personal care products in the groundwater: a review," *Emerg. Contam.*, vol. 1, n<sup>o</sup>. 1, pp. 14–24, 2015.
- [32] J. Wang and S. Wang, "Removal of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) from wastewater: a review," *J. Environ. Manage.*, vol. 182, pp. 620–640, 2016.
- [33] A. Sharma, J. Ahmad, and S. J. S. Flora, "Application of advanced oxidation processes and toxicity assessment of transformation products," *Environ. Res.*, vol. 167, pp. 223–233, 2018.
- [34] G. Lee *et al.*, "Effects of gemfibrozil on sex hormones and reproduction related performances of *Oryzias latipes* following long-term (155 d) and short-term (21 d) exposure," *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 173, pp. 174–181, 2019.

- [35] N. H. Tran, M. Reinhard, and K. Y.-H. Gin, "Occurrence and fate of emerging contaminants in municipal wastewater treatment plants from different geographical regions-a review," *Water Res.*, vol. 133, pp. 182–207, 2018.
- [36] C. Tixier, H. P. Singer, S. Oellers, and S. R. Müller, "Occurrence and fate of carbamazepine, clofibric acid, diclofenac, ibuprofen, ketoprofen, and naproxen in surface waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n<sup>o</sup>. 6, pp. 1061–1068, 2003.
- [37] T. Mill, "Predicting photoreaction rates in surface waters," *Chemosphere*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 6, pp. 1379–1390, 1999.
- [38] S. K. Khetan and T. J. Collins, "Human pharmaceuticals in the aquatic environment: a challenge to green chemistry," *Chem. Rev.*, vol. 107, n<sup>o</sup>. 6, pp. 2319–2364, 2007.
- [39] E. De Laurentiis *et al.*, "Photochemical fate of carbamazepine in surface freshwaters: laboratory measures and modeling," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n<sup>o</sup>. 15, pp. 8164–8173, 2012.
- [40] J. L. Wilkinson, P. S. Hooda, J. Barker, S. Barton, and J. Swinden, "Ecotoxic pharmaceuticals, personal care products, and other emerging contaminants: A review of environmental, receptor-mediated, developmental, and epigenetic toxicity with discussion of proposed toxicity to humans," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 46, n<sup>o</sup>. 4, pp. 336–381, 2016.
- [41] A. A. Godoy and F. Kummrow, "What do we know about the ecotoxicology of pharmaceutical and personal care product mixtures? A critical review," *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.*, vol. 47, n<sup>o</sup>. 16, pp. 1453–1496, 2017.
- [42] J. P. Nickel and S. Fuchs, "Micropollutant emissions from combined sewer overflows," *Water Sci. Technol.*, vol. 80, n<sup>o</sup>. 11, pp. 2179–2190, 2019.
- [43] M. Cleuvers, "Aquatic ecotoxicity of pharmaceuticals including the assessment of combination effects," *Toxicol. Lett.*, vol. 142, n<sup>o</sup>. 3, pp. 185–194, 2003.
- [44] T.-Y. Jeong, D. Yoon, S. Kim, H. Y. Kim, and S. D. Kim, "Mode of action characterization for adverse effect of propranolol in *Daphnia magna* based on behavior and physiology monitoring and metabolite profiling," *Environ. Pollut.*, vol. 233, pp. 99–108, 2018.
- [45] F. Almeida and B. Nunes, "Effects of acetaminophen in oxidative stress and neurotoxicity biomarkers of the gastropod *Phorcus lineatus*," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, n<sup>o</sup>. 10, pp. 9823–9831, 2019.

- [46] M. C. Perussolo *et al.*, “Integrated biomarker response index to assess toxic effects of environmentally relevant concentrations of paracetamol in a neotropical catfish (*Rhamdia quelen*),” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 182, p. 109438, 2019.
- [47] M. Ragugnetti, M. L. Adams, A. T. Guimarães, G. Sponchiado, E. C. de Vasconcelos, and C. M. R. de Oliveira, “Ibuprofen genotoxicity in aquatic environment: an experimental model using *Oreochromis niloticus*,” *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 218, n°. 1–4, pp. 361–364, 2011.
- [48] P.-Y. Hong, N. Al-Jassim, M. I. Ansari, and R. I. Mackie, “Environmental and public health implications of water reuse: antibiotics, antibiotic resistant bacteria, and antibiotic resistance genes,” *Antibiotics*, vol. 2, n°. 3, pp. 367–399, 2013.
- [49] X. Liu *et al.*, “Determination and toxicity evaluation of the generated byproducts from sulfamethazine degradation during catalytic oxidation process,” *Chemosphere*, vol. 226, pp. 103–109, 2019.
- [50] J. Guo, K. Selby, and A. B. Boxall, “Comparing the sensitivity of chlorophytes, cyanobacteria, and diatoms to major-use antibiotics,” *Environ. Toxicol. Chem.*, vol. 35, no. 10, pp. 2587–2596, 2016.
- [51] P. U. Ofoegbu, J. Lourenço, S. Mendo, A. M. Soares, and J. L. Pestana, “Effects of low concentrations of psychiatric drugs (carbamazepine and fluoxetine) on the freshwater planarian, *Schmidtea mediterranea*,” *Chemosphere*, vol. 217, pp. 542–549, 2019.
- [52] M. Nkoom, G. Lu, J. Liu, H. Yang, and H. Dong, “Bioconcentration of the antiepileptic drug carbamazepine and its physiological and biochemical effects on *Daphnia magna*,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 172, pp. 11–18, 2019.
- [53] T.-Y. Jeong, H. Y. Kim, and S. D. Kim, “Multi-generational effects of propranolol on *Daphnia magna* at different environmental concentrations,” *Environ. Pollut.*, vol. 206, pp. 188–194, 2015.
- [54] K. Fent, A. A. Weston, and D. Caminada, “Ecotoxicology of human pharmaceuticals,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 76, n°. 2, pp. 122–159, 2006.
- [55] D. B. Huggett, B. W. Brooks, B. Peterson, C. M. Foran, and D. Schlenk, “Toxicity of select beta adrenergic receptor-blocking pharmaceuticals (B-blockers) on aquatic organisms,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 43, n°. 2, pp. 229–235, 2002.
- [56] S. Barros *et al.*, “Chronic environmentally relevant levels of simvastatin disrupt embryonic development, biochemical and molecular responses in zebrafish (*Danio rerio*),” *Aquat. Toxicol.*, vol. 201, pp. 47–57, 2018.

- [57] J. F. Henriques *et al.*, “Effects of the lipid regulator drug gemfibrozil: A toxicological and behavioral perspective,” *Aquat. Toxicol.*, vol. 170, pp. 355–364, 2016.
- [58] B. Duarte *et al.*, “Ecotoxicity of the lipid-lowering drug bezafibrate on the bioenergetics and lipid metabolism of the diatom *Phaeodactylum tricornutum*,” *Sci. Total Environ.*, vol. 650, pp. 2085–2094, 2019.
- [59] A. P. Toolaram, K. Kuemmerer, and M. Schneider, “Environmental risk assessment of anti-cancer drugs and their transformation products: a focus on their genotoxicity characterization-state of knowledge and short comings,” *Mutat. Res. Mutat. Res.*, vol. 760, pp. 18–35, 2014.
- [60] L. F. Prescott, “Paracetamol: past, present, and future,” *Am. J. Ther.*, vol. 7, n<sup>o</sup>. 2, pp. 143–147, 2000.
- [61] A. Ramachandran and H. Jaeschke, “Acetaminophen,” in *Liver Pathophysiology*, Elsevier, 2017, pp. 101–112.
- [62] L. R. Rad, M. Irani, and R. Barzegar, “Adsorptive removal of acetaminophen and diclofenac using NaX nanozeolites synthesized by microwave method,” *Korean J. Chem. Eng.*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 8, pp. 1606–1612, 2015.
- [63] Y. Li, G. Zhu, W. J. Ng, and S. K. Tan, “A review on removing pharmaceutical contaminants from wastewater by constructed wetlands: design, performance and mechanism,” *Sci. Total Environ.*, vol. 468, pp. 908–932, 2014.
- [64] L. Yang, L. E. Yu, and M. B. Ray, “Degradation of paracetamol in aqueous solutions by TiO<sub>2</sub> photocatalysis,” *Water Res.*, vol. 42, n<sup>o</sup>. 13, pp. 3480–3488, Jul. 2008, doi: 10.1016/j.watres.2008.04.023.
- [65] P. E. Stackelberg, E. T. Furlong, M. T. Meyer, S. D. Zaugg, A. K. Henderson, and D. B. Reissman, “Persistence of pharmaceutical compounds and other organic wastewater contaminants in a conventional drinking-water-treatment plant,” *Sci. Total Environ.*, vol. 329, n<sup>o</sup>. 1, pp. 99–113, Aug. 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.03.015.
- [66] M. Bedner and W. A. MacCrehan, “Transformation of Acetaminophen by Chlorination Produces the Toxicants 1,4-Benzoquinone and N-Acetyl-p-benzoquinone Imine,” *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, n<sup>o</sup>. 2, pp. 516–522, Jan. 2006, doi: 10.1021/es0509073.
- [67] F. M. Christensen, “Pharmaceuticals in the environment—a human risk?,” *Regul. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 28, n<sup>o</sup>. 3, pp. 212–221, 1998.
- [68] G. Nalecz-Jawecki and G. Persoone, “Toxicity of selected pharmaceuticals to the Anostracan crustacean *Thamnocephalus platyurus*-Comparison of sublethal and lethal

- effect levels with the 1h Rapidtoxkit and the 24h Thamnotoxkit microbiotests,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 13, n<sup>o</sup>. 1, pp. 22–27, 2006.
- [69] M. C. Calleja, G. Persoone, and P. Geladi, “Comparative acute toxicity of the first 50 multicentre evaluation of in vitro cytotoxicity chemicals to aquatic non-vertebrates,” *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, vol. 26, n<sup>o</sup>. 1, pp. 69–78, 1994.
- [70] Y. Kim, K. Choi, J. Jung, S. Park, P.-G. Kim, and J. Park, “Aquatic toxicity of acetaminophen, carbamazepine, cimetidine, diltiazem and six major sulfonamides, and their potential ecological risks in Korea,” *Environ. Int.*, vol. 33, n<sup>o</sup>. 3, pp. 370–375, 2007.
- [71] H.-H. Sung, Y.-W. Chiu, S.-Y. Wang, C.-M. Chen, and D.-J. Huang, “Acute toxicity of mixture of acetaminophen and ibuprofen to Green Neon Shrimp, *Neocaridina denticulate*,” *Environ. Toxicol. Pharmacol.*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 1, pp. 8–13, 2014.
- [72] C. Yong and W. Feng, “Environmental photochemistry: theory and application,” *Res. J. Chem. Environ.*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 2, pp. 1–3, 2011.
- [73] R. G. Zepp, N. L. Wolfe, G. L. Baughman, and R. C. Hollis, “Singlet oxygen in natural waters,” *Nature*, vol. 267, n<sup>o</sup>. 5610, pp. 421–423, 1977.
- [74] R. Bauer, “Applicability of solar irradiation for photochemical wastewater treatment,” *Chemosphere*, vol. 29, n<sup>o</sup>. 6, pp. 1225–1233, 1994.
- [75] M. L. Wells, L. M. Mayer, O. F. Donard, M. M. de Souza Sierra, and S. G. Ackelson, “The photolysis of colloidal iron in the oceans,” *Nature*, vol. 353, n<sup>o</sup>. 6341, pp. 248–250, 1991.
- [76] Y. Zuo and J. Hoigné, “Evidence for photochemical formation of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and oxidation of SO<sub>2</sub> in authentic fog water,” *Science*, vol. 260, n<sup>o</sup>. 5104, pp. 71–73, 1993.
- [77] K. Barbeau, E. L. Rue, K. W. Bruland, and A. Butler, “Photochemical cycling of iron in the surface ocean mediated by microbial iron (III)-binding ligands,” *Nature*, vol. 413, n<sup>o</sup>. 6854, pp. 409–413, 2001.
- [78] J. H. Martin, R. M. Gordon, and S. E. Fitzwater, “Iron in Antarctic waters,” *Nature*, vol. 345, n<sup>o</sup>. 6271, pp. 156–158, 1990.
- [79] P. Cieřła, P. Kocot, P. Mytych, and Z. Stasicka, “Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment,” *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 224, no. 1–2, pp. 17–33, 2004.
- [80] M. Brigante and G. Mailhot, “Phototransformation of Organic Compounds Induced by Iron Species,” in *Surface Water Photochemistry*, Royal Society of Chemistry, 2015, pp. 167–195.



- [81] Eberle, S. H., Palmer, W. Z., *Wasser Abwasser Forsch*, **19**, 233, 1986.
- [82] W. Feng and D. Nansheng, "Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview," *Chemosphere*, vol. 41, n°. 8, pp. 1137–1147, 2000.
- [83] B. C. Faust and J. Hoigné, "Photolysis of Fe (III)-hydroxy complexes as sources of OH radicals in clouds, fog and rain," *Atmospheric Environ. Part Gen. Top.*, vol. 24, n°. 1, pp. 79–89, 1990.
- [84] M. Parazols, A. Marinoni, P. Amato, O. Abida, P. Laj, and G. Mailhot, "Speciation and role of iron in cloud droplets at the puy de Dôme station," *J. Atmospheric Chem.*, vol. 54, n°. 3, pp. 267–281, 2006.
- [85] W. Huang, "Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS)," PhD Thesis, 2012.
- [86] C. H. Langford and J. H. Carey, "The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron (III) Ion, the Chloropentaaquoiron (III) Ion, and the  $\mu$ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging," *Can. J. Chem.*, vol. 53, n°. 16, pp. 2430–2435, 1975.
- [87] R. J. Knight and R. N. Sylva, "Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 C," *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, n°. 3, pp. 779–783, 1975.
- [88] R. M. Milburn, "A spectrophotometric study of the hydrolysis of iron (III) ion. III. Heats and entropies of hydrolysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 79, n°. 3, pp. 537–540, 1957.
- [89] R. N. Sylva, "The hydrolysis of iron (III)," *Rev Pure Appl Chem*, vol. 22, n°. 1972, pp. 115–132, 1972.
- [90] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and  $\text{SO}_4^-$  quantum yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n°. 14, pp. 5214–5221, 1995.
- [91] O. Abida, "Impact des complexes de fer et de la lumière solaire sur le devenir de polluants de l'environnement aquatique," PhD Thesis, 2005.
- [92] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, and R. Andreozzi, "Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, pp. 358–371, 2017.
- [93] M. Kolář, "Degradation of organic pollutants employing various photocatalytic systems," PhD Thesis, 2008.



- [94] M. G. Evans and N. Uri, "Photochemical polymerization in aqueous solution," *Nature*, vol. 164, n°. 4166, pp. 404–405, 1949.
- [95] H. G. C. Bates and N. Uri, "Oxidation of aromatic compounds in aqueous solution by free radicals produced by photo-excited electron transfer in iron Complexes<sup>1</sup>," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 75, n°. 11, pp. 2754–2759, 1953.
- [96] H.-J. Benkelberg and P. Warneck, "Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO<sub>4</sub><sup>-</sup> quantum yields," *J. Phys. Chem.*, vol. 99, n°. 14, pp. 5214–5221, 1995.
- [97] K. H. Becker, I. Barnes, L. Ruppert, and P. Wiesen, "Free radicals in the atmosphere: the motor of tropospheric oxidation processes," in *Free Radicals in Biology and Environment*, Springer, 1997, pp. 365–385.
- [98] P. Mazellier, G. Mailhot, and M. Bolte, "Photochemical behavior of the iron (III)," *New J. Chem.*, vol. 21, no. 3, pp. 389–397, 1997.
- [99] H. Krýsová, J. Jirkovský, J. Krýsa, G. Mailhot, and M. Bolte, "Comparative kinetic study of atrazine photodegradation in aqueous Fe(ClO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> solutions and TiO<sub>2</sub> suspensions," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 40, n°. 1, pp. 1–12, 2003.
- [100] G. Lente and I. Fábián, "A simple test to confirm the ligand substitution reactions of the hydrolytic iron (III) dimer," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 73, n°. 1, pp. 117–125, 2001.
- [101] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, and T. Sehili, "Effect of Natural and Artificial Light on Fe (III) Organic Complexes Photolysis: Case of Fe (III)-Malonate and Fe (III)-Malate," *Int. J. Chem. React. Eng.*, vol. 17, n°. 2, 2018.
- [102] H. B. Abrahamson, A. B. Rezvani, and J. G. Brushmiller, "Photochemical and spectroscopic studies of complexes, of iron (III) with citric acid and other carboxylic acids," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 226, n°. 1–2, pp. 117–127, 1994.
- [103] C. Weller, S. Horn, and H. Herrmann, "Photolysis of Fe(III) carboxylato complexes: Fe(II) quantum yields and reaction mechanisms," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, pp. 24–36, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.jphotochem.2013.06.022.
- [104] C. A. Parker, "A new sensitive chemical actinometer. I. Some trials with potassium ferrioxalate," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 220, n°. 1140, pp. 104–116, 1953.
- [105] C. A. Parker, "Induced autoxidation of oxalate in relation to the photolysis of potassium ferrioxalate," *Trans. Faraday Soc.*, vol. 50, pp. 1213–1221, 1954.

- [106] T. D. Waite, "Role of iron in light-induced environmental processes," in *Environmental Photochemistry Part II*, Springer, 2005, pp. 255–298.
- [107] C. A. Parker and C. G. Hatchard, "Photodecomposition of complex oxalates—some preliminary experiments by flash photolysis," *J. Phys. Chem.*, vol. 63, n<sup>o</sup>. 1, pp. 22–26, 1959.
- [108] B. A. DeGraff and G. D. Cooper, "Photochemistry of the ferrioxalate system," *J. Phys. Chem.*, vol. 75, n<sup>o</sup>. 19, pp. 2897–2902, 1971.
- [109] G. D. Cooper and B. A. DeGraff, "Photochemistry of the monoxalatoiron (III) ion," *J. Phys. Chem.*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 18, pp. 2618–2625, 1972.
- [110] R. A. Jamieson and S. P. Perone, "Electroanalytical measurements of flash-photolyzed ferrioxalate," *J. Phys. Chem.*, vol. 76, n<sup>o</sup>. 6, pp. 830–839, 1972.
- [111] J. I. H. Patterson and S. P. Perone, "Spectrophotometric and electrochemical studies of flash-photolyzed trioxalatoferate (III)," *J. Phys. Chem.*, vol. 77, n<sup>o</sup>. 20, pp. 2437–2440, 1973.
- [112] Q. G. Mulazzani, M. D'Angelantonio, M. Venturi, M. Z. Hoffman, and M. A. Rodgers, "Interaction of formate and oxalate ions with radiation-generated radicals in aqueous solution. Methylviologen as a mechanistic probe," *J. Phys. Chem.*, vol. 90, n<sup>o</sup>. 21, pp. 5347–5352, 1986.
- [113] R. E. Huie, C. L. Clifton, and P. Neta, "Electron transfer reaction rates and equilibria of the carbonate and sulfate radical anions," *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 5, pp. 477–481, 1991.
- [114] P. L. Huston and J. J. Pignatello, "Reduction of perchloroalkanes by ferrioxalate-generated carboxylate radical preceding mineralization by the photo-Fenton reaction," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 30, no. 12, pp. 3457–3463, 1996.
- [115] G. V. Buxton and R. M. Sellers, "Acid dissociation constant of the carboxyl radical. Pulse radiolysis studies of aqueous solutions of formic acid and sodium formate," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 69, pp. 555–559, 1973.
- [116] N. S. Rowan, M. Z. Hoffman, and R. M. Milburn, "Intermediates in the photochemistry of tris (oxalato) cobaltate (III) ion in aqueous solution. Free and coordinated radicals," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 96, n<sup>o</sup>. 19, pp. 6060–6067, 1974.

- [117] C. G. Hatchard and C. A. Parker, "A new sensitive chemical actinometer-II. Potassium ferrioxalate as a standard chemical actinometer," *Proc. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Sci.*, vol. 235, n° 1203, pp. 518–536, 1956.
- [118] J. S. Park, P. M. Wood, M. J. Davies, B. C. Gilbert, and A. C. Whitwood, "A kinetic and ESR investigation of iron (II) oxalate oxidation by hydrogen peroxide and dioxygen as a source of hydroxyl radicals," *Free Radic. Res.*, vol. 27, n° 5, pp. 447–458, 1997.
- [119] P. Cieřła, P. Kocot, P. Mytych, and Z. Stasicka, "Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment," *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 224, n° 1–2, pp. 17–33, 2004.
- [120] C. Weller, S. Horn, and H. Herrmann, "Photolysis of Fe (III) carboxylato complexes: Fe (II) quantum yields and reaction mechanisms," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 268, pp. 24–36, 2013.
- [121] J. Dou *et al.*, "Photochemical degradation of iron (III) citrate/citric acid aerosol quantified with the combination of three complementary experimental techniques and a kinetic process model," *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 21, n° 1, pp. 315–338, 2021.
- [122] A. E. Martell and R. M. Smith, *Critical stability constants*, vol. 1. Springer, 1974.
- [123] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, and A. B. Ross, "Reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub><sup>-</sup> radicals in aqueous solution," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, n° 4, pp. 1041–1100, 1985.
- [124] I. P. Pozdnyakov *et al.*, "Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 530, pp. 45–48, 2012.
- [125] S. J. Hug, L. Canonica, M. Wegelin, D. Gechter, and U. Von Gunten, "Solar oxidation and removal of arsenic at circumneutral pH in iron containing waters," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 35, n° 10, pp. 2114–2121, 2001.
- [126] J. D. Rush and B. H. Bielski, "Pulse radiolytic studies of the reactions of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with Fe (II)/Fe (III) ions. The reactivity of HO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub> with ferric ions and its implication on the occurrence of the Haber-Weiss reaction," *J Phys Chem United States*, vol. 89, n° 23, 1985.
- [127] C. Walling, "Fenton's reagent revisited," *Acc. Chem. Res.*, vol. 8, n° 4, pp. 125–131, 1975.
- [128] H. Christensen and K. Sehested, "Pulse radiolysis at high temperatures and high pressures," *Radiat. Phys. Chem. 1977*, vol. 18, n° 3–4, pp. 723–731, 1981.
- [129] L. Wang, "Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-caoxylate complexes in aqueous solution," PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.

- [130] I. P. Pozdnyakov *et al.*, “Photochemistry of iron (iii)-lactic acid complex in aqueous solutions,” *Russ. Chem. Bull.*, vol. 62, n°. 7, pp. 1579–1585, 2013.
- [131] S. Tandy, A. Ammann, R. Schulin, and B. Nowack, “Biodegradation and speciation of residual SS-ethylenediaminedisuccinic acid (EDDS) in soil solution left after soil washing,” *Environ. Pollut.*, vol. 142, n°. 2, pp. 191–199, 2006.
- [132] C. Zhang, “Photodegradation of organic pollutants induced by iron-carboxylate complexes in aqueous solutions,” PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan (Chine), 2009.
- [133] J. Li, G. Mailhot, F. Wu, and N. Deng, “Photochemical efficiency of Fe(III)-EDDS complex: OH radical production and 17 $\beta$ -estradiol degradation,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 212, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2010, doi: 10.1016/j.jphotochem.2010.03.001.
- [134] S. Jaber, M. Lereboure, V. Thery, A.-M. Delort, and G. Mailhot, “Mechanism of photochemical degradation of Fe (III)-EDDS complex,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 399, p. 112646, 2020.
- [135] J. E. Bennett and J. A. Howard, “Bimolecular self-reaction of peroxy radicals. Oxygen-18 isotope study,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 95, n°. 12, pp. 4008–4010, 1973.
- [136] C. Von Sonntag and H.-P. Schuchmann, “The elucidation of peroxy radical reactions in aqueous solution with the help of radiation-chemical methods,” *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, vol. 30, no. 10, pp. 1229–1253, 1991.
- [137] S. Jaber, M. Lereboure, V. Thery, A.-M. Delort, and G. Mailhot, “Mechanism of photochemical degradation of Fe (III)-EDDS complex,” *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 399, p. 112646, 2020.
- [138] G. Eby, “Stability Constants (log K1) of Various Metal Chelates,” *CRC Handb. Food Addit.*, 2006.
- [139] S. L. Andrianirinarivelo, J.-F. Pilichowski, and M. Bolte, “Nitrilotriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron (III) in aqueous solution,” *Transit. Met. Chem.*, vol. 18, n°. 1, pp. 37–41, 1993.
- [140] A. Bunescu, P. Besse-Hoggan, M. Sancelme, G. Mailhot, and A.-M. Delort, “Fate of the nitrilotriacetic Acid-Fe (III) complex during photodegradation and biodegradation by *Rhodococcus rhodochrous*,” *Appl. Environ. Microbiol.*, vol. 74, n°. 20, pp. 6320–6326, 2008.

- [141] T. Trott, R. W. Henwood, and C. H. Langford, "Sunlight photochemistry of ferric nitrilotriacetate complexes," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 6, n<sup>o</sup>. 4, pp. 367–368, 1972.
- [142] O. Abida, G. Mailhot, M. Litter, and M. Bolte, "Impact of iron-complex (Fe (III)–NTA) on photoinduced degradation of 4-chlorophenol in aqueous solution," *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 5, n<sup>o</sup>. 4, pp. 395–402, 2006.
- [143] S. Gordon, E. J. Hart, and J. K. Thomas, "The Ultraviolet Spectra of Transients Produced in the Radiolysis of Aqueous Solutions<sup>1</sup>," *J. Phys. Chem.*, vol. 68, n<sup>o</sup>. 5, pp. 1262–1264, 1964.
- [144] Y. Sun and J. J. Pignatello, "Activation of hydrogen peroxide by iron (III) chelates for abiotic degradation of herbicides and insecticides in water," *J. Agric. Food Chem.*, vol. 41, n<sup>o</sup>. 2, pp. 308–312, 1993.
- [145] Y. Zhang, P. Chelme-Ayala, N. Klamerth, and M. G. El-Din, "Application of UV-irradiated Fe (III)-nitrilotriacetic acid (UV-Fe(III)NTA) and UV-NTA-Fenton systems to degrade model and natural occurring naphthenic acids," *Chemosphere*, vol. 179, pp. 359–366, 2017.
- [146] D. D. Perrin, "633. The stability of complexes of ferric ion and amino-acids," *J. Chem. Soc. Resumed*, vol. 0, n<sup>o</sup>. 0, pp. 3125–3128, Jan. 1958, doi: 10.1039/JR9580003125.
- [147] P. Vukosav and M. Mlakar, "Speciation of biochemically important iron complexes with amino acids: L-aspartic acid and L-aspartic acid-glycine mixture," *Electrochimica Acta*, vol. 139, pp. 29–35, 2014.
- [148] A. Marion, M. Brigante, and G. Mailhot, "A new source of ammonia and carboxylic acids in cloud water: The first evidence of photochemical process involving an iron-amino acid complex," *Atmos. Environ.*, vol. 195, pp. 179–186, Dec. 2018, doi: 10.1016/j.atmosenv.2018.09.060.
- [149] I. Ghoul *et al.*, "Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, pp. 147–155, 2019.
- [150] B. A. Dekkiche *et al.*, "Evidence of non-photo-Fenton degradation of ibuprofen upon UVA irradiation in the presence of Fe (III)/malonate," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 382, p. 111976, 2019.
- [151] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, and T. Tao, "Photodegradation of propranolol by Fe (III)–citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media," *J. Hazard. Mater.*, vol. 194, pp. 202–208, 2011.

- [152] Y. Zuo, "Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets," *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, n<sup>o</sup>. 15, pp. 3123–3130, 1995.
- [153] S. Gartiser, L. Brinker, T. Erbe, K. Kummerer, and R. Willmund, "Contamination of hospital wastewater with hazardous compounds as defined by 7a WHG," *Acta Hydrochim. Hydrobiol.*, vol. 24, n<sup>o</sup>. 2, pp. 90–97, 1996.
- [154] J. M. Joseph, R. Varghese, and C. T. Aravinda kumar, "Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 146, n<sup>o</sup>. 1–2, pp. 67–73, 2001.
- [155] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, and N. M. Bazhin, "Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe (III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution," *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 89, n<sup>o</sup>. 1, pp. 183–192, 2006.
- [156] X. Liu, F. Wu, and N. Deng, "Photoproduction of hydroxyl radicals in aqueous solution with algae under high-pressure mercury lamp," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, n<sup>o</sup>. 1, pp. 296–299, 2004.
- [157] S. Tomic, *Aux origines de la chimie organique: méthodes et pratiques des pharmaciens et des chimistes (1785-1835)*. PUR, 2010.
- [158] C. Plassard and P. Fransson, "Regulation of low-molecular weight organic acid production in fungi," *Fungal Biology Reviews*, vol. 23, n<sup>o</sup>. 1, pp. 30–39, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.fbr.2009.08.002.
- [159] D. L. Jones, "Organic acids in the rhizosphere—a critical review," *Plant and soil*, vol. 205, n<sup>o</sup>. 1, pp. 25–44, 1998.
- [160] A. Zgola-Grześkowiak and T. Grześkowiak, "Determination of Glutamic Acid and Aspartic Acid in Tomato Juice by Capillary Isotachopheresis," *International Journal of Food Properties*, vol. 15, n<sup>o</sup>. 3, pp. 628–637, May 2012, doi: 10.1080/10942912.2010.494759.
- [161] D. J. Ager, D. P. Pantaleone, S. A. Henderson, A. R. Katritzky, I. Prakash, and D. E. Walters, "Commercial, synthetic nonnutritive sweeteners," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 37, n<sup>o</sup>. 13–14, pp. 1802–1817, 1998.
- [162] K. Ikeda, "New seasonings," *Chemical senses*, vol. 27, n<sup>o</sup>. 9, pp. 847–849, 2002.
- [163] C. M. Gladding, S. M. Fitzjohn, and E. Molnár, "Metabotropic Glutamate Receptor-Mediated Long-Term Depression: Molecular Mechanisms," *Pharmacol Rev*, vol. 61, n<sup>o</sup>. 4, pp. 395–412, Dec. 2009, doi: 10.1124/pr.109.001735.

- [164] A. Moufok, "Production d'acide glutamique par *Corynebacterium glutamicum* 2262 sur jus de datte: optimisation du milieu de culture et effet des sucres purs et mixtes," PhD Thesis, 2018.
- [165] S. R. Couto and M. A. Sanromán, "Application of solid-state fermentation to food industry—a review," *Journal of Food Engineering*, vol. 76, n° 3, pp. 291–302, 2006.
- [166] J. K. Magnuson and L. L. Lasure, "Organic acid production by filamentous fungi," in *Advances in fungal biotechnology for industry, agriculture, and medicine*, Springer, 2004, pp. 307–340.
- [167] A. De Luca, R. F. Dantas, and S. Esplugas, "Assessment of iron chelates efficiency for photo-Fenton at neutral pH," *Water Research*, vol. 61, pp. 232–242, Sep. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.05.033.
- [168] S. Kavlak, H. K. Can, and A. Güner, "Interaction of poly(maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup>: A study by UV–Vis spectroscopy and viscosimetry," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 92, n° 4, pp. 2698–2705, 2004, doi: 10.1002/app.20271.
- [169] G. Eby, "Stability Constants (log K<sub>1</sub>) of Various Metal Chelates," *CRC Handbook of Food Additives*, 2006.
- [170] A. Stefánsson, "Iron(III) Hydrolysis and Solubility at 25 °C," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, n° 17, pp. 6117–6123, Sep. 2007, doi: 10.1021/es070174h.
- [171] B. H. Bielski and A. O. Allen, "Mechanism of the disproportionation of superoxide radicals," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, n° 11, pp. 1048–1050, 1977.
- [172] L. Wang *et al.*, "Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 8, n° 7, pp. 1059–1065, 2009.
- [173] Hyperquad Simulation and Speciation program (HySS2009), <http://www.hyperquad.co.uk/hyss.htm> (accessed on 26 November 2020).
- [174] E. M. Thurman, *Organic geochemistry of natural waters*, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [174] E. M. Glebovet *al.*, "Intermediates in photochemistry of Fe (III) complexes with carboxylic acids in aqueous solutions," *Photochemical & Photobiological Sciences*, vol. 10, n° 3, pp. 425–430, 2011.
- [175] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, and F. S. G. Einschlag, "Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid



- by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 98, n°. 3–4, pp. 171–179, 2010.
- [176] B. Maillard, K. U. Ingold, and J. C. Scaiano, “Rate constants for the reactions of free radicals with oxygen in solution,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, n°. 15, pp. 5095–5099, 1983.
- [177] S. Papoutsakis, F. F. Brites-Nóbrega, C. Pulgarin, and S. Malato, “Benefits and limitations of using Fe (III)-EDDS for the treatment of highly contaminated water at near-neutral pH,” *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, vol. 303, pp. 1–7, 2015.
- [178] C. Ruales-Lonfat, J. F. Barona, A. Sienkiewicz, J. Vélez, L. N. Benítez, and C. Pulgarín, “Bacterial inactivation with iron citrate complex: a new source of dissolved iron in solar photo-Fenton process at near-neutral and alkaline pH,” *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 180, pp. 379–390, 2016.
- [179] C. K. Duesterberg, S. E. Mylon, and T. D. Waite, “pH effects on iron-catalyzed oxidation using Fenton’s reagent,” *Environmental science & technology*, vol. 42, n°. 22, pp. 8522–8527, 2008.
- [180] J. J. Pignatello, E. Oliveros, and A. MacKay, “Advanced oxidation processes for organic contaminant destruction based on the Fenton reaction and related chemistry,” *Critical reviews in environmental science and technology*, vol. 36, n°. 1, pp. 1–84, 2006.
- [181] G. Subramanian and G. Madras, “Introducing saccharic acid as an efficient iron chelate to enhance photo-Fenton degradation of organic contaminants,” *Water Research*, vol. 104, pp. 168–177, 2016.
- [182] H. J. H. Fenton, “LXXIII.—Oxidation of tartaric acid in presence of iron,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 65, pp. 899–910, 1894.
- [183] J. M. Santana-Casiano, M. González-Dávila, and F. J. Millero, “Oxidation of nanomolar levels of Fe (II) with oxygen in natural waters,” *Environmental science & technology*, vol. 39, no. 7, pp. 2073–2079, 2005.
- [184] T. J. Hardwick, “The rate constant of the reaction between ferrous ions and hydrogen peroxide in acid solution,” *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 35, n°. 5, pp. 428–436, 1957.
- [185] I. P. Pozdnyakov *et al.*, “Photophysics of Fe (III)–tartrate and Fe (III)–citrate complexes in aqueous solutions,” *Chemical Physics Letters*, vol. 530, pp. 45–48, 2012.



- [186] E. Mentasti, E. Pelizzetti, and G. Saini, "Kinetics of reaction of iron (III) ions with ethylenediaminetetra-acetic and carboxymethyliminobis (ethylenenitrilo) tetra-acetic (diethylenetriaminepenta-acetic) acids in aqueous perchloric acid solution," *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, n°. 18, pp. 1944–1948, 1974.
- [187] Y. Chen, F. Wu, Y. Lin, N. Deng, N. Bazhin, and E. Glebov, "Photodegradation of glyphosate in the ferrioxalate system," *J. Hazard. Mater.*, vol. 148, n°. 1, pp. 360–365, Sep. 2007, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.02.044.
- [188] M. E. Balmer and B. Sulzberger, "Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, n°. 14, pp. 2418–2424, 1999.
- [189] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, and Y. Zhao, "Photocatalytic reaction by Fe (III)–citrate complex and its effect on the photodegradation of atrazine in aqueous solution," *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 197, n°. 2–3, pp. 382–388, 2008.
- [190] S. Miralles-Cuevas, I. Oller, J. A. S. Pérez, and S. Malato, "Removal of pharmaceuticals from MWTP effluent by nanofiltration and solar photo-Fenton using two different iron complexes at neutral pH," *Water Res.*, vol. 64, pp. 23–31, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.watres.2014.06.032.
- [191] V. Romero, S. Acevedo, P. Marco, J. Giménez, and S. Esplugas, "Enhancement of Fenton and photo-Fenton processes at initial circumneutral pH for the degradation of the  $\beta$ -blocker metoprolol," *Water Res.*, vol. 88, pp. 449–457, 2016.
- [192] Y. Li, Y. Pan, L. Lian, S. Yan, W. Song, and X. Yang, "Photosensitized degradation of acetaminophen in natural organic matter solutions: the role of triplet states and oxygen," *Water Res.*, vol. 109, pp. 266–273, 2017.
- [193] A. Lawal and J. A. Obaleye, "Synthesis, characterization and antibacterial activity of aspirin and paracetamolmetal complexes," *Biokemistri*, vol. 19, no. 1, 2007.
- [194] A. C. Moffat, M. D. Osselton, B. Widdop, and J. Watts, *Clarke's analysis of drugs and poisons*, vol. 3. Pharmaceutical press London, 2011.
- [195] S. J. Markich and P. L. Brown, "Thermochemical data for environmentally-relevant elements," Australian Nuclear Science and Technology Organisation, 1999.
- [196] Y. Bai, Z. Cui, R. Su, and K. Qu, "Influence of DOM components, salinity, pH, nitrate, and bicarbonate on the indirect photodegradation of acetaminophen in simulated coastal waters," *Chemosphere*, vol. 205, pp. 108–117, 2018.

- [197] B. D. Kocar and W. P. Inskeep, "Photochemical oxidation of As(III) in ferrioxalate solutions," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 37, n<sup>o</sup>. 8, pp. 1581–1588, 2003.
- [198] N. Sun *et al.*, "Advanced analytical mass spectrometric techniques and bioassays to characterize untreated and ozonated oil sands process-affected water," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 48, n<sup>o</sup>. 19, pp. 11090–11099, 2014.
- [199] M. A. Ali, F. Yasui, S. Matsugo, and T. Konishi, "The lactate-dependent enhancement of hydroxyl radical generation by the Fenton reaction," *Free Radic. Res.*, vol. 32, n<sup>o</sup>. 5, pp. 429–438, 2000.
- [200] M. D. G. de Luna, M. L. Veciana, C.-C. Su, and M.-C. Lu, "Acetaminophen degradation by electro-Fenton and photoelectro-Fenton using a double cathode electrochemical cell," *J. Hazard. Mater.*, vol. 217, pp. 200–207, 2012.
- [201] J. Żur, A. Piński, A. Marchlewicz, K. Hupert-Kocurek, D. Wojcieszynska, and U. Guzik, "Organic micropollutants paracetamol and ibuprofen—toxicity, biodegradation, and genetic background of their utilization by bacteria," *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 25, n<sup>o</sup>. 22, pp. 21498–21524, 2018.
- [202] E. Moctezuma, E. Leyva, C. A. Aguilar, R. A. Luna, and C. Montalvo, "Photocatalytic degradation of paracetamol: Intermediates and total reaction mechanism," *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, pp. 130–138, 2012.
- [203] J. D. Rudder Jr, "The significance of organic complexing in the mobility of iron in the KL landfill leachate plume, Kalamazoo, Michigan," 1988.
- [204] N. Scheers, T. Andlid, M. Alminger, and A.-S. Sandberg, "Determination of Fe<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> in aqueous solutions containing food chelators by differential pulse anodic stripping voltammetry," *Electroanal. Int. J. Devoted Fundam. Pract. Asp. Electroanal.*, vol. 22, n<sup>o</sup>. 10, pp. 1090–1096, 2010.
- [205] L. H. J. Lajunen, R. Portanova, J. Piispanen, and M. Tolazzi, "Critical evaluation of stability constants for alpha-hydroxycarboxylic acid complexes with protons and metal ions and the accompanying enthalpy changes Part I: Aromatic ortho-hydroxycarboxylic acids (Technical Report)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 69, n<sup>o</sup>. 2, pp. 329–382, 1997.
- [206] T. X. H. Le *et al.*, "Correlation between degradation pathway and toxicity of acetaminophen and its by-products by using the electro-Fenton process in aqueous media," *Chemosphere*, vol. 172, pp. 1–9, 2017.

- [207] S. Dastmalchi, M. Rashidi, and M. Rassi, "Simultaneous determination of the pKa and octanol/water partition coefficient (Pm) of acetaminophen," *J Sch Pharm Med Sci Univ Tehran*, vol. 4, pp. 7–14, 1995.

## ملخص

يهدف هذا العمل الى دراسة التفكك الضوئي للباراسيتامول باعتباره نموذج عن الملوثات الصيدلانية الموجودة في البيئة تحت إشعاع ضوئي متعدد الأطياف وفي وجود ثلاثة معقدات عضوية للحديد الثلاثي ( $Fe^{III}$ -Asp,  $Fe^{III}$ -Glu,  $Fe^{III}$ -Lact). الدراسة الأولية للمعقدات العضوية للحديد أوضحت أن هذه المعقدات مستقرة في غياب الضوء وفي درجة الحرارة العادية، فحين وجود الإشعاع الضوئي عند 365 نانومتر يكون التحلل الضوئي لهذه المعقدات سريع نسبياً ويكون مرتبط بطول الموجي للإشعاع والأس الهيدروجيني للوسط.

أظهر التحلل الضوئي المباشر للباراسيتامول تحت إشعاع ضوئي متعدد الأطياف تأثيراً ضئيلاً، فحين إضافة معقدات الحديد الثلاثي للوسط عزز التحول الضوئي للملوث بصفة معتبرة.

تمت دراسة تأثير عوامل مختلفة لتحلل الضوئي للباراسيتامول في وجود هذه المعقدات مثل الأس الهيدروجيني للوسط، تركيز المعقد العضوي والباراسيتامول، الأكسجين. إضافة تارسيوبوتانول كفخ لجذور الهيدروكسيلية والظروف اللاهوائية أدت الى منع التفكك الضوئي للباراسيتامول مما يشير الى أن التحلل الضوئي للباراسيتامول في وجود معقدات الحديد محدودة بتكوين الماء الأكسجيني كمصدر للجذور الهيدروكسيلية. تم تحديد سبعة مركبات ثانوية ناتجة عن التفكك الباراسيتامول.

تسلط هذه الدراسة الضوء على الدور الفعال الذي تلعبه المعقدات العضوية للحديد الثلاثي في مصير الملوثات الصيدلانية في البيئات المائية.

**الكلمات المفتاحية:** الباراسيتامول، التحلل الضوئي، الجذور الهيدروكسيلية،  $Fe^{III}$ -Asp,  $Fe^{III}$ -Glu,  $Fe^{III}$ -Lact

## Photocatalytic degradation of pharmaceutical pollutants in the presence of organic acids and transition metals in aqueous solution

### Abstract

The objective of this work is to study the photochemical fate of paracetamol or acetaminophen (PC) as a model pharmaceutical pollutant, in the presence of three iron complexes (Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, or Fe<sup>III</sup>-Lactate) under irradiation at 365 nm.

First, the Fe<sup>III</sup> complexes were characterized by UV-visible spectrophotometry; the results confirmed that these complexes are stable in the dark and at room temperature. Under irradiation at 365 nm, the photolysis of these complexes is relatively rapid: about 71% of the Fe<sup>III</sup>-Aspartate complex ( $t_{1/2} = 10.5$  min, pH = 3.0) decomposed after 1 hour of irradiation, and about 73% ( $t_{1/2} = 6.2$  min, pH = 3.40), and 91% ( $t_{1/2} = 6.4$  min, pH = 3.0) in the case of the Fe<sup>III</sup>-Glutamate and Fe<sup>III</sup>-Lactate complex, respectively. In addition, this photochemical transformation depends on the wavelength of irradiation and pH.

Direct photolysis of paracetamol under UV<sub>A</sub> irradiation showed a negligible effect, while the presence of Fe<sup>III</sup> complexes favors the photodegradation of PC, which is faster in the presence of the Fe<sup>III</sup>-Lactate complex. Photodegradation was studied using various parameters such as initial pH, complex concentration, oxygen, and paracetamol concentration. The addition of T-BuOH as a hydroxyl radical scavenger and anaerobic conditions inhibit the photodegradation of PC, indicating that the photodegradation of paracetamol in the presence of Fe<sup>III</sup>-Asp, Fe<sup>III</sup>-Glu, or Fe<sup>III</sup>-Lact complexes is limited by the formation of hydrogen peroxide, the source of HO<sup>•</sup>. Seven transformation by-products have been identified by HPLC-MS, mainly hydroxylated derivatives. Reaction pathways are identified, highlighting the role of long-lived photoformed radicals.

This study highlights the important role that organic iron complexes can play on the fate of pharmaceutical pollutants in the environment aquatic.

**Keywords:** Paracetamol, Photodegradation, Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, Fe<sup>III</sup>-Lactate, hydroxyl radicals.

## Dégradation photocatalytique de polluant pharmaceutique en présence des acides organiques et des métaux de transitions en solution aqueuse

### Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier le devenir photochimique du paracétamol ou l'acétaminophène (PC) comme polluant pharmaceutique modèle en présence de trois complexes organiques du Fe<sup>III</sup> (Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, ou Fe<sup>III</sup>-Lactate) sous irradiation à 365 nm. Tout d'abord, les complexes du Fe<sup>III</sup> ont été caractérisés par spectrophotométrie UV-visible ; les résultats ont confirmé que ces complexes sont stables en obscurité et à température ambiante. Sous irradiation à 365 nm, la photolyse de ces complexes est relativement rapide : environ 71 % du complexe Fe<sup>III</sup>-Aspartate ( $t_{1/2} = 10,5$  min, pH = 3,0) se décompose après 1 heure d'irradiation, et d'environ 73% ( $t_{1/2} = 6,2$  min, pH = 3,40), et 91% ( $t_{1/2} = 6,4$  min, pH = 3,0) dans le cas du complexe Fe<sup>III</sup>-Glutamate et Fe<sup>III</sup>-Lactate, respectivement. De plus, cette transformation photochimique dépend de la longueur d'onde d'irradiation et du pH.

La photolyse directe du paracétamol est négligeable sous irradiation UV<sub>365nm</sub>, tandis que la présence des complexes du Fe<sup>III</sup> favorise la photodégradation du PC. L'effet de différents facteurs, comme le pH initial, l'oxygène, la concentration du complexe, ainsi que la concentration du paracétamol, sur la photodégradation du PC a été examiné.

L'utilisation de tertiobutanol en tant que piège à radicaux hydroxyle a confirmé l'intervention des HO• dans la photodégradation du PC quelque soit le complexe de fer utilisé. Sept sous-produits de phototransformation du PC ont été identifiés par CLHP-SM, principalement des dérivés hydroxylés, et le mécanisme de réaction correspondant est proposé.

Cette étude met en évidence le rôle important des complexes organiques de fer sur le devenir des polluants pharmaceutiques dans les milieux aquatiques.

**Mot clés :** Paracétamol, Photodégradation, Fe<sup>III</sup>-Aspartate, Fe<sup>III</sup>-Glutamate, Fe<sup>III</sup>-Lactate, Radicaux hydroxyle.