

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

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

N° d'ordre :

Série :

Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT 3^{ème} CYCLE

OPTION : Chimie Analytique et Environnement

**CONTRIBUTION DES ACIDES CARBOXYLIQUES ET LEURS
COMPLEXES CORRESPONDANTS DANS LES PROCESSUS
PHOTOCHEMISTIQUES DE DEGRADATION DE POLLUANTS
ORGANIQUES EN MILIEU NATUREL ET SIMULE**

PAR

M^{elle} Asma BOUDIB

Devant le jury :

Président :	Pr. T. SEHILI	Université Frères Mentouri, Constantine 1
Rapporteur :	Pr. N. DEBBACHE	Université Frères Mentouri, Constantine 1
Examineur :	Pr. M. CANLE LOPEZ	Université de la Corogne, Espagne
Examineur :	Pr. S. MEROUANI	Université Salah Boubnider, Constantine 3
Examineur :	Dr. N. SERAGHNI	Université des Frères Mentouri, Constantine 1

Soutenance : 30 Mars 2022

Dédicaces

À mes parents,

Qu'ils trouvent ici l'hommage de ma gratitude qui, si grande qu'elle puisse être, ne sera jamais à la hauteur de leur éloquence et leur dévouement. Aucune Dédicace ne saurait vous exprimer la profondeur de mes sentiments. Je vous aime très fort.

À la mémoire de mon grand père

Dieu ait son âme, que nous n'oublierons lui jamais, toujours il reste dans nos cœurs.

À ma grande mère

Une agréable mère dans ce monde, Allah lui protège pour nous.

À mes aimables sœurs et frères Noufjoud, Ines, Ahmed et Mohammed

En témoignage de mon amour fraternel et de mon attachement éternel

À mon Oncle Safi Eddine et sa famille

Qui n'ont pas cessé de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mon parcours,
que Dieu la protège.



Asma

Remerciements

Le travail de thèse a été effectué dans le Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE) de l'Université des frères Mentouri Constantine dirigé par le professeur Tahar SEHILI, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, et le laboratoire Chemical Reactivity & Photoreactivity dirigé par le professeur Moisés Canle Lopèz, Professeur à l'université de la Corogne lors d'une bourse de 11 mois dans le cadre du Programme National Exceptionnel (P.N.E) 2019-2020. Je tiens sincèrement à les remercier pour la confiance qu'ils m'ont accordée en m'accueillant au laboratoire.

Il m'est particulièrement agréable d'exprimer ma gratitude et ma reconnaissance à Madame Nadra DEBBACHE, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, qui a assuré la responsabilité scientifique de cette thèse. Elle m'a offert des idées et des suggestions précieuses pour préparer ma thèse. Sa disponibilité tout au long de ces années de recherche, son enthousiasme, sa convivialité et une aide et une attention éternelle, son soutien moral a créé une atmosphère propice au travail. Merci pour votre gentillesse sans limite.

Mes remerciements chaleureusement Monsieur le Professeur Moisés Canle Lopèz, pour son intérêt et son soutien, sa grande disponibilité et ses nombreux conseils durant ma recherche.

J'adresse mes vifs remerciements à Madame N. SERAGHNI, pour m'avoir suivi et sa disponibilité au laboratoire tout au long de ce travail. Merci pour votre patience, votre confiance, votre soutien et vos conseils.

Mes remerciements vont également à Monsieur Tahar Sehili, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine de m'avoir fait l'honneur d'être le président de mon jury de soutenance. Qu'il veuille bien trouver ici toute ma gratitude et mes sentiments de respect.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur Moisés Canle Lopèz, Professeur à l'Université de la Corogne, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.

Je suis très reconnaissant envers Monsieur M. Marouani, Professeur à l'Université Boubnider Salah Constantine 3, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.

Je suis très reconnaissant envers Madame N. Seraghni, Professeur à l'Université des frères Mentouri Constantine, d'avoir bien voulu faire partie de ce jury de thèse.

Merci du fond du cœur à toute l'équipe du laboratoire LSTE pour leur aide et soutien moral. Et toute l'équipe du laboratoire React Group, Pr María Isabel Fernández Pérez, Dr. Zenydia Marín Rodríguez et M^{elle} Astroy Blanca qu'il m'ont beaucoup aidé à université de la

Corogne. J'adresse aussi mes chaleureux remerciements à mes chères collègues et amies de l'université de Jijel : Dr. Imen Boubezari et Dr. Hadjer Belahlou.

Sans pouvoir les citer tous, je n'oublie pas tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué directement ou indirectement à ce travail et je tiens à les remercier bien sincèrement.

Liste des abréviations

CBZ	Carbamazépine
BE	Acide benzoïque
COT	Carbone Organique Totale
CL₅₀	Concentration provoquant la mort chez 50 % des organismes exposés
CE₅₀	Concentration provoquant une réponse biologique binaire (par ex. : mobile ou immobile) chez 50 % des organismes exposés pendant une période déterminée.
E⁰	Potentiel standard
Eq	Equation
Fe^{III}- SA	Complexe Fe(III)-salicylate
GC-MS	Chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse
HPLC	Chromatographie liquide à haute performance
H₂O₂	Peroxyde d'hydrogène
HO[•]	Radical hydroxyle
IDA	Acide Iminodiacétique
k_{app}	Constante de vitesse apparente
LC-MS	Chromatographie en phase liquide-spectrométrie de masse
Logβ	Constante de stabilité
MA	Acide malique
O₂^{•-}	Radical superoxyde
PMS	Oxone, peroxymonopersulfate
pK_a	Constante de dissociation acide-base
PP	Produits pharmaceutiques
SA	Acide salicylique
t	Temps d'irradiation
t_{1/2}	Temps de demi-vie
t-BuOH	Tert-butyl alcohol
λ	Longueur d'onde
ε	Coefficient d'absorption molaire

Liste de figures

Figure I-1. Schéma simplifié montrant les voies utilisées pour la synthèse des principaux groupes d'acides organiques présents dans les fruits. OAA = Oxaloacétate; PEP = Phosphoenolpyruvate.....	8
Figure I-2. Résumé des mécanismes de photolyse en phase gazeuse et aqueuse pour l'acide pyruvique. Le bleu indique les voies renforcées par l'oxygène et le rouge, celles inhibées par l'oxygène.....	16
Figure I-3. Distribution des espèces d'acide citrique.....	17
Figure I-4: Mécanisme détaillé de la photooxydation de GA à $\lambda \geq 305$ nm dans l'eau.....	19
Figure I-5: Spéciation du Fe(III) en solution aqueuse. $[\text{Fe(III)}]_{\text{totale}} = 1 \text{ mM}$; $T = 25^\circ\text{C}$	28
Figure I-6: Spectres d'absorption optique du dianion HSSA^{2-} (1) et du complexe Fe (III)-SSA (2) en solution aqueuse.....	32
Figure I-7: Spectres d'absorption des complexes de Fe(III) avec l'acide 5-sulfosalicylique. (1–3) - Complexes FeSSA , Fe(SSA)_2 , Fe(SSA)_3	33
Figure I-8: Diagramme de fractionnement des complexes de Fe(III)-5-sulfosalicylique en fonction du pH.....	33
Figure I-9: Spectres d'absorption typiques des ligands FSA et des Fe-FSA en utilisant le 3-FSA comme exemple. (1) – 3-FSA, pH 2,8 ; (2) – Complexe Fe-3FSA, pH 2,3. Insert montre la formule développée du complexe 1:1 Fe-3FSA.....	34
Figure I-10: Modèle conceptuel de la spéciation du fer et du photocyclage dans les eaux de mer.....	35
Figure I-11: Transfert d'électrons dans la sphère interne dans des composés de Fe(III) excités : (a) espèces aqua-hydroxy, (b) complexes avec des ligands chélatants ; R – matière organique accessible, Rox – matière organique oxydée, LL – ligand bidenté capable de se coordonner à Fe(III), LL_{ox} – LL oxydé.....	36
Figure I-12: Reaction scheme for the photolysis of Fe(III)-polycarboxylate complexes.....	39
Figure I-13: Occurrence relative de différents ligands dans la revue de littérature : oxalate, citrate, EDDS, EDTA, NTA et autres ligands mineurs.....	40
Figure II-1: Dispositif d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe).....	64
Figure II-2: Spectre d'émission de la lampe.....	64
Figure II-3: Réacteur à lampe interne (a) et Schéma (b).....	65
Figure II-4: a) Spectre d'émission des lampes TQ 150, b) Spectre de transmission du cristal de quartz et du Duran 50.....	65

Figure II-5: Dispositif d'irradiation à 254 nm et le spectre d'émission de la lampe germicide	66
Figure II-6: Appareil SUNTEST CPS+ Atlas.....	67
Figure II-7: Courbe de distribution spectrale de la lampe du Suntest.....	67
Figure II-8: Courbe d'étalonnage de H ₂ O ₂	68
Figure II-9: Courbe d'étalonnage du phénol.....	69
Figure II-10: Courbe d'étalonnage du Fe (II)	70
Figure II-11: Spectrophotomètre UV-vis «Thermo scientific».	70
Figure II-12: Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20.	71
Figure II-13: Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20 (Universidade da Coruña, React! Group, Department of Chemistry, Faculty of Sciences & CICA, E-15071 A Coruna, Spain)	71
Figure III-1: Spectre UV-Visible des différents acides carboxyliques ([acide] = 5 mM)	76
Figure III-2: Evolution spectrale lors de l'irradiation à 365 nm de l'acide (5 mM) en fonction du temps d'irradiation. Insert : zoom de l'évolution spectrale des acides SA, BE, MA, OX et IDA aux longueurs d'onde 297 nm, 229 nm, 225 nm, 230 nm et 225 nm, respectivement a) SA : pH = 2,7 ; b) BE : pH = 3,2 ; c) MA : pH = 3,03; d) OX : pH = 2,35 e) IDA: pH = 2, 85.	78
Figure III-3: Disparition de différents acides lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation [acide] = 5 mM	79
Figure III-4: Formation de H ₂ O ₂ pendant la photolyse de différents acides lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation [acide] =5 mM.....	80
Figure III-5: Spéciation des acides calculée par le logiciel Hyperquad Simulation and Spéciation (HYSS2009) en fonction de la concentration des acides.	83
Figure III-6: Formation de HO [•] pendant la photolyse de différents acides sous irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation, [acides] = 5 mM.....	86
Figure III-7: Photodégradation de CBZ dans le mélange CBZ-OX acide (0,01 mM, 5 mM) en fonction du temps d'irradiation, λ _{irr} = 365 nm.	87
Figure III-8: Photodégradation de la CBZ dans le mélange CBZ-Acides (0,01 mM, 5 mM) en fonction du temps d'irradiation, λ _{irr} = 365 nm.	87
Figure III-9: Évaluation du COT en fonction du temps pour la dégradation de la CBZ sous irradiation à 365 nm. [CBZ]= 0,01 mM, [OX] = 5 mM.	88
Figure III-10: Recouvrement de l'irradiation solaire avec les spectres d'absorption UV-vis de CBZ/ OX. [CBZ] 0= 0,01 mM, [OX]= 5 mM.	89

Figure III-11: Photodégradation de la CBZ induite par OX (0,01 mM, 5 mM) pendant une irradiation naturelle et artificielle.....	89
Figure IV-1: Spectre d'absorption de l'acide SA en présence du Fe(III) en solution aqueuse, Spectres 1–7: 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 and 0.6 mM SA, Respectivement. Lors de l'addition de Fe(III), le pH de la solution a progressivement diminué de 3,1 à 2,9. Insert: dépendance de l'absorbance à 526 nm sur le rapport molaire métal sur ligand.	93
Figure IV-2: Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide SA 0,3 mM, Fe(III) 0,3 mM et du complexe Fe ^{III} -SA 0,3 mM, pH=3,0. Insert : Spectre UV-Visible de la différence [(Fe ^{III} -SA)-Fe ^{III}].	93
Figure IV-3: Absorbance à 297 et 526 nm du Fe ^{III} -SA (1 :1) en solution aqueuse à pH libre.	94
Figure IV-4: Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité.....	95
Figure IV-5: a) Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe ^{III} -SA (0,1mM) en fonction du pH. b) Variation de l'absorbance à 350 et 526 nm en fonction du pH.	96
Figure IV-6: Chromatogramme du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM ; pH= 3,0).	97
Figure IV-7: Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe ^{III} -SA en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,1 mM ; pH=3,3).	97
Figure IV-8: a) Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de Fe ^{III} -SA (0,3 mM) en fonction du temps d'irradiation ; b) Cinétique de la disparition du complexe Fe ^{III} -SA et Formation du Fe (II), pH = 3.0, λ excitation = 365 nm.	98
Figure IV-9: a) Cinétique de la disparition du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM) lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du pH, b) formation de Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm du complexe.	100
Figure IV-10: Fraction des espèces de Fe(III) en absence et en présence de SA. [Fe] : 0,1 mM, [SA] : 0,2 mM.....	101
Figure IV-11: (a) Cinétique de dégradation du Fe ^{III} -SA (0,3 mM, pH = 3,0) sous différentes sources d'irradiation (254, 365nm mono, poly, solaire). (b) Formation de Fe (II)	103
Figure IV-12: Photolyse du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM, pH = 3,0) et formation de Fe (II) sous irradiation à 365 nm, effet du rapport molaire.	104
Figure IV-13: Influence la nature du réacteur sur la dégradation du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM, pH = 3,0) sous irradiation à 365 nm. Insert : Formation de Fe(II), R1 : lampe externe, R2 : lampe interne.....	105
Figure IV-14: a) Disparition du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM ; pH=3,0) en présence du t-BuOH sous irradiation 365 nm. b) Formation du Fe(II).	105

Figure IV-15: Quantification des radicaux hydroxyles pendant la photolyse du complexe Fe ^{III} -SA (0.3 mM, pH=3,0) sous irradiation à 365nm.	106
Figure V-1: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe ^{III} -SA /CBZ à l'obscurité et à température ambiante. a) Fe ^{III} -SA / CBZ (0,3 mM, 0,01 mM). b) Fe ^{III} -SA / CBZ (0,4 mM, 0,01 mM).....	110
Figure V-2: Cinétique de la dégradation du CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA / CBZ (0.3 mM, 0,01 mM) à température ambiante et à l'obscurité.	111
Figure V-3: Evolution du spectre UV-vis du mélange Fe ^{III} -SA /CBZ (0.01 mM, 0.3 mM, pH = 3.2) sous irradiation à λ= 365 nm.	111
Figure V-4: Cinétique de dégradation de l'CBZ dans le système Fe ^{III} -SA/CBZ/UV (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à 365 nm.....	112
Figure V-5: Cinétique de la disparition du CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA /CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) et de la formation de Fe(II) en fonction du temps d'irradiation ; pH libre =3,2;λ=365 nm.	113
Figure V-6: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA / CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à λ= 365 nm en présence et en absence du t-BuOH. b) Formation de Fe (II).....	114
Figure V-7: a) Cinétique de la dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) à différents valeurs du pH sous irradiation à λ= 365 nm. b) Formation de Fe(II).	115
Figure V-8: Influence du rapport molaire du complexe Fe ^{III} -SA sur la dégradation de la CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 :0,3 mM / 0,3 :0,6 mM, 0,01 mM) sous irradiation à λ = 365 nm. Insert : Formation de Fe(II).	116
Figure V-9: a) Influence de l'intensité du réacteur sur la dégradation de la CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à λ = 365 nm. b) Formation de Fe(II),	117
Figure V-10: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) sous irradiation λ = 365 nm (R2) à différents valeurs du pH. b) Formation de Fe(II).	118
Figure V-11: a) Taux de dégradation de la CBZ dans le mélange CBZ/ Fe ^{III} -SA à différentes concentrations de CBZ sous irradiation à 365 nm, b) Formation de Fe(II).	118
Figure V-12: Évolution du carbone et de l'azote en fonction du temps d'irradiation à 365 nm du mélange Fe ^{III} -SA/ CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH=3,2).	119

Figure V-13: Disparition de CBZ, NPX, IBP dans le mélange Fe ^{III} -SA et formation de Fe(II) sous irradiation à 365 nm. [PP]=0.01 mM, [Fe ^{III} -SA] = 0,3 mM, free pH, T ca. 293 K.	120
Figure V-14: Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe ^{III} -SA/CBZ/H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM, pH = 3,2) à l'obscurité.	123
Figure V-15: Cinétique de dégradation de CBZ sous différentes conditions à l'obscurité, [Fe ^{III} -SA]= 0,3 mM, [CBZ]= 0,01mM, [H ₂ O ₂]= 1 mM.	124
Figure V-16: a) Cinétique de dégradation du CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA / CBZ / H ₂ O ₂ (0,3 mM; 0,01 mM; 1 mM) à l'obscurité en fonction du pH initial, b) Formation du Fe(II).	125
Figure V-17: a) Cinétique la dégradation de CBZ à l'obscurité dans le mélange Fe ^{III} -SA/ CBZ / H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, pH libre) á différentes concentration de H ₂ O ₂ , b) Formation de Fe (II)	126
Figure V-18: Dégradation de l'CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ/H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM, pH = 3,2) à l'obscurité en présence et en absence du tertiobutanol.	127
Figure V-19: a) Cinétique de dégradation de CBZ en présence et en absence de la lumière dans le mélange Fe ^{III} -SA/ CBZ / H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 M), λ= 365 nm, b) Formation de Fe (II)	128
Figure V-20: a) Cinétique de la dégradation de CBZ à l'obscurité dans le mélange Fe ^{III} -SA/ CBZ / H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, pH libre) à différentes concentration de H ₂ O ₂ lors irradiation à 365 nm (R1), b) Formation de Fe (II)	128
Figure V-21: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} - SA/CBZ/H ₂ O ₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1,0 mM, pH = 3,2) en utilisant le R1 et R2.	129
Figure V-22: Mécanisme d'activation des ions métalliques et des oxydes métalliques pour le PMS.....	132
Figure V-23: Formation de radicaux sulfate par peroxymonosulfate activé par diverses méthodes.	133
Figure V-24: Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe ^{III} -SA/PMS/CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM) en absence de lumière.	134
Figure V-25: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/Fe ^{III} -SA /PMS (0,3 mM ; 0,01mM ; 5 mM) à l'obscurité.....	135
Figure V-26: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange PMS /CBZ (5mM, 0,01 mM, pH = 2,9) à température ambiante et à l'obscurité.	135
Figure V-27: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/ Fe ^{III} -SA /PMS (0,3 mM ; 0,01mM ; 5 mM) à l'obscurité.....	136

Figure V-28: Cinétiques de disparition du CBZ (0,01 mM) en présence de PMS (5 mM) à l'obscurité.	137
Figure V-29: Cinétique de dégradation du CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA /PMS/CBZ (0.3 mM; 0,01 mM; 5 mM) en fonction du pH initial.	138
Figure V-30: Fraction molaire des espèces H ₂ SO ₅ , HSO ₅ ⁻ et SO ₅ ²⁻ de PMS.	139
Figure V-31: Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ/ Fe ^{III} -SA /PMS (0,01 mM; 0,3 mM) à différentes concentrations de PMS.....	140
Figure V-32: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA /CBZ/PMS (0,3 mM, 0,01 mM, 5 mM) à l'obscurité en présence et en absence du t-BuOH.....	141
Figure V-33: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA /CBZ/PMS en présence et en absence de la lumière, [CBZ]= 0,01 mM, [Fe ^{III} -SA] = 0,3 mM, [PMS]= 5,0 mM	141
Figure V-34: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/PMS à différentes concentration de PMS lors irradiation à 365 nm, [CBZ]= 0,01mM, [Fe ^{III} -SA]= 0,3 mM. .	142
Figure VI-1: Recouvrement du spectre solaire avec les spectres d'absorption des mélanges Fe ^{III} -SA/CBZ.....	147
Figure VI-2: a) Cinétique de disparition du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM ; pH=3,0) sous irradiation Suntest à différentes températures. b) Formation du Fe(II).	148
Figure VI-3: a) Cinétiques de disparition du complexe Fe ^{III} -SA (0,3 mM ; pH=3,0) sous irradiation naturelle et artificielle, b) Formation de Fe(II)	149
Figure VI-4: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/ CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) dans le réacteur Suntest. b) Formation de Fe(II).....	150
Figure VI-5: Cinétiques de dégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 mM; 0,01 mM, pH=3,2) à différentes sources d'irradiation.....	150
Figure VI-6: Photodégradation de CBZ dans le mélange Fe ^{III} -SA/CBZ (0,3 Mm, 0,01mM) avec différents ions métalliques (0.02 mM), pH = 3.00, T = 298.00 K.....	152
Figure VI-7: Cinétique de dégradation de CBZ par le système Fe ^{III} -SA / PMS (0,3 mM ; 5 mM) en présences de différents cations métalliques á l'obscurité.	153
Figure VI-8: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/Fe ^{III} -SA/PMS/Co (0.01 mM, 0.3 mM, 5.0 mM, 0.02 mM) en absence et en présence de lumière	154

Liste de Schémas

Schéma I-1: Les principaux produits de la photochimie en phase gazeuse de l'acide glyoxylique (GA) rapportés par Back et Yamamoto.	17
Schéma I-2: Mécanismes du transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène suivi de la dissociation au cours de la photochimie en phase gazeuse de l'GA proposés par Back et Yamamoto.....	18
Schéma I-3: Photoprocessus primaires de la forme neutre de l'acide salicylique dans des solvants non polaires (A) et polaires (B).	20
Schéma I-4: Voies de photodégradation proposées pour le PABA dans une solution d'ions nitrate.	22
Schéma I-5: Représentation schématique des complexes 1 :1 et 1 :2 entre le Fe(III) et les acides (ici, cas de l'acide salicylique)	29
Schéma IV-1: Formule structurelle du complexe Fe ^{III} -SA (1:1).....	96
Schéma IV-2: Principales voies de formation du Fe(II) dans la photolyse des mélanges Fe(III) + acide carboxylique. [Fe ^{III} (OOC-R)] comprend tous les complexes du fer ^{III} -carboxyliques	99
Schéma V-1: Mécanisme réactionnel proposé pour la photodégradation de la CBZ par le complexe Fe ^{III} -SA.	122
Schéma V-2: Structure de PMS	130

Liste de tableaux

Tableau I-1: Valeurs de pKa pour les acides organiques.....	6
Tableau I-2: Différentes catégories d'acides carboxyliques.....	6
Tableau I-3. Spectres UV-Visible des acides carboxyliques en fonction du pH.....	13
Tableau I-4. Paramètres cinétiques de la dégradation de l'acide méclofénamique dans l'eau distillée sous les lampes monochromatique et polychromatique : demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k) nm, rendement quantique (Φ).....	23
Tableau I-5. Spectres de masse et les structures des photoproduits.....	23
Tableau I-6: Classification des différentes formes de fer présentes dans l'eau	26
Tableau I-7: Propriétés spectrales des complexes organiques de Fe(III) avec les différents acides aromatiques.....	30
Tableau I-8: Valeurs $\log(K')$ pour la formation complexe de HBA avec Fe(III) et coefficient de distribution du mono-déprotoné ligands (α_{LH^-}).....	30
Tableau I-9: Constante de formation des différentes espèces du Fe(III)-sulfosalicylique [170].	32
Tableau I-10: Propriétés des complexes 1:1 Fe(III) avec les isomères de l'acide fluorosalicylique.....	34
Tableau I-11: Rendement quantique de formation de radicaux hydroxyles par différentes espèces de Fe (III).....	37
Tableau I-12: Photolyse directe de complexes de Fe(III) incluant les acides aliphatiques.....	40
Tableau I-13: Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques]	41
Tableau I-14: Stabilité thermique et photochimique des complexes Fe(III)-SAD en solutions aqueuses: pourcentage de décomposition à l'obscurité et rendements quantiques issu de la photolyse sous différentes conditions d'irradiation	43
Tableau I-15: Toxicité de CBZ pour certaines espèces.....	45
Tableau I-16: Résumé les études d'élimination de CBZ.....	47
Tableau III-1: Propriétés physicochimiques des acides carboxyliques.....	75
Tableau III-2: Disparition des acides carboxyliques lors d'une irradiation à 365 nm et formation de H ₂ O ₂	80
Tableau III-3: Disparition des acides et formation de H ₂ O ₂ lors de leur photolyse en fonction du pH lors l'irradiation à 365 nm.....	81

Tableau III-4: Disparition des acides et formation de H ₂ O ₂ en fonction de différentes concentrations d'acides pendant leur photolyse sous irradiation à 365 nm.	84
Tableau III-5: Formation de H ₂ O ₂ pendant la photolyse de l'acide à différentes sources de lumière.	85
Tableau IV-1: Longueurs d'onde d'absorption maximale et coefficients d'absorption molaire du complexe Fe ^{III} -SA et l'acide SA.	94
Tableau IV-2: Stœchiométrie et constante de stabilité du complexe Fe ^{III} -SA.....	95
Tableau IV-3: Pourcentage de disparition du complexe Fe ^{III} -SA, formation de Fe (II) et constante de vitesse apparente pour la photolyse du système acide Fe ^{III} -SA sous irradiation à 365 nm en fonction du pH.	101
Tableau IV-4: Pourcentage de disparition du complexe Fe ^{III} -SA et de la formation de Fe (II) lors de l'irradiation à 365 nm en fonction de la concentration initiale du complexe, pH libre 3,0.	102
Tableau IV-5: Pourcentage de disparition du complexe Fe ^{III} -SA et formation de Fe(II) en fonction des différentes sources d'irradiation.	103
Tableau V-1: Taux d'élimination de CBZ et concentration du Fe(II) au palier en fonction du pH.....	115
Tableau V-2: Vitesses initiales déduites de la cinétique de la figure V.11.....	119
Tableau V-3: Pourcentage de dégradation du PP par le complexe Fe ^{III} -SA sous irradiation à 365 nm, la constante de vitesse apparente.	120
Tableau V-4: Constantes cinétiques apparentes et temps de demi-vie pour différentes valeurs du pH.....	125
Tableau V-5: Constantes de vitesse de disparition du CBZ et temps de demi-vie dans le système Fe ^{III} -SA /CBZ/H ₂ O ₂ pour différentes concentrations de H ₂ O ₂	126
Tableau V-6: Constantes de vitesse de disparition du CBZ et temps de demi-vie dans le système Fe ^{III} - SA/CBZ/H ₂ O ₂ pour différents réacteurs.	129
Tableau V-7: Espèces oxydantes intermédiaires générées par différentes méthodes d'activation.	134
Tableau V-8:Constantes cinétiques apparentes de la disparition de CBZ pour différents concentrations de PMS.	140
Tableau VI-1: Constantes de stabilité pour la formation de complexes métalliques avec l'acide salicylique.	152

Sommaire

Dédicaces.....	
Remerciements.....	
Liste des abréviations.....	
Liste de figures.....	
Liste de Schémas.....	
Liste de tableaux	
Sommaire.....	
Introduction Générale	
Chapitre I: Recherche bibliographique.....	5
I.1 Notion sur les acides carboxyliques.....	5
I.1.1 Définition et classification.....	5
I.1.2 Présence des acides dans l'environnement.....	7
I.1.3 Utilisation des acides carboxyliques.....	9
I.1.4 Toxicité des acides carboxyliques	11
I.1.5 Moyen de détection des acides	12
I.1.6 Propriétés spectrales des acides carboxyliques	12
I.1.7 Comportement des acides carboxyliques sous irradiation lumineuse	13
I.1.7.1 Photolyse des acides carboxyliques aliphatiques.....	14
I.1.7.2 Photolyse des acides carboxyliques aromatiques	19
I.1.8 Dégradation des polluants organiques induite par les acides carboxyliques.....	23
I.2 Notions sur les complexes de Fe(III).....	25
I.2.1 Fer dans l'environnement aquatique.....	25
I.2.2 Les complexes de Fe(III) en milieu aqueux	26
I.2.2.1 Complexes aqueux de Fe(III).....	26
I.2.2.2 Complexes organiques de Fe(III).....	26
I.2.3 Spéciation des complexe de Fe(III)	27

I.2.4	Réactions de complexation avec les ligands aromatiques	28
I.2.5	Photochimie des complexes de Fer(III).....	35
I.2.5.1	Mécanismes de photoréduction Fe(III).....	35
I.2.5.2	Photochimie des complexes aqueux de Fe(III).....	35
I.2.5.3	Photochimie des complexes organique de Fe(III)	37
I.2.6	Dégradation des Polluants par photoinduction des complexes organiques de Fe(III)	44
I.3	Généralité sur le produit pharmaceutique étudié (CBZ).....	45
I.3.1	Toxicité.....	45
I.3.2	Métabolite.....	46
I.3.3	Elimination de CBZ par différents procédés	46
I.4	Références.....	49
Chapitre II: Techniques Expérimentales		61
II.1	Réactifs et solvants	61
II.2	Préparation des solutions	62
II.3	Solutions pour les dosages	63
II.3.1	Dosage du peroxyde d'hydrogène	63
II.3.2	Dosage du Fe (II)	63
II.3.3	Dosage des radicaux HO*.....	63
II.4	Dispositifs d'irradiation	63
II.4.1	Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm (R1)	63
II.4.2	Irradiation en lumière Polychromatique à 365 nm (R2)	64
II.4.3	Irradiation à 254 nm.....	65
II.4.4	Irradiations solaires.....	66
II.4.5	SUNTEST	66
II.5	Méthodes de dosage chimique :.....	67
II.5.1	Dosage du peroxyde d'hydrogène	67

II.5.2	Dosage des radicaux hydroxyles (HO [•])	68
II.5.3	Dosage de Fe(II)	69
II.6	Méthodes d'analyse spectroscopiques.....	70
II.6.1	Spectroscopie d'absorption UV-Visible	70
II.6.2	Chromatographie liquide à haute performance CLHP.....	71
II.6.3	Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie de masse (HPLC-MS)	72
II.7	Démarche expérimentale	72
II.8	Références.....	74
Chapitre III: Comportement des acides carboxylique sous irradiation lumineuse.....		75
III.1	Propriétés des acides carboxyliques.....	75
III.2	Stabilité des acides.....	76
III.3	Photolyse des acides carboxyliques	76
III.3.1	Etude de la photolyse des acides carboxyliques sous irradiation à 365 nm.....	77
III.3.2	Etude paramétrique	80
III.3.2.1	Influence du pH initial.....	81
III.3.2.2	Influence de la concentration initiale des acides.....	84
III.3.2.3	Influence de la source d'irradiation	84
III.4	Quantification des radicaux hydroxyles.....	85
III.5	Implication des acides organique dans la Phototransformation du CBZ.....	86
III.6	Minéralisation de CBZ/OX/UVA	88
III.7	Importance environnementale.....	88
III.8	Conclusion	90
III.9	Références.....	91
Chapitre IV: Caractérisation du complexe Fe^{III}-SA.....		92
IV.1	Caractérisation du complexe Fe ^{III} -SA par spectrophotométrie UV-visible	92
IV.2	Caractérisation du complexe par Chromatographie liquide.....	97

IV.3	Stabilité du complexe Fe ^{III} -SA en solution aqueuse	97
IV.4	Propriété photochimique du complexe Fe ^{III} -SA.....	98
IV.4.1	Photolyse à 365 nm monochromatique.....	98
IV.4.1.1	Etude paramétrique	100
IV.4.1.2	Etude mécanistique	105
IV.5	Conclusion	107
IV.6	Références.....	108
Chapitre V: Etude Photochimique Du Système Fe^{III}-SA/ CBZ.....		110
V.1	Etude du système simple Fe ^{III} -SA / CBZ.....	110
V.1.1	Étude du mélange Fe ^{III} -SA / CBZ sous irradiation à 365 nm	110
V.1.2	Optimisation de la photodégradation de la CBZ.....	114
V.1.2.1	Influence du pH initial	114
V.1.2.2	Influence de ratio molaire du complexe.....	115
V.1.2.3	Influence de la nature du réacteur	116
V.1.2.4	Influence de la concentration initiale du CBZ.....	118
V.1.3	Étude de minéralisation.....	119
V.1.4	Influence de la structure du produit pharmaceutique.....	119
V.1.5	Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation.....	120
V.2	Etude du système combiné Fe ^{III} -SA/CBZ/H ₂ O ₂	123
V.2.1	En absence de lumière	123
V.2.1.1	Influence du pH.....	125
V.2.1.2	Optimisation de la concentration de H ₂ O ₂	126
V.2.1.3	Implication des radicaux HO [•] dans la photodégradation du CBZ.....	127
V.2.2	En présence de lumière	127
V.2.2.1	Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène	128
V.2.2.2	Influence de la nature de réacteur	129
V.3	Etude du système combiné Fe ^{III} -SA /CBZ/PMS.....	129

V.3.1	En absence de lumière	134
V.3.1.1	Influence du pH.....	137
V.3.1.2	Influence de la concentration de PMS	139
V.3.1.3	Implication des radicaux hydroxyles	140
V.3.2	En présence de la lumière	141
V.3.2.1	Influence de la concentration de PMS	142
V.4	Conclusion	143
V.5	Références.....	144
Chapitre VI: Importance environnementale.....		147
VI.1	Etude du mélange Fe ^{III} -SA/CBZ sous irradiation solaire.....	147
VI.1.1	Photolyse du complexe Fe ^{III} -SA en solution aqueuse.....	147
VI.1.2	Photodégradation de CBZ induite par le complexe Fe ^{III} -SA sous irradiation naturelle	149
VI.2	Influence des ions métalliques	151
VI.2.1	Système simple (Fe ^{III} -SA/CBZ)	151
VI.2.2	Système combiné (Fe ^{III} -SA /CBZ/H ₂ O ₂)	152
VI.2.3	Système combiné (Fe ^{III} -SA /CBZ/PMS).....	152
VI.3	Conclusion	155
VI.4	Références.....	156
Conclusion générale.....		157
ANNEXE.....		160
Production scientifique.....		
Résumé.....		

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

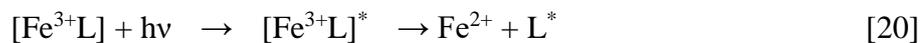
De nos jours, le développement rapide de la société a causé de graves problèmes environnementaux, parmi lesquels la contamination de l'eau par divers polluants organiques tels que les pesticides, les herbicides, les colorants, et les produits pharmaceutiques toxiques qui sont hautement résistants à la biodégradation et à la décomposition chimique. Le traitement biologique traditionnel quant à lui n'est pas une solution complète pour ces polluants.

Les procédés d'oxydation avancée (POAs) représentent une technologie efficace pour le traitement de l'eau et des eaux usées qui utilisent la génération in situ de radicaux oxydants pouvant dégrader les polluants réfractaires. Les POAs reposent sur l'attaque non sélective de radicaux hydroxyle (HO^\bullet) largement acceptés en raison de leur potentiel de rédox élevé (2,8 V). En effet ce dernier est nettement supérieur à celui du chlore, du sulfate, du persulfate, du permanganate, de l'ozone, du peroxyde et de la plupart des composés organiques. [1,2]. Les POAs comprennent une série de méthodes, notamment l'ozonation, la photocatalyse, l'oxydation électrochimique, les procédés Fenton et like-Fenton. Les plus couramment étudiées à ces dernières années incluent l'ozone [3–5], UV/ H_2O_2 [6,7], photocatalyse au TiO_2 [8,9], Fenton [10], Photo Fenton [11,12], Ultrasons [13], cavitation hydrodynamique [14], complexes métalliques [15,16] et processus persulfate/ peroxymonopersulfate [17–19].

Les acides carboxyliques, comme le citrique, l'acétique ou le malique, sont des espèces chimiques ubiquitaires dans l'environnement. Ils ont été trouvés dans l'eau de pluie dans la neige sur les particules aérosols et dans la phase gazeuse. Sous irradiation lumineuse, la photolyse des acides polycarboxyliques conduit à la formation d'espèces oxydantes ayant une incidence sur l'environnement immédiat. La littérature indique que la photolyse des acides polycarboxyliques en présence d'oxygène dissous, pourrait représenter une importante source de H_2O_2 .

Parmi les POAs, la photolyse de complexes organiques de Fe(III) est une nouvelle technique prometteuse pour l'élimination des polluants. Les polycarboxylates peuvent former des complexes forts avec Fe^{3+} et améliorer la dissolution du fer dans les eaux naturelles par des processus photochimiques. En présence d'une irradiation lumineuse, le complexe Fe(III) -carboxylate par les réactions de transfert de charge ligand-métal pourrait produire du Fe(II) et des radicaux libres de ligand, tous ces complexes agissent comme le processus de Fenton en produisant des radicaux hydroxyle (HO^\bullet).

Comme indiqué dans la réaction suivante, de tels composés (L) devraient être capables de former des complexes avec Fe(III), qui (i) absorbent de manière significative la lumière UV-vis et (ii) subissent des réductions photochimiques conduisant à des ions Fe(II).



Plusieurs auteurs ont rapporté que la présence d'acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide oxalique, citrique, malique, malonique, glutamique, lactique, NTA, EDTA avec du Fe (III) et des radiations UVA améliore les taux d'élimination des polluants organiques dans l'eau [21–24,16]. La photoréactivité des complexes Fe(III) avec le carboxylate aliphatique et les ligands polycarboxylates est bien connue et conduit généralement à décarboxylation du ligand organique. Néanmoins, à notre connaissance, des études sur le comportement mécanistique de ligands carboxyliques aromatiques dans la photolyse de leurs complexes ferriques n'ont pas été signalés.

L'objectif de ce travail est de mettre en exergue la capacité des acides carboxyliques (oxalique, malique, iminodiacétique, benzoïque et salicylique) et le complexe organique de Fe(III)-salicylate à photoinduire la dégradation de la Carbamazépine en présence de la lumière.

Le travail effectué dans ce cadre est présenté en six chapitres. Le premier chapitre présentera une synthèse bibliographique sur les acides carboxyliques, leur photochimie ainsi que les études menées sur la dégradation des produits pharmaceutiques suivi par des généralités sur les complexes de Fe(III), ainsi que leurs comportements photochimiques en solution. La dernière partie de ce chapitre traite une classe de polluants organiques, dans le cas présent la carbamazépine, sa présence dans l'environnement, sa toxicité, suivi par une synthèse sur les travaux réalisés sur l'élimination de carbamazépine par les POAs.

Le deuxième chapitre sera consacré aux réactifs et solvants, dispositifs d'irradiation et méthodes d'analyse utilisée au cours de ce travail.

Le troisième chapitre sera consacré à la caractérisation des acides carboxyliques (oxalique, malique, iminodiacétique, benzoïque et salicylique) par les méthodes spectrophotométries et leurs comportements photochimiques sous différentes sources lumineuses. Pour confirmer l'efficacité photocatalytique de ces acides pour dégrader le polluant choisi (Carbamazépine noté CBZ), le dosage des radicaux hydroxyle a été accompli.

Le quatrième chapitre portera sur la caractérisation de complexe organique de fer(III) en solution aqueuse ainsi que sa photolyse dans différentes conditions expérimentales.

Le cinquième chapitre présentera une étude détaillée de la dégradation de carbamazépine dans les mélanges Fe(III)-SA/CBZ et Fe(III)-SA/ CBZ / H₂O₂ ou PMS en absence et en

présence de lumière. Les paramètres influençant la vitesse du processus photocatalytique comme (pH, concentration de CBZ, rapport molaire du complexe et nature du réacteur...) seront pris en compte. Ainsi un mécanisme réactionnel de la dégradation de CBZ est proposé en présence du complexe Fe(III)-Salicylate. Le suivi de la réaction photochimique induite par le complexe organique de Fe (III), en présence de pièges à radicaux HO^{*} (*tert*-butanol) est nécessaire pour confirmer les principaux acteurs de la dégradation de CBZ.

Dans le dernier chapitre, nous avons fait une approche environnementale du devenir de CBZ en solution aqueuse en vérifiant la faisabilité de ce système sous irradiation solaire. Outre cela, des éléments présents naturellement dans le milieu aquatique (ions métalliques) ont été examinés.

Enfin, le manuscrit sera clôturé par une conclusion générale qui englobera l'ensemble des résultats auxquels nous avons abouti ainsi que les perspectives permettant l'amélioration éventuelle des différents systèmes développés.

Références

- [1] A. Asghar, A. A. A. Raman, et W. M. A. W. Daud, « Advanced oxidation processes for in-situ production of hydrogen peroxide/hydroxyl radical for textile wastewater treatment: a review », *J. Clean. Prod.*, vol. 87, p. 826-838, 2015.
- [2] A. P. Bhat et P. R. Gogate, « Degradation of nitrogen-containing hazardous compounds using advanced oxidation processes: A review on aliphatic and aromatic amines, dyes, and pesticides », *J. Hazard. Mater.*, p. 123657, 2020.
- [3] N. Jaafarzadeh, F. Ghanbari, et M. Ahmadi, « Efficient degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by peroxydisulfate/magnetic copper ferrite nanoparticles/ozone: a novel combination of advanced oxidation processes », *Chem. Eng. J.*, vol. 320, p. 436-447, 2017.
- [4] M. Tichonovas, E. Krugly, D. Jankunaite, V. Racys, et D. Martuzevicius, « Ozone-UV-catalysis based advanced oxidation process for wastewater treatment », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 24, no 21, p. 17584-17597, 2017.
- [5] C. Wei, F. Zhang, Y. Hu, C. Feng, et H. Wu, « Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application », *Rev. Chem. Eng.*, vol. 33, no 1, p. 49-89, 2017.
- [6] Y. Huang et al., « Degradation of contaminants of emerging concern by UV/H₂O₂ for water reuse: Kinetics, mechanisms, and cytotoxicity analysis », *Water Res.*, vol. 174, p. 115587, 2020.
- [7] Y.-M. Lee, G. Lee, et K.-D. Zoh, « Benzophenone-3 degradation via UV/H₂O₂ and UV/persulfate reactions », *J. Hazard. Mater.*, vol. 403, p. 123591, 2021.
- [8] C. H. Nguyen, C.-C. Fu, et R.-S. Juang, « Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways », *J. Clean. Prod.*, vol. 202, p. 413-427, 2018.
- [9] X. He et al., « Photocatalytic degradation of microcystin-LR by modified TiO₂ photocatalysis: A review », *Sci. Total Environ.*, p. 140694, 2020.
- [10] Q. Sun, Y. Hong, Q. Liu, et L. Dong, « Synergistic operation of photocatalytic degradation and Fenton process by magnetic Fe₃O₄ loaded TiO₂ », *Appl. Surf. Sci.*, vol. 430, p. 399-406, 2018.
- [11] C. Annabi et al., « Enoxacin degradation by photo-Fenton process combined with a biological treatment: optimization and improvement of by-products biodegradability », *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 16, no 2, p. 655-666, 2019.
- [12] Y. Li et al., « H₂O₂-free photo-Fenton degradation of organic pollutants on thermally exfoliated g-C₃N₄ », *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 586, p. 124190, 2020.
- [13] G. B. Daware et P. R. Gogate, « Sonochemical degradation of 3-methylpyridine (3MP) intensified using combination with various oxidants », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 67, p. 105120, 2020.
- [14] V. V. Patil, P. R. Gogate, A. P. Bhat, et P. K. Ghosh, « Treatment of laundry wastewater containing residual surfactants using combined approaches based on ozone, catalyst and cavitation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 239, p. 116594, 2020.
- [15] W. Dong, Y. Jin, K. Zhou, S.-P. Sun, Y. Li, et X. D. Chen, « Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by Fe^{III}-NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process », *Sci. Total Environ.*, vol. 688, p. 513-520, oct. 2019.
- [16] M. E. Benssassi et al., « Removal of paracetamol in the presence of iron (III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation », *Sep. Purif. Technol.*, p. 118195, 2020.
- [17] S. Tang et al., « MnFe₂O₄ nanoparticles promoted electrochemical oxidation coupling with persulfate activation for tetracycline degradation », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 255, p. 117690, 2021.
- [18] B. Wang, T. Fu, B. An, et Y. Liu, « UV light-assisted persulfate activation by Cu₀-Cu₂O for the degradation of sulfamerazine », *Sep. Purif. Technol.*, vol. 251, p. 117321, 2020.
- [19] J. Guo et Y. Zhou, « Transformation of heavy metals and dewaterability of waste activated sludge during the conditioning by Fe²⁺-activated peroxydisulfate oxidation combined with rice straw biochar as skeleton builder », *Chemosphere*, vol. 238, p. 124628, 2020.
- [20] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, p. 358-371, 2017.
- [21] N. Seraghi, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [22] I. Ghoul et al., « Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, p. 147-155, 2019.
- [23] 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.
- [24] M. E. Benssassi, L. Mameri, T. Sehili, et M. Canle, « First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, p. 113132, 2021.

Chapitre I :

RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I: Recherche bibliographique

I.1 Notion sur les acides carboxyliques

I.1.1 Définition et classification

Les acides carboxyliques sont des composés organiques qui contiennent un groupe fonctionnel carboxyle (COOH). Ce sont des liquides ou des solides fortement associés par une liaison hydrogène. Ils sont généralement préparés par la réaction d'un réactif de Grignard avec le dioxyde de carbone, par l'oxydation d'un alcool primaire ou par l'hydrolyse d'un nitrile [1]. Ils subissent des réactions qui entraînent la rupture de l'un ou l'autre des groupes suivants C-O ou de la liaison O-H du groupe fonctionnel. Les acides carboxyliques réagissent avec les bases pour former des sels, par exemple l'acide benzoïque réagit avec l'hydroxyde de sodium pour former du benzoate de sodium.

Les acides carboxyliques sont solubles dans les solvants polaires, notamment dans l'eau. Ils ont par conséquent, comme les alcools, des températures de fusion et de vaporisation élevées [2]. La réaction en solution aqueuse a lieu selon l'équation suivante :



Dans cette équation, HA représente l'acide non dissocié, H_3O^+ l'ion hydronium formé lorsqu'un proton se combine avec une molécule d'eau, et A^- la base conjuguée de HA. La force d'un acide de Bronsted-Lowry dépend de la facilité avec laquelle il libère un ou plusieurs protons.

La tendance d'un acide ou d'un groupe acide à se dissocier est définie par sa constante d'ionisation, également appelée K_a . La constante d'ionisation, donnée à une température donnée, s'exprime comme suit :

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (\text{I.2})$$

Cette équation peut s'écrire sous la forme

$$\text{p}K_a = \text{pH} + \log \left(\frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \right) \quad (\text{I.3})$$

Plus la valeur $\text{p}K_a$ est élevée, plus la substance est faible en tant qu'acide ou, inversement, plus sa base conjuguée est forte. Le **tableau I.1** regroupe quelques valeurs de $\text{p}K_a$ de différentes sortes d'acides carboxyliques.

Tableau I-1: Valeurs de pK_a pour les acides organiques [3].

Classe des composés	Gamme de pK_a
Acides monocarboxyliques	3-5
Acides dicarboxyliques aliphatiques	1-4,5 (1 ^{ère} dissociation)
Acides dicarboxyliques aliphatiques	5-7 (2 ^{ème} dissociation)
Acides α -amino	2-3 (COOH)
Acides α -amino	9-11,5 (NH_3^+)

Ces composés sont généralement classés en plusieurs types d'acides carboxyliques : carboxyliques pures et carboxyliques comportant un hétéroatome.

➤ **Acides Carboxyliques pures :**

Les acides carboxyliques purs comprennent :

1. Les acides carboxyliques aliphatiques : sont également divisés en différentes classes : à savoir les monoacides, les diacides et les polycarboxyliques.
2. Les acides Carboxyliques aromatiques.

➤ **Acides Carboxyliques comportant hétéroatome :**

Les acides aminés peuvent être définis comme des molécules d'acides organiques qui portent également au moins un groupe amino [2].

Le **tableau I.2** regroupe les différentes catégories d'acides carboxyliques.

Tableau I-2: Différentes catégories d'acides carboxyliques.

Acides aliphatiques			Acide comportent Hétéroatome		Acide aromatique
Monoacide	Diacide	Poly-carboxylique	Comportant un Azote	Comportant un Phosphore	
glycolique	Oxalique	Citrique	Ethylène diamine tétraacétique(EDTA)	Ethylène diamine tétraméthylène phosphonique (EDTMP)	Salicylique
Lactique	Malique	Saccharique	Nitrilotriacétique(NTA)		Phtalique
Pyruvique	malonique		Ethylène diamine-N,N'-disuccinatique (EDDS)		Benzoïque
Glyoxalique	Tartrique		Iminodiacétique (IDA)		

I.1.2 Présence des acides dans l'environnement

Les acides carboxyliques ont reçu une attention considérable en tant que l'un des composés organiques généralement présent sous forme dissoute dans l'environnement naturel [4,5]. Ils sont également considérés comme l'une des classes dominantes de composés organiques trouvés dans l'atmosphère dans une variété de phases [6]. Les acides les plus abondants appartiennent aux groupes monocarboxyliques, dicarboxyliques et céto carboxyliques [7].

Ils sont impliqués dans de nombreux processus du sol incluant la mobilisation et l'absorption de nutriments par les plantes et les microorganismes, la détoxification des métaux par les plantes ou la dissolution des minéraux du sol. Ils se trouvent donc en quantités relativement élevées dans tous les compartiments environnementaux (atmosphère, milieu aquatique et sol) [8–10]. Les acides organiques dans le sol sont liés au cycle du carbone et représentent une composante importante de la matière organique du sol [11]. Les composants de l'acide organique dans les systèmes écologiques du sol sont classés de manière pratique dans les groupes en fonction de leur poids moléculaire : (i) les acides organiques de faible poids moléculaire et (ii) les acides organiques de poids moléculaire élevé, qui sont principalement des substances humiques [12–14]. Les acides ω -dicarboxyliques présents dans l'atmosphère proviennent principalement de processus non biologiques, notamment la combustion incomplète [15], l'ozonolyse et la photo-oxydation d'oléfines cycliques et d'autres composés organiques en phase gazeuse et particulaire [16,17]. Ceci indique que les acides dicarboxyliques de faible poids moléculaire sont une classe importante de composés organiques dans les pluies. Tous les échantillons ont montré que le plus petit diacide (l'acide oxalique) qui comprenait 50% des diacides totaux était le plus abondant, suivi par l'acide malonique (C_3) ou l'acide succinique (C_4) [18,19].

Les acides 2-oxocarboxyliques les plus abondants dans l'atmosphère, et donc les plus susceptibles d'avoir un impact significatif sur la chimie de l'atmosphère, sont l'acide glyoxylique (GA, molécule à deux carbones) et l'acide pyruvique (PA, molécule à trois carbones) [20].

Des mesures des concentrations d'acide carboxylique dans les eaux des nuages ont été réalisées dans plusieurs études [21–23]. Ils représentent jusqu'à 10% du carbone organique dissous (COD) dans les nuages [24] et peuvent contribuer de manière significative jusqu'à 64 % à l'acidité des précipitations atmosphériques [25]. Les acides oxaliques et glyoxalique

semblent avoir une source chimique libre dans l'air troposphérique. Les acides formique et acétique sont les acides carboxyliques les plus abondants dans la troposphère [26,27].

Les acides organiques jouent un rôle crucial dans la chimie de la troposphère. Ils influencent l'acidité des aérosols et des gouttelettes de nuages et participent à la formation d'aérosols organiques secondaires, ce qui a un impact sur la qualité de l'air et le climat [28]. D'autre part, un grand nombre d'acides organiques sont présents dans les parties charnues de toutes les plantes, les fruits et légumes [29–35]. Mais le contenu de ceux-ci peuvent varier considérablement entre les fruits de différentes espèces et leurs cultivars. La présence d'acides organiques dans les parties charnues des fruits affecte à la fois leur palatabilité et leur utilisation dans les produits fruitiers. Les acides organiques tel que le malique, citrique, isocitrique, galacturonique, quinique, oxalique et tartrique sont très abondants dans certains fruits et les acides phénoliques et l'acide ascorbique sont omniprésents dans les fruits. La teneur en acides organiques des fruits contribue à la fois à leur goût et à leur saveur [36, p. 20,37,38], notamment dans les agrumes comme acide citrique présent dans le citron et la lime avec 8 % de la masse sèche de ces fruits, soit environ $47 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans leur jus [39]. Les voies utilisées pour la synthèse des principaux groupes d'acides organiques présents dans les fruits peuvent être décrits comme le montre la **figure I.1**.

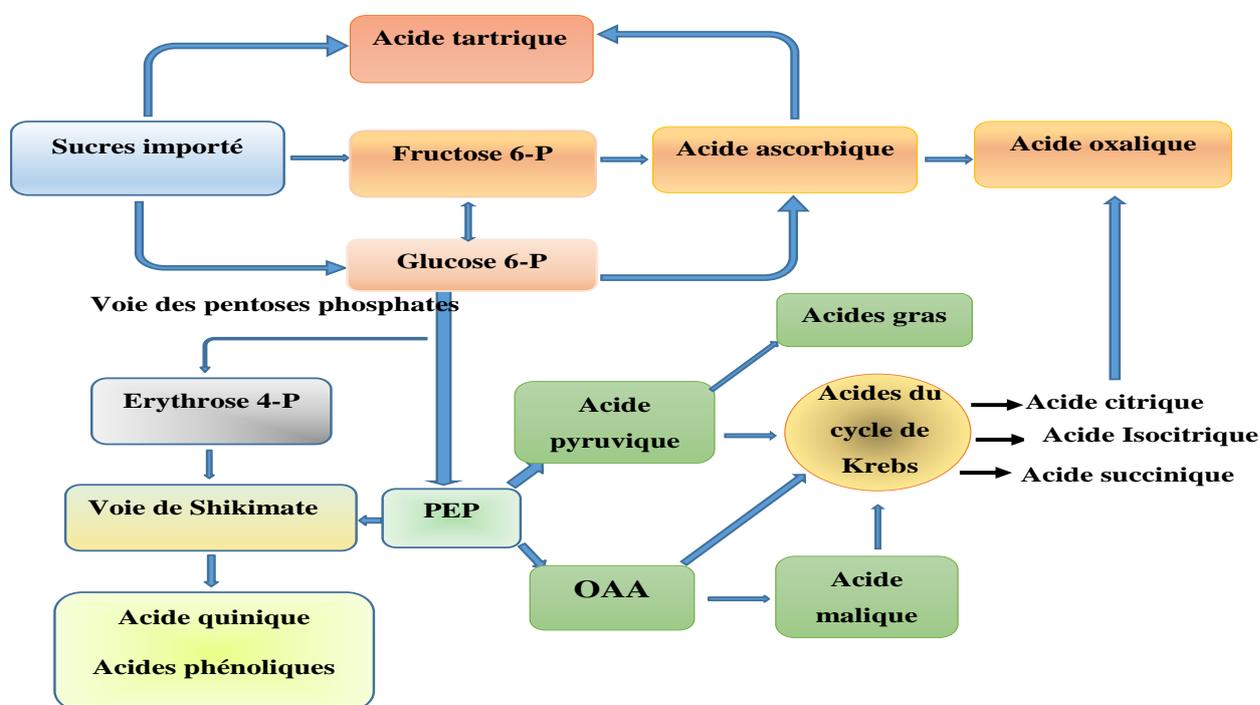


Figure I-1. Schéma simplifié montrant les voies utilisées pour la synthèse des principaux groupes d'acides organiques présents dans les fruits. OAA = Oxaloacétate; PEP = Phosphoenolpyruvate.

Les acides dicarboxyliques hydrosolubles peuvent également être produits à partir de l'oxydation photochimique et en phase aqueuse d'acides gras insaturés biogéniques et de composés organiques volatils (COV) tels que l'isoprène émis par la surface de l'océan. [40, 41].

I.1.3 Utilisation des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont également très utilisés comme acidifiant alimentaires dans la fabrication de boissons, de jus de fruits et de légumes. Les principaux acides utilisés pour rehausser les arômes des boissons sont les acides citrique, tartrique, fumarique et phosphorique. L'acide citrique est l'acide le plus utilisé, tandis que les acides malique et tartrique sont des composés naturels importants des fruits qui sont utilisés avec l'acide fumarique dans les boissons aromatisées aux fruits [42].

En outre, l'acide benzoïque est largement utilisé comme conservateur dans les boissons et jus de fruits, car le pH conféré par les acides naturels et ajoutés n'est pas suffisant pour garantir la stabilité microbienne à long terme. L'acide benzoïque est largement présent dans les plantes et les animaux et est utilisé dans les miticides, comme produit de contraste en urologie, pour l'examen cholécystrographique et dans la fabrication de produits pharmaceutiques. L'acide benzoïque et ses sels sont des conservateurs alimentaires autorisés dans de nombreux types d'aliments [43,44]. L'acide benzoïque inhibe le développement bactérien. Bien que ces conservateurs empêchent ou retardent les pertes nutritionnelles dues à des modifications microbiologiques, enzymatiques ou chimiques des aliments, ils sont nocifs à des niveaux autorisés. Les dérivés de l'acide benzoïque sont utilisés en médecine comme médicament protecteur contre les rayons UV dans le diagnostic des troubles gastro-intestinaux et comme médicament thérapeutique dans les troubles cutanés fibrotiques [45].

L'acide tartrique et l'acide malique, qui ont une action similaire, sont couramment utilisés dans les préparations pharmaceutiques salines effervescentes pour le nettoyage des plaies et des ulcères, etc. Ils sont également des additifs alimentaires autorisés [46]. Comme l'acide citrique est utilisé pour complexer les métaux dans les formulations des détergents. En effet, plusieurs auteurs ont montré que le citrate peut séquestrer les ions métalliques pour former des complexes hydrosolubles [47]. L'acide oxalique a été utilisé dans le nettoyage des mélanges pour les chaudières et les centrales nucléaires [48].

Par ailleurs, plusieurs auteurs ont montré la présence de ces acides amino(poly) carboxyliques comme l'acide éthylènediaminotétraacétique (EDTA), l'acide nitrilotriacétique (NTA) et l'acide iminodiacétique (IDA) dans les effluents domestiques ou industriels tels que la finition des métaux, l'industrie des détergents, la photographie, métallurgie, l'industrie

pharmaceutique, l'industrie du textile, peuvent solubiliser ou inactiver divers ions métalliques par la formation de complexes [49]. L'acide éthylènediamine-tétraacétique (EDTA) est largement utilisé comme agent chélateur dans de nombreux produits commerciaux, tels que les shampooings, en raison de sa capacité à former des complexes stables et solubles avec des ions métalliques [50,51].

Les ligands de faible poids moléculaire ont été appliqués dans divers domaines industriels, scientifiques et d'assainissement. Par exemple, l'acide oxalique et l'acide citrique sont souvent utilisés pour décontaminer les solutions enrichies en chrome des centrales nucléaires [52]. En outre, le citrate est un chélateur efficace de métaux pour l'assainissement des sols pollués par l'uranium, des surfaces en acier et des déchets contenant du fer [53]. Comme l'acide formique, l'acide oxalique et l'acide citrique sont naturellement présents dans le sol et les sédiments, l'influence de ces acides organiques sur l'assainissement des nitrates par le fer zéro valent a été étudiée [54]. L'acide oxalique a été utilisé largement dans les détergents, les textiles, les produits pharmaceutiques, la métallurgie, les mélanges de nettoyage et des chaudières et des centrales nucléaires, etc [48].

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est principalement utilisé en agriculture, en foresterie et pour l'entretien des pelouses. Plus de 60 % de l'utilisation totale du 2,4-D aux États-Unis est destinée au désherbage des champs de maïs et de petites céréales [55]. L'acide oxamique est également très résistant à l'oxydation chimique et aux processus conventionnels, et n'est généré que comme produit d'oxydation de composés organiques contenant des groupes fonctionnels azotés ou des composés azotés aromatiques comme les colorants azoïques et les pesticides [56].

Un polluant émergent commun est l'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque, SA) largement utilisé dans le monde entier dans de nombreuses formulations cosmétiques, dermatologiques, alimentaires et pharmaceutiques [57]. L'acide salicylique est le principal biométabolite de l'aspirine, De plus, les individus végétariens présentent des concentrations plasmatiques de SA similaires à celles des patients consommant de faibles doses quotidiennes d'aspirine [58]. L'expression des facteurs de virulence et des gènes régulateurs est modifiée par les SA chez plusieurs espèces bactériennes [59].

Depuis qu'il a été breveté en 1943, l'acide p-aminobenzoïque (PABA) a été l'un des premiers ingrédients actifs à être utilisé dans les produits solaires et le plus largement utilisé dans les produits de protection solaire à des concentrations jusqu'à 5 % [60]. Le PABA est classé comme une vitamine et appartient au complexe B d'après ses propriétés [61].

I.1.4 Toxicité des acides carboxyliques

Les acides carboxyliques sont également des polluants très importants en raison de leur toxicité et de leur biodégradabilité relativement faible [49,62,63]. Ces substances atteignent le milieu aquatique à des concentrations considérables (de l'ordre du $\mu\text{g/L}$) et ont également été détectées dans l'eau potable [49]. Ils peuvent provoquer une toxicité aiguë pour la vie des organismes dans les plans d'eau et peuvent également affecter la santé humaine [64]. Selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS), la capacité d'absorption maximale tolérable de l'acide benzoïque (BA) pour un être humain ne devrait pas dépasser 5 mg/kg de poids corporel par jour [65,66]. En Europe, la dose journalière admissible de l'acide glutamique est de 0 - 120 mg / kg de poids corporel, alors que cette molécule est considérée comme additif non toxique au Japon [67]. Les valeurs de CL_{50} de EDTA pour la toxicité pour les poissons dépendent fortement de la manière dont l'EDTA est présent. Des valeurs de CL_{50} comprises entre 100 et 450 mg/L sont rapportées pour le sel de sodium EDTA et l'EDTA libre. La toxicité sensiblement plus faible est liée au complexe EDTA-calcium ($CL_{50} = 2000 \text{ mg/L}$), en raison des niveaux inchangés de dureté de l'eau lors de l'ajout de ce composé au système [68]. Jaworska et al. ont mesuré les valeurs CE_{50} pour les poissons et *Daphnia* et en a déduit une faible toxicité du [S,S]-EDDS pour ces organismes ($CE_{50} > 1\ 000 \text{ mg/L}$) [69].

L'EDTA peut également être utilisé pour faciliter l'absorption des nutriments par les plantes, ainsi que dans les processus de phytoextraction. Cela se traduit par l'évacuation de grandes quantités d'EDTA, qui peuvent atteindre l'environnement aquatique et avoir de graves incidences sur l'environnement, non seulement en raison de l'augmentation des concentrations de cette substance récalcitrante et toxique [70], mais aussi en raison d'une mobilisation (dissolution) accrue des métaux des sols et des sédiments. De nombreuses études sur le terrain ont montré que la complexation avec l'EDTA peut mobiliser les ions métalliques contaminants. L'EDTA peut éviter la précipitation des métaux lourds en solution ou, au contraire, provoquer un effet de dissolution des métaux lourds adsorbés dans les sédiments [71]. Il en résulte donc une mobilisation accrue des métaux lourds. L'attention a également été portée au fait que l'EDTA peut solubiliser les métaux radioactifs et augmenter leur mobilité dans l'environnement [72,73].

En raison de son utilisation très répandue, l'acide salicylique a été détecté jusqu'à des teneurs relativement élevées de $50 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ dans les rivières, les eaux usées urbaines et effluents des stations d'épuration de nombreux pays [74–77]. $DL_{50} = 891 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$ par voie orale de l'acide salicylique [78].

L'apport continu de p-aminobenzoïque (PABA) dans l'environnement par le biais des applications de soins personnels a suscité des préoccupations particulières, car des études antérieures ont démontré que le PABA peut augmenter la photosensibilité et entraîner des dommages à l'ADN [79]. La contamination de l'environnement aquatique par le PABA provenant des produits de protection solaire et d'autres produits de soins personnels peut avoir eu lieu [80]. Néanmoins, on dispose actuellement de peu d'informations sur le comportement environnemental et le devenir de ces composés dans les eaux naturelles [81].

Les acides aminopolycarboxyliques sont largement utilisés dans les domaines domestique et industriel pour éliminer les cations métalliques et sont ensuite rejetés dans les eaux usées. Cette famille de composés chimiques constitue une source de pollution dont les effets sur le compartiment aquatique peuvent être très dommageables [82,83].

I.1.5 Moyen de détection des acides

Plusieurs méthodes analytiques efficaces ont été développées pour la quantification des acides carboxyliques dans les milieux aquatiques y incluent la chromatographie en phase gazeuse [84,85], la chimiluminescence [86], la fluorescence [87], la chromatographie ionique [88], la chromatographie liquide à haute performance (CLHP) [46,42,89–92], électrophorèse capillaire [93–95] et la spectroscopie moléculaire [96,50].

L'acide pyruvique a été détecté à l'aide d'un spectromètre de masse quadripolaire à ionisation chimique (CI-QMS) équipé d'une source d'ions à décharge électrique par radiofréquence (RF). Le CI-QMS a détecté l'acide pyruvique sous forme de $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{O}^-$ à un rapport masse/charge (m/z) de 87 [97].

I.1.6 Propriétés spectrales des acides carboxyliques

En s'inspirant de la bibliographie, les spectres d'absorption UV-Visible de quelques acides carboxyliques en fonction du pH ont été présentés sur le **tableau I.3**.

Tableau I-3. Spectres UV-Visible des acides carboxyliques en fonction du pH.

Acides	Spectre	Acides	Spectre
<p>EDDS</p> <p>[EDDS]= 0,3mM</p> <p>[98]</p>		<p>Pyruvique</p> <p>[Pyr]= 0,3 mM</p> <p>[99]</p>	
<p>Citrique</p> <p>[Cit]=0,3 mM</p> <p>[100]</p>		<p>Tartrique (L-Tar, D-Tar)</p> <p>[L-Tar]= 0,3 Mm</p> <p>[D-Tar]= 0,3 mM</p> <p>[99]</p>	
<p>Oxalique</p> <p>[Ox]= 0,3 mM</p> <p>[100]</p>			

A travers de ce tableau on peut déduire que le comportement de ces acides en présence de la lumière dépend de son spectre d'absorption.

I.1.7 Comportement des acides carboxyliques sous irradiation lumineuse

En chimie atmosphérique, les molécules organiques subissent généralement deux types de réactions photochimiques : la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe peut se produire si l'espèce en question peut absorber les photons des longueurs d'onde disponibles dans la lumière solaire. Typiquement, l'importance de la photolyse directe est évaluée en comparant les rendements quantiques (Φ) [101,102].

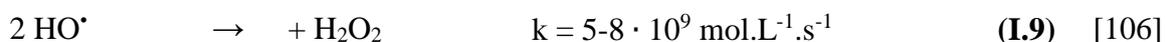
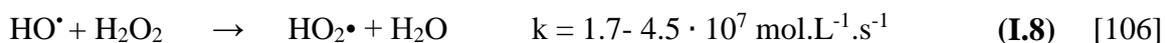
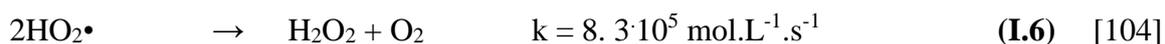
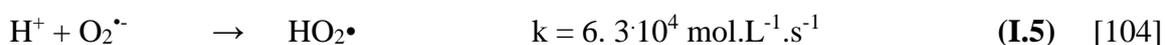
Si la molécule ne peut pas absorber la lumière du soleil, une photooxydation indirecte peut se produire par réaction avec des radicaux hydroxyle (HO^\bullet) générés par voie photochimique, qui est l'oxydant atmosphérique le plus important, tant en phase gazeuse qu'en

phase aqueuse. Pour la plupart des substances organiques, la réaction avec HO• contrôle leur destin primaire en raison de bandes d'absorption inférieures à 290 nm, ou aux faibles coefficients d'absorption molaire qui rendent la réaction par HO• typiquement rapide et l'emporte sur la photolyse directe [103].

Sous irradiation lumineuse, la photolyse des acides polycarboxyliques conduit à la formation d'espèces oxydantes ayant une incidence sur l'environnement immédiat. La littérature indique que la photolyse des acides polycarboxyliques en présence d'oxygène dissous, pourrait représenter une importante source de H₂O₂. Le mécanisme de la photolyse des acides organiques a été illustré selon les séquences suivantes :



R: acide polycarboxylique ou acide amino-polycarboxylique



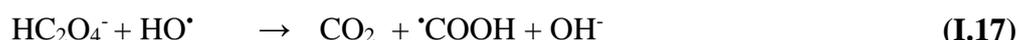
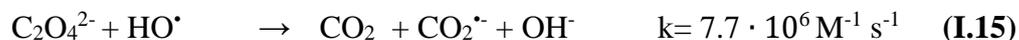
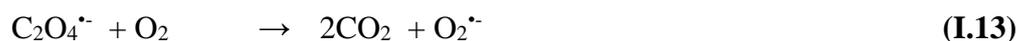
I.1.7.1 Photolyse des acides carboxyliques aliphatiques

➤ Acide oxalique (OX)

La photolyse de l'acide oxalique conduit notamment à la formation in situ du radical hydroxyle (HO•) [107]. En plus, elle offre la possibilité de former un acide à l'état excité qui a subi une autre décomposition avec la formation de O₂^{•-} et HO₂[•] [108]. L'oxalate a été utilisé comme un piègeur du HO• dans les expériences de radiolyse de l'eau et il constitue la base d'un dosimètre chimique très connue en radiochimie [109,110].

Dans des conditions saturées d'air, les radicaux oxalates se combinent avec des molécules d'oxygène pour former des superoxydes (O₂^{•-}) et leurs acides conjugués, les radicaux hydroperoxyde (HO₂[•]) (Eqs I.10-I.19) [111–113,106,107].





Il est bien connu que le potentiel des radicaux HO^{\cdot} ($E^0 = 2,8 \text{ V}$), HO_2^{\cdot} ($E^0 = 1,6 \text{ V}$) et $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ($E^0 = 1.9 \text{ V}$).

De plus, comme l'indique le potentiel du couple redox $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4(\text{aq}) / \text{CO}_2(\text{g})$ (-0.49 V) [114], il est facile à oxyder.

➤ Acide pyruvique (PA)

Andreae et al [115] ont démontré que l'acide pyruvique est un produit qui résulte de l'oxydation photochimique de composés organiques naturels comme l'isoprène et les crésols. On s'attendait à ce qu'elle joue un rôle dans l'acidité des précipitations. Les données disponibles indiquent que l'acide pyruvique a été perdu en phase gazeuse principalement par photolyse. **Mellouki et Mu** (2003) ont mesuré la constante de vitesse de réaction de HO^{\cdot} avec de l'acide pyruvique (PA) ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{OH}$) en phase gazeuse dans la gamme de température 273-371 K en utilisant la technique de fluorescence induite par laser à photolyse pulsée à 355 nm (LPL-LIF). La valeur était $k_P = (1,2 \pm 0,4) \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ à 298K, k_{PA} est le coefficient de vitesse de sa réaction avec les radicaux HO^{\cdot} . Ils ont également détecté le HO^{\cdot} avec un rendement quantique relatif de $5 \pm 3\%$ par photolyse directe de l'acide pyruvique [116]. Ils ont également trouvé des preuves de la production de HO^{\cdot} à partir de la photolyse de l'acide pyruvique en utilisant un ensemble de lampes noires comme source de lumière. Les données obtenues confirment que la photolyse est le principal processus de perte atmosphérique en phase gazeuse de l'acide pyruvique.

La photolyse de l'acide pyruvique a été étudiée par différents groupes en utilisant une variété de conditions et de sources lumineuses. **Yamamoto et Back** (1985) [117] ont utilisé une lampe à arc haute pression Hg-Xe pour étudier la photolyse du PA à 366, 345 et 320 nm

tandis que **Berges et Warneck** (1992) [118] ont utilisé une lampe à arc au xénon centrée à 350 nm. Les deux études ont montré que l'acétaldéhyde et le CO₂ étaient les principaux produits, confirmant ce qui a été rapporté précédemment par **Vesley et Leermakers** (1964) à 366 nm [119]. La **figure I.2** schématise la photolyse de l'acide pyruvique en phase gazeuse et aqueuse.

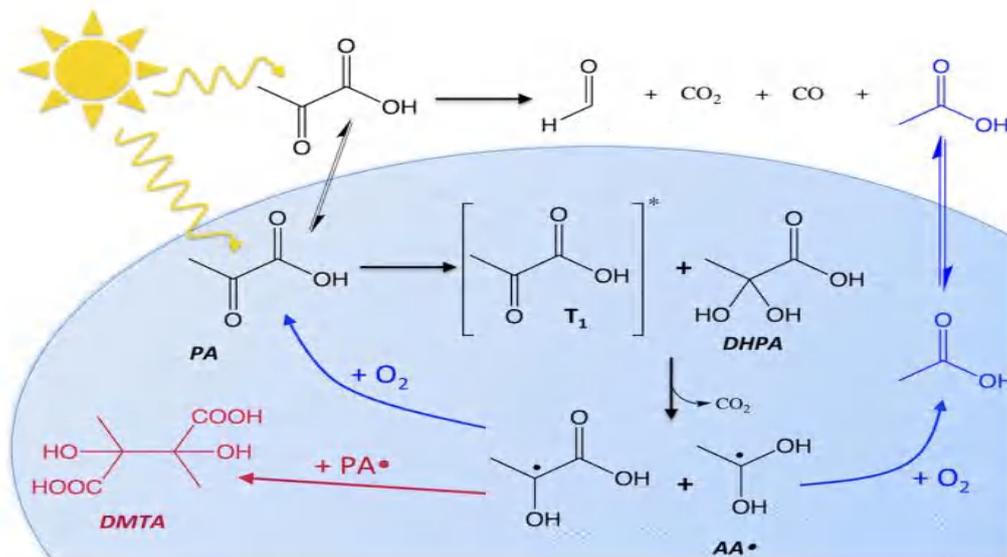
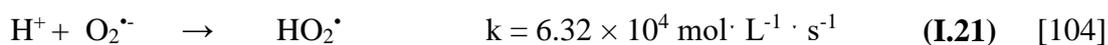


Figure I-2. Résumé des mécanismes de photolyse en phase gazeuse et aqueuse pour l'acide pyruvique. Le bleu indique les voies renforcées par l'oxygène et le rouge, celles inhibées par l'oxygène [120].

➤ Acide citrique (CA)

La photolyse de l'acide citrique peut être décrite par un mécanisme impliquant des réactions **I.20 à I.23** :



Les espèces principales de l'acide citrique dépendent également du pH comprennent H₃Cit⁰, H₂Cit⁻, HCit²⁻, Cit³⁻ comme il est illustré dans la **figure I.3**.

les produits suivants : CO₂/formaldéhyde ; CO/acide formique ; et CO₂/CO/H₂, comme le montre le **schéma I.2**. Les rendements quantiques ont été rapportés par rapport à la paire CO₂/formaldéhyde de 3 % pour CO/acide formique et de 16 % pour CO₂/CO/H₂ à 275 nm [122].

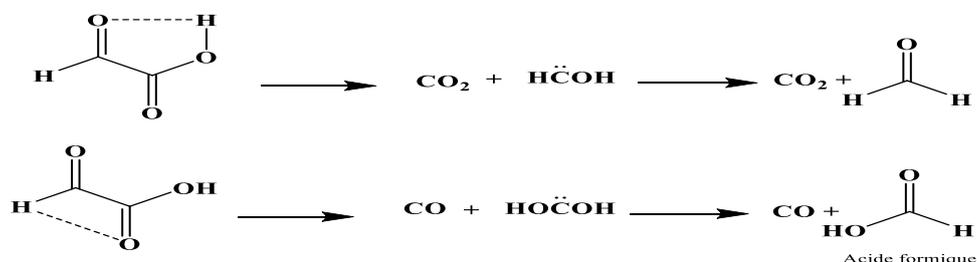
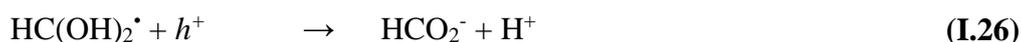
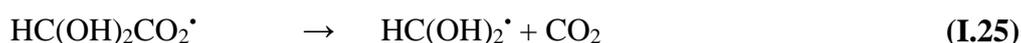


Schéma I-2: Mécanismes du transfert intramoléculaire d'atomes d'hydrogène suivi de la dissociation au cours de la photochimie en phase gazeuse de l'GA proposés par Back et Yamamoto.

Sous irradiation à 400 nm de GA en phase gazeuse adsorbé sur TiO₂, GA a été converti par photocatalyse en CO₂, carbonate et formate. L'oxydation du glyoxylate hydraté a produit un radical acyloxyle (HC(OH)₂CO₂[•]), qui est lui-même décarboxylé pour donner du CO₂ et du HC(OH)₂[•], ces derniers vont oxyder pour donner du formiate comme indiqué ci-dessous dans les équations suivantes [123]:



Le GA aqueux irradié a formé un grand nombre de produits identiques à ceux observés ou proposés dans la chimie en phase gazeuse, notamment le CO₂, le CO, et l'acide formique. Ceci qui indique que des voies réactives similaires sont disponibles dans les phases gazeuse et aqueuse. Cependant, le glyoxal, l'acide oxalique et l'acide tartrique ont également été formés en solution [124]. Le rendement quantique de la perte de GA par photolyse directe aqueuse est de 0,17 %, ce qui correspond à une durée de vie atmosphérique d'environ 11 jours, tandis que la durée de vie par rapport la photolyse aqueuse indirecte avec HO[•] était de environ cinq jours, ce qui indique que l'oxydation par HO[•] est toujours le principal sort de ces acides dans l'environnement, la photolyse directe de GA dans l'eau est toujours une voie compétitive [124].

La première étude du mécanisme en phase aqueuse de la photochimie directe de GA ($\lambda \geq 305$ nm) a été illustrée dans la **figure I.4** avec des solutions de GA 250 mM à pH 1, dopées

(ou non dopées) avec du chlorure de sodium et du sulfate de sodium dans des quantités qui imitent les aérosols d'embruns marins.

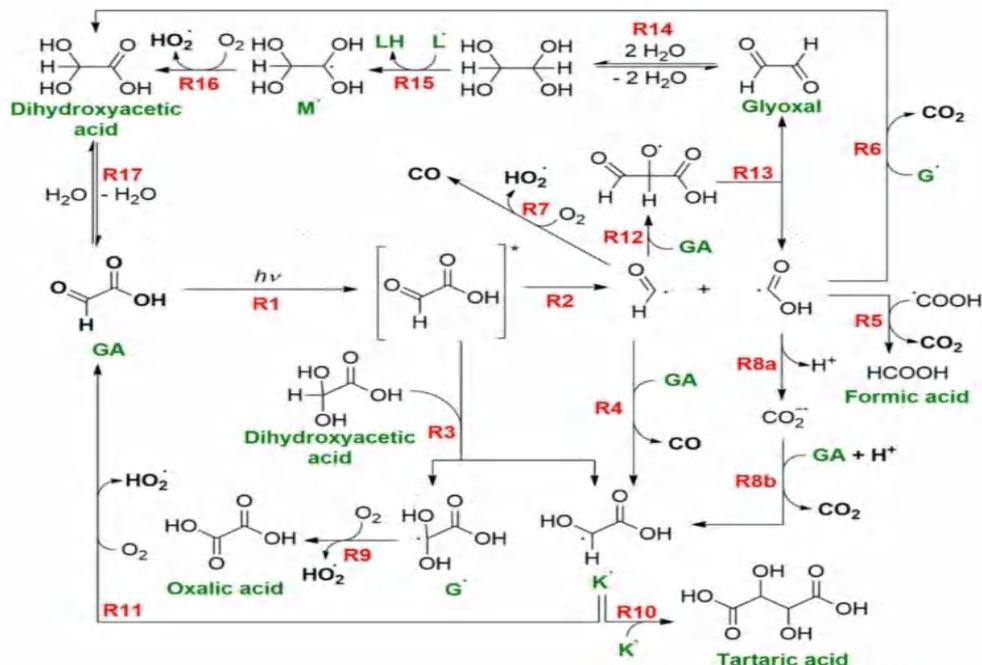


Figure I-4: Mécanisme détaillé de la photooxydation de GA à $\lambda \geq 305$ nm dans l'eau [102,124].

I.1.7.2 Photolyse des acides carboxyliques aromatiques

Les acides aromatiques ont leurs propres bandes d'absorption dans la gamme UV et peuvent être soumis à des transformations photochimiques sous le rayonnement solaire [125].

➤ Acide Salicylique (SA)

L'acide salicylique (acide 2-hydroxybenzoïque) (SA) et ses dérivés (SAD) sont considérés comme des représentants des groupes fonctionnels complexants des substances humiques [126] et peuvent servir de composés modèles pour étudier les propriétés photochimiques des acides naturels. À l'état fondamental, le SA et le SAD se présentent par deux rotamères A et B (Schéma I.3) [127,128].

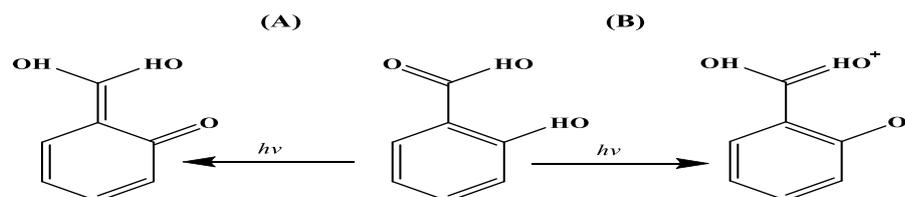


Schéma I-3: Photoprocessus primaires de la forme neutre de l'acide salicylique dans des solvants non polaires (A) et polaires (B).

Puisque SA pourrait absorber la lumière à des longueurs d'onde > 290 nm, la réduction de l'oxygène par les intermédiaires formés à partir de SA excité peut être produite des oxydants (par exemple H_2O_2 et $\text{O}_2^{\cdot-}$) [129].



La photochimie de l'anion salicylate (HSA^-) dans des solutions aqueuses a été étudiée par spectroscopie optique, spectroscopie de fluorescence et par photolyse flash laser nanoseconde (laser XeCl, 308 nm) [130]. L'excitation de cette espèce donne lieu à l'état triplet HSA^- , au radical HSA^{\cdot} et à l'électron hydraté. Les deux dernières espèces sont vraisemblablement formées en raison de l'absorption du second photon par l'état singlet excité de l'anion. Dans un milieu neutre, le principal canal de désintégration de l'état triplet de HSA^- est l'annihilation triplet-triplet (TT). Le radical HSA^{\cdot} se désintègre en recombinaison, et l'électron hydraté réagit principalement avec l'anion HSA^- .

➤ Acide 2,4-dihydroxybenzoïque (2,4-DHBA)

Haddou Menena (2010) [131] et al ont étudié l'efficacité de la photolyse de l'acide 2,4-DHBA en absence et en présence de H_2O_2 . Sous irradiation pendant 6 heures, les résultats obtenus montrent une légère diminution du pic à $\lambda = 250$ nm et la densité optique au-delà a augmenté légèrement, une dégradation de 15% a été évalué par les analyses HPLC. Cette réaction très lente de photolyse est due à l'excitation de la bande d'absorption de plus faible énergie ($\lambda_{\text{max}} = 292$ nm). Par contre, en présence de H_2O_2 , une amélioration

a été observée. Une diminution de 24% du 2,4-DHBA en présence de 25 mM de H₂O₂ ([2,4-DHBA] = 2,6 × 10⁻³ mol L⁻¹).

➤ **Acide benzoïque**

Francis Chau et al (1971) ont examiné la photolyse de l'acide benzoïque en courant gazeux à des températures s'échelonnant de 110-305 °C, des pressions de 0.06-1.73 Torr et pour diverses intensités de lumière incidente. Les produits majeurs sont le gaz carbonique et le benzène où le dioxyde de carbone est le produit mineur. Un mécanisme en chaîne radicalaire a été suggère dans lequel l'initiation résulte de la décomposition des molécules d'acide benzoïque selon les séquences suivantes :



M représente une molécule d'acide benzoïque.

C₆H₅COOH' à l'état fondamental vibratoirement excité.

➤ **Acide 2-Aminobenzoïque (ABA)**

Ivan. P. Pozdnyakov et al (2009) [132] ont examiné les processus photochimiques et photophysiques de l'anion d'acide ABA en solutions aqueuses à pH = 8 en utilisant la photolyse flash laser nanoseconde (YAG, 355nm). L'excitation de cette espèce donne naissance à l'état triplet ABA⁻, au radical ABA[•] et à l'électron hydraté (e_{aq}⁻). Les deux dernières espèces résultent de processus à deux photons. Dans un milieu neutre, les principales voies de désintégration de l'état triplet ABA⁻, le radical ABA[•] et e_{aq}⁻ sont l'annihilation T-T, la recombinaison et la capture par l'anion ABA⁻, respectivement.

➤ **Acide *p*-Aminobenzoic (PABA)**

Dans l'environnement aqueux naturel, le devenir photochimique du PABA peut être influencé par les constituants de l'eau, par exemple le NO_3^- , la matière organique dissoute (MOD) et le HCO_3^- [133].

Liang Mao et al (2011) [134] ont étudié le rôle de divers facteurs environnementaux (pH, ion nitrate, bicarbonate et la matière organique naturelle (NOM)) sur la photodégradation du PABA dans l'eau. Les résultats montrent que 48% de l'élimination de 10 mg L⁻¹ de PABA dans l'eau désionisée a été obtenue avec 4 h d'irradiation (Des irradiations équipées d'une lampe au xénon (1000 W, $\lambda > 290$ nm). L'identification des principaux photoproduits du PABA dans des conditions typiques de l'eau naturelle (une réaction avec 10 mg L⁻¹ de PABA et 0,8 mM de NO_3^- et l'irradiation a été arrêtée à 240 min) a révélé que la réaction avec les radicaux HO^\bullet et NO_2^\bullet était une des principales voies de photoréaction du PABA.

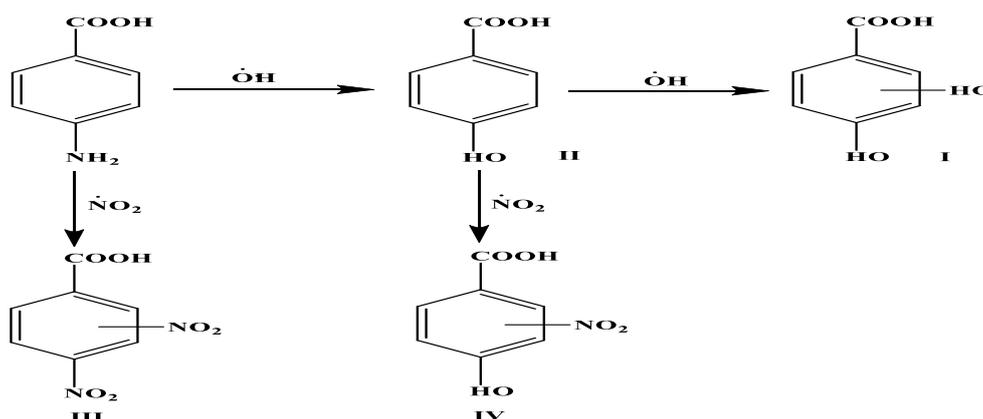


Schéma I-4: Voies de photodégradation proposées pour le PABA dans une solution d'ions nitrate.

➤ **Acide méclofénamique (AM)**

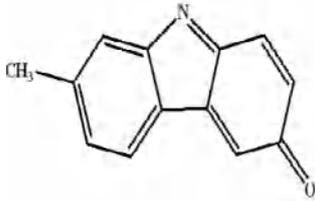
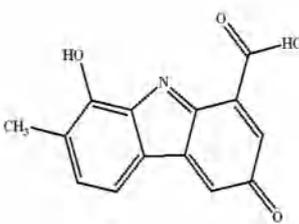
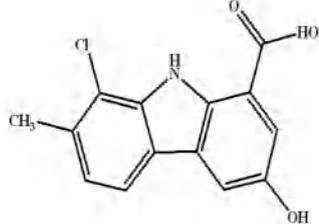
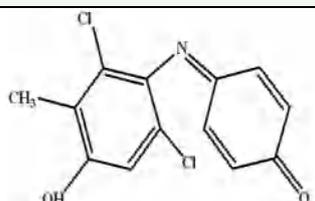
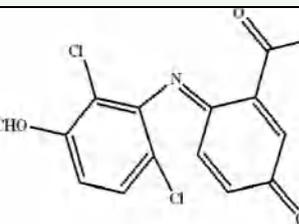
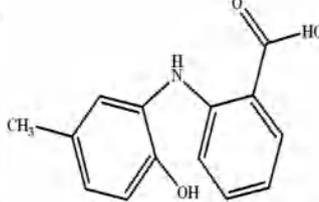
D.L. KOUADIO et al (2014) [135] ont étudié la photolyse directe de l'acide méclofénamique réalisée sous l'exposition des lampes monochromatique ($\lambda=253,7$ nm) et polychromatique ($\lambda>285$ nm). Le suivi de la cinétique de dégradation a été réalisé avec un chromatographe liquide haute pression. Les résultats montrent une dégradation de l'AM dans l'eau distillée sous l'irradiation de la lampe monochromatique ($\lambda=253,7$ nm). L'allure de la courbe cinétique traduit effectivement une disparition de cette molécule. Celle-ci atteint 90% au bout de 10 min d'exposition. Par contre, une dégradation de 80 % de la molécule est éliminée de l'eau au bout de 480 min sous irradiation polychromatique ($\lambda > 285$ nm), $[\text{AM}] = 25 \mu\text{mol/L}$.

Tableau I-4. Paramètres cinétiques de la dégradation de l'acide méclofénamique dans l'eau distillée sous les lampes monochromatique et polychromatique : demi-vie ($t_{1/2}$), constante cinétique (k) nm, rendement quantique (Φ).

	Demi-Vie (min)	kapp (s^{-1}) ($\times 10^{-3}$)	Φ (mol.Einstein) ($\times 10^{-1}$)
Lampe monochromatique	2.40	4.857	1.5286
Lampe polychromatique	137.26	0.084	0.140

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

Tableau I-5. Spectres de masse et les structures des photoproduits.

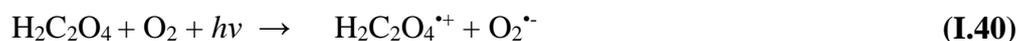
Composés	P1	P2	P3
Spectre de masse (Da)	195	256	275
Structures			
Composés	P4	P5	P6
Spectre de masse (Da)	195	256	275
Structures			

I.1.8 Dégradation des polluants organiques induite par les acides carboxyliques

- **Xiaoxia OU** et al (2008) ont étudié la photodégradation de l'atrazine dans solution aqueuse contenant du citrate sous irradiation par une lampe Xe sur une échelle de temps de plusieurs heures [105]. Les résultats obtenus ont montré que la dégradation de l'atrazine suit

une cinétique de pseudo premier ordre avec une constante de vitesse apparente égale à $0,0942 \text{ h}^{-1}$. La disparition de 60 % de ce produit présent initialement à une concentration de $10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ est obtenue après 9 heures de réaction. Il est à noter que les conditions opératoire adoptées sont $[\text{citrate}] = 0.6 \text{ mM}$, intensité lumineuse = 15 mW cm^{-2} et le pH 3.5. **Jing Guo** et al (2011) [121] ont trouvé une petite augmentation de l'efficacité de dégradation du méthyl d'orange (MO) attribuée à la présence de l'acide citrique. En effet; la photolyse de MO sous irradiation UV, a atteint 19,33 % en une heure. Alors que dans le système à deux composants avec MO et acide citrique, l'efficacité de la photodégradation est de 22,50% dans la même période. Cette faible augmentation de l'efficacité de dégradation de la MO est attribuée aux oxydants possibles (par ex. H_2O_2) qui sont produits par la photolyse de l'acide citrique. **N. Seraghni** et al (2012) [136] ont étudié la photodégradation de m-crésol sous irradiation UV en présence de l'acide citrique, l'efficacité de la photodégradation après 5 h d'irradiation est de 34%. Une faible augmentation de l'efficacité de la dégradation du m-crésol est attribuée aux oxydants possibles (par exemple, H_2O_2) qui sont produits par la photolyse de l'acide citrique.

▪ **Jing Guo** et al (2016) [108] ont montré la dégradation de méthyl d'orange (MO) dans le système UV-Oxalate est attribuée aux oxydants (par exemple, H_2O_2 et certains radicaux libres) qui sont probablement produits par la photolyse de l'oxalate. Les réactions possibles conduisant à l'élimination de la MO par l'OX sous irradiation UV ont été décrites dans les équations (I.40)-(I.45) :



▪ **Seraghni** et al (2018) [107] ont étudié la photocatalyse de Rouge de Crésol (RC) par l'acide oxalique en présence de la lumière artificielle à 365 nm. Les résultats montrent que le pourcentage d'élimination de la RC était de 89 % après 5 h de d'irradiation. En effet, l'efficacité de la dégradation des RC dépend de la concentration de l'acide et du pH du milieu. La concentration de l'acide est optimisée à $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ et le pH à 2,39 puisque l'espèce C_2HO_4^- connue par son activité photochimique était l'espèce la plus importante à ce pH.

▪ **M.E. Benacherine** (2017) [137] a constaté que la dégradation de l'amoxicilline (AMX, 0,1 mM) par l'acide oxalique (0,5 mM) sous irradiation à 365 nm. L'évolution de la concentration d'AMX a été suivie au cours du temps d'irradiation par HPLC. Les résultats obtenus montrent que la dégradation d'AMX était lente dans les 60 premières minutes, puis la réaction devient plus rapide qui a provoqué une dégradation de 60% d'AMX après 240 min d'irradiation. Les radicaux HO[•] générés lors de la photolyse de l'acide nécessitent un temps de formation qui dépend de plusieurs paramètres.

I.2 Notions sur les complexes de Fe(III)

I.2.1 Fer dans l'environnement aquatique

Le fer est le métal de transition le plus abondant dans l'environnement. Il est largement présent en grande quantité dans les roches, le sol, le milieu aquatique et l'atmosphère [138]. Sa concentration est d'environ 10^{-5} M [139]. C'est un nutriment minéral vital, qui joue un rôle dans le maintien du métabolisme énergétique. Outre les eaux de surface, le fer est également présent dans les eaux souterraines. La principale raison de la présence du fer dans les eaux souterraines est due à la lixiviation des roches et des minéraux contenant du fer [140]. Dans les eaux de surface et souterraines sa concentration varie de 3 à 4 mg/ L à 15 mg/ L [141]. En 1998, les Communautés européennes ont établi des normes juridiques pour les concentrations autorisées de fer dans l'eau potable qui vaut 0,2 mg/L [142]. Initialement, les concentrations supérieures à ce niveau dans l'eau potable peuvent ne pas avoir d'effets néfastes sur la santé. Cependant, la consommation continue d'une telle eau avec des niveaux élevés de fer peut entraîner une condition appelée surcharge en fer [143]. Outre ces problèmes de santé, plusieurs autres problèmes de teneur élevée en fer dans l'eau ont été signalés. Le métal confère une odeur, un goût métallique et une couleur rouge à l'eau à des concentrations élevées [144]. Les concentrations plus élevées de fer peuvent également servir de substrat pour certaines bactéries. Lorsque ces bactéries meurent, une mauvaise odeur et un goût désagréable sont produits dans les conduites d'eau [145].

Le fer est présent sous plusieurs formes dans l'eau. Ces diverses formes peuvent être largement classées en différents types en fonction de la forme minérale, de la solubilité et de la nature chimique du fer [146]. Ce dernier peut exister sous forme particulaire et dissoute, la forme dissoute contenant des complexes aquatiques et des complexes organiques.

La classification des différentes formes de fer présentes dans l'eau a été classée comme suit (**Tableau I.6**):

- Types de fer basés sur la forme minérale (oxydes de fer, silicates de fer, carbonates de fer, sulfures de fer).
- Types de fer basés sur la solubilité (forme soluble (Fe^{2+}), forme insoluble (Fe^{3+})).
- Types de fer basés sur la nature chimique (Fer inorganique, Fer organique).

Tableau I-6: Classification des différentes formes de fer présentes dans l'eau [146].

<i>Forme minérale</i>				<i>Forme soluble</i>		<i>Forme basée sur la nature chimique</i>	
Oxydes	Silicates	Carbonates	Sulfures	Soluble	Insoluble	Inorganique	Organique
Hématite	Pyroxène	Sidérite	Pyrite	Ferreux	Ferriques	Sulfate	Fe-Oxalate
Magnétite	Amphibole	(Fe_2CO_3)	(FeS_2)	(Fe^{2+})	(Fe^{3+})	Perchlorate	Fe-Citrate
Limonite	Biotite					Nitrate	
Goethite	Olivines						

I.2.2 Les complexes de Fe(III) en milieu aqueux

La capacité du fer à former des complexes forts avec des ligands inorganiques et organiques a fait l'objet d'études approfondies dans les dernières décennies de leurs processus photochimique et photophysiques. En fonction du ligand considéré plusieurs catégories ont été reportées dans la bibliographie.

I.2.2.1 Complexes aqueux de Fe(III)

Les espèces de fer solubles dans l'eau comprennent les complexes aqueux suivants: $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]^0$, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$, éventuellement $[\text{Fe}_2(\text{H}_2\text{O})_8(\text{OH})_2]^{4+}$ en fonction du pH et de la concentration [147], le reste des espèces solubles n'a pas été identifié mais pourrait être des colloïdes de fer(III) solubles. Le fer dissous peut exister dans deux états d'oxydation différents dans l'eau douce et l'eau de mer, Fe(III) et Fe(II) [148,149].

I.2.2.2 Complexes organiques de Fe(III)

Les acides organiques ($\text{R-CO}_2\text{H}$) représentent une classe de composés abondants dans les eaux naturelles, capables de former des complexes avec une variété de métaux de transition (dont le Fe (III)) [150]. Par conséquent, seule une petite fraction du Fe(III) dissous se présente sous des formes hydratées ou complexée par d'autres ligands inorganiques, alors qu'une grande

majorité (80-99%) est liée par des ligands organiques [151]. Encore un autre comportement est démontré par les centres de Fe(III) lié par des ligands chélatants, principalement ceux issus d'acides carboxyliques et aminocarboxyliques. Silva et al [152], Kuma [153] et al ont rapporté que le Fe (III) et l'acide citrique ou l'acide tartrique pouvaient former des complexes stables.

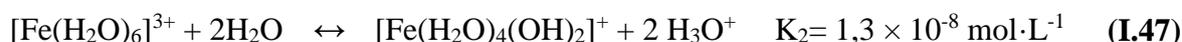
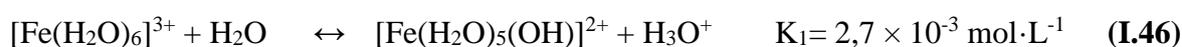
La structure du complexe dépend de la nature du ligand (acide aliphatique ou aromatique). **E. Rodriguez et al** (2009) [112] ont déduit que tous les acides carboxyliques capables de complexer le Fe (III) et former des ferricarboxylates. Ensuite, il pourrait être intéressant d'établir une relation entre la structure moléculaire des acides, leur aptitude à former des complexes de ferricarboxylate, la capacité à se photodécomposer en Fe(II) et en radicaux libres. Bien que les études avec un nombre élevé d'acides carboxyliques soient recommandées, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1. Les acides carboxyliques avec un groupe OH dans leur molécule (hydroxyle ou carboxyle) en position α par rapport à un groupe acide carboxylique (le cas de l'acide oxalique, citrique, malique et tartrique) forment des complexes ferricarboxylate qui absorbent dans le domaine UVA.
2. Acides carboxyliques avec un groupe OH dans la position β par rapport à un groupe acide carboxylique (cas de l'acide malonique) forme des complexes ferricarboxylate qui n'absorbent pas dans le domaine UVA.
3. Les acides carboxyliques qui ne respectent pas les deux conditions 1 ou 2 ne font pas des complexes ferricarboxylate (cas de maléique, muconique et acides succiniques).

I.2.3 Spéciation des complexe de Fe(III)

Afin d'interpréter la photochimie des espèces de Fe(III) dans les eaux naturelles, il est important de comprendre la spéciation de Fe(III) dans les différents systèmes parce que chaque espèce de Fe(III) présente une photoréactivité intrinsèque différente. Par conséquent, il est utile de discuter de la spéciation du Fe(III) dans les eaux naturelles, bien qu'il est à noter que les informations correspondantes sur les photoréactivités des diverses espèces naturelles connues de Fe(III) ne sont pas actuellement toujours disponibles.

Ainsi, à pH acide, $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ représente l'espèce prédominante mais lorsque le pH augmente, il y a hydrolyse (**Eq.I.46-48**) [154,155].



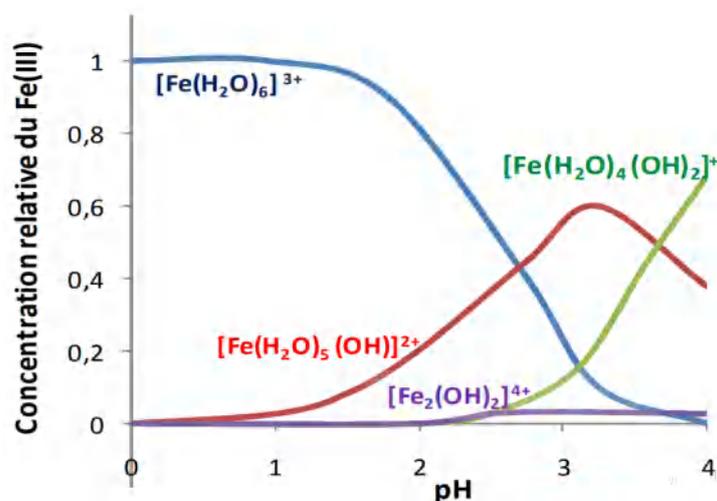
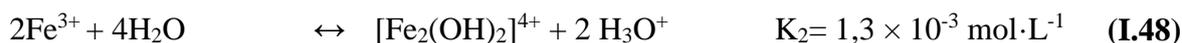


Figure I-5: Spéciation du Fe(III) en solution aqueuse. $[\text{Fe(III)}]_{\text{totale}} = 1 \text{ mM}$; $T = 25^\circ\text{C}$

Certains études ont proposé différents types d'interactions entre le Fe(III) et les matières organiques naturelles matière, y compris:

1. Adsorption de matière organique sur des oxydes hydratés de Fe(III).
2. Précipitation d'un solide organique de Fe(III).
3. Adsorption de Fe(III) sur des colloïdes organiques.
4. Fe(III)-complexes organiques.

Il est probable que les complexes Fe(III) avec l'ion hydroxyde et les ligands organiques dominant la spéciation dissoute de Fe(III) dans la plupart des eaux naturelles, les contributions relatives dépendant d'un certain nombre de facteurs tels que le pH et la concentration en carbone organique dissous [157].

I.2.4 Réactions de complexation avec les ligands aromatiques

Plusieurs auteurs ont rapporté que la présence d'acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide oxalique, citrique, malique, malonique, glutamique, lactique avec du Fe (III) et des radiations UVA améliore les taux d'élimination des polluants organiques dans l'eau [158–161,136].

La structure aromatique joue un rôle dans la réactivité, parmi les acides aromatiques, l'acide salicylique (SA) et ses dérivés (SAD) présents dans les eaux naturelles et de nombreux flux de déchets industriels [162,163]. C'est un polluant toxique et sa biodégradabilité est relativement faible [62]. Les SAD sont considérés comme des groupes fonctionnels capables de former des complexes avec des ions métalliques dans les substances humiques contenues dans les eaux naturelles [126].

Dans cette partie nous citons quelques exemples sur la formation des complexes de Fe(III) incluant un ligand aromatique.

➤ **Complexe Fe(III)-Benzoate et ses dérivés (Fe(III)-HBA)**

La complexation de Fe(III) avec les dérivés de l'acide benzoïque (2HBA, 2,4-DHBA, 2H4NBA, 4H3NBA, 2H5NBA), est illustrée dans le **tableau I.7**. Il a été trouvé que tous les dérivés de l'acide benzoïque étudiés complexent également le Fe(III), à l'exception du 4H3NBA. Ce résultat indique que la complexation a lieu lorsqu'un groupement –OH est positionné en ortho du –COOH. Les bandes d'absorption observées pour ces complexes sont typiques des transitions de transfert de charge ligand-métal (LMCT) puisque les transitions de champ de ligand d–d sont interdites pour les complexes Fe(III) à spin élevé [163,164].

Une modélisation par régression mutivariée à l'aide du logiciel KineSim a été réalisée à partir des spectres d'absorption expérimentaux et a permis de corréler la disparition de chaque acide avec la formation des complexes de Fe(III). Pour les acides 2H4NBA et 2H5NBA, la cinétique de disparition de l'acide (LH)- a été corrélée avec la formation de deux types de complexes: un complexe de stoechiométrie 1 : 1 $[\text{Fe}(\text{LH})]^{2+}$ et un complexe de stoechiométrie 2 : 1 $[\text{Fe}(\text{LH})_2]^+$ (**Schéma I.5**).

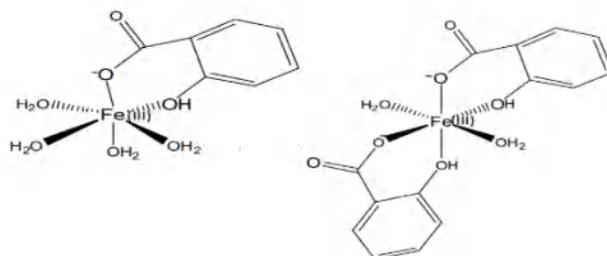
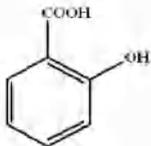
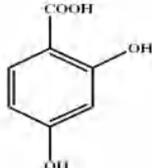
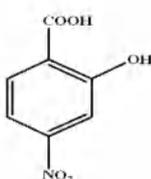
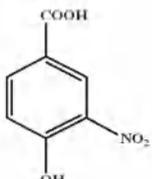
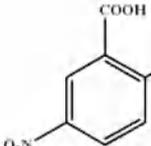


Schéma I-5: Représentation schématique des complexes 1 : 1 et 1 : 2 entre le Fe(III) et les acides (ici, cas de l'acide salicylique) [164].

Les coefficients d'absorption et les constantes de stabilité de ces complexes sont récapitulés dans le **tableau I.7** suivant :

Tableau I-7: Propriétés spectrales des complexes organiques de Fe(III) avec les différents acides aromatiques.

Acides	Acide salicylique (2-HBA)	Acide 2,4-dihydroxy benzoïque (2,4-DHBA)	Acide 2-hydroxy-4-nitro benzoïque (2H4NBA)	Acide 2-hydroxy-4-nitro benzoïque (2H4NBA)	Acide 2-hydroxy-4-nitro benzoïque (2H4NBA)
Formules					
Complexation	1 complexe $\lambda_{\max} = 526 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 1580 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	1 complexe $\lambda_{\max} = 514 \text{ nm}$ $\epsilon_{\max} = 1395 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	2 complexes 1 :1, $\lambda_{\max} = 486 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 2250 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 1 :2, $\lambda_{\max} = 480 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 2080 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$	Pas de complexation	2 complexes 1 :1, $\lambda_{\max} = 496 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 3055 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 2:1, $\lambda_{\max} = 482 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} = 3445 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$

D'après le **tableau I.7**, Les dérivés acide 2-hydroxybenzoïque (**2-HBA**) et acide 2,4-dihydroxybenzoïque (**2,4-DHBA**) forment seulement des complexes stables avec une stoechiométrie de 1: 1 à pH 3,0 (**Eq I. 49**), tandis que les dérivés acide 2-hydroxy-5-nitrobenzoïque (**2H5NBA**) et acide 2-hydroxy-4-nitrobenzoïque (**2H4NBA**) forment des complexes stables à pH 3,0 avec différentes stœchiométries (1: 1 et 1: 2). , à l'exception pour 4H3NBA, ne forme pas le complexe avec le Fe(III).

Tableau I-8: Valeurs $\log(K')$ pour la formation complexe de HBA avec Fe(III) et coefficient de distribution du mono-déprotoné ligands ($\alpha \text{ LH}^-$) [165].

Ligand	2HBA	2,4-DHBA	2H5NBA	2H4NBA
$\log(k'_{ML})$ (pH 3,0)	$4,83 \pm 0,04$	$4,92 \pm 0,02$	$4,94 \pm 0,08$	$4,94 \pm 0,08$
$\log(k'_{ML2})$ (pH 3,0)	-	-	$3,76 \pm 0,07$	$3,76 \pm 0,07$
$\alpha \text{ LH}^-$ (pH 3,0)	$0,56 \pm 0,03$	$0,72 \pm 0,04$	$0,89 \pm 0,04$	$0,94 \pm 0,05$

D'après le **tableau I.8**, on trouve que les valeurs des constantes de stabilité des différents complexes suivent l'ordre $2\text{HBA} < 2,4\text{-DHBA} < 2\text{H5NBA} < 2\text{H4NBA}$ et les coefficients d'absorption molaire des complexes formés par des ligands non nitrés sont plus faibles que ceux qui correspondent aux ligands nitrés.

D'autre part, les études de spéciation antérieures ont montré que $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ est l'une des espèces aquatiques ferriques prédominantes à pH 3,0 [166], tandis que les formes mono-déprotonées sont les principales espèces de ligands dans les complexes HBA-Fe(III) [163]. Par conséquent, les réactions suivantes de formation de complexes seraient réalisables pour la stoechiométrie 1:1 (Eqs ((**I.50-I.51**)):



➤ **Complexe Fe(III)- Salicylate (Fe(III)-SA)**

Les SAD sont considérés comme représentatifs des groupes fonctionnels capables de complexer les ions métalliques dans les substances humiques contenues dans les eaux naturelles [167].

I.P. Pozdnyakov et al. [168] ont montré que les ions de Fe(III) peuvent former des complexes avec l'acide salicylique (SA) et ses dérivés : acide 5-sulfosalicylique (5SSA), acide 4-hydroxysalicylique (4HSA) et l'acide 6-hydroxysalicylique (6HSA), 4-nitrosalicylique (4NSA) and 5-nitrosalicylique (5NSA) à pH acide (< 4) avec une stœchiométrie de 1:1. Les complexes de Fe(III) avec SA et 5-SSA ont également montré une bonne stabilité thermique, mais tous les autres complexes ont été lentement décomposés dans l'obscurité (taux de conversion de 9 à 33 % après 190 h).

D. Nichela et al (2015) [165] ont trouvé que les HBA de type salicylate forment des complexes ferriques bidentés stables dans des solutions aqueuses à pH 3,0.

Ou et al (2010) [129] ont utilisé les spectres FTIR pour vérifier l'interaction entre l'acide salicylique avec le Fe(III). Les résultats du FTIR montrent une apparition d'un fort pic à 1402 cm^{-1} , et ce nouveau pic a pu être attribué à $-\text{COO}-\text{Fe}$, prouvant clairement que le Fe(III) peut être complexé par le SA.

➤ **Complexe Fe(III)-sulfosalicylate (Fe^{III}-SSA)**

L'acide sulfosalicylique est un ligand organique, qui est utilisé pour la détermination photométrique du fer à différents stades d'oxydation, avec des solutions de fer(III),

apparemment en raison de la formation d'un complexe. Les variations des couleurs, lorsque l'acidité diminue, les couleurs des solutions passent du violet à l'orange, puis au jaune dans les solutions basiques ceci suggère la formation de plus d'un complexe de type FeR_2 et FeR_3 [169].

V. Salvadó et X. Ribas (1990) [170] ont étudié la formation du complexe entre Fe(III) et l'acide sulfosalicylique (H_2L) réalisé au moyen de techniques potentiométriques, à 25 °C. Les résultats obtenus montrent la formation des complexes métalliques suivants (**Tableau I.9**).

Tableau I-9: Constante de formation des différentes espèces du Fe(III)-sulfosalicylique [170].

Espèce	FeHL	FeL	Fe ₂ L ₃	FeL ₂	FeL ₃
Log β	19,12	17,05	48,41	26,42	32,76

Dans la région UV, le complexe Fe(III)-SSA présente une bande plus forte à $\lambda_{\text{max}} = 286$ nm. La bande d'absorption avec un maximum à 297 nm est typique du ligand libre non coordonné (**Figure I.6**) [171].

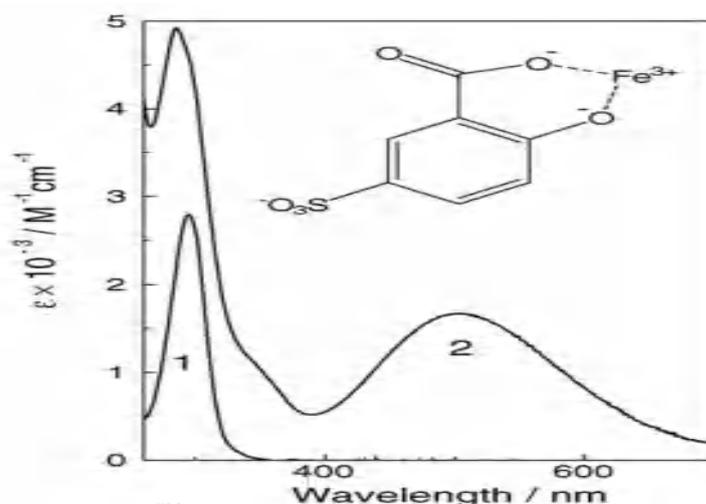
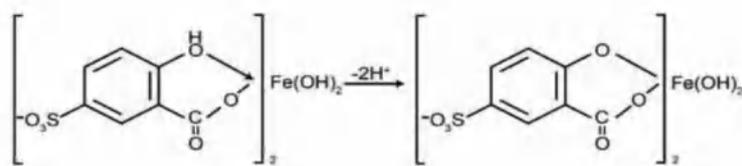


Figure I-6: Spectres d'absorption optique du dianion HSSA^{2-} (1) et du complexe Fe (III)-SSA (2) en solution aqueuse.

En milieu acide (pH 1,8 - 2,5), la solution forme un complexe Fe (III) dans le rapport métal : ligand égal à 1 : 1 de couleur rouge il se violette absorbant le rayonnement électromagnétique maximum à $\lambda = 505$ nm. En milieu basique ($9 < \text{pH} < 11,5$), le Fe(III) forme avec l'acide sulfosalicylique un composé complexe de couleur jaune, qui absorbe au maximum

le rayonnement électromagnétique à $\lambda = 424$ nm. Le rapport de métal: ligand est alors 1: 2 et en fait on suppose que dans le milieu basique ne produit que la déprotonation complexe [172].



Les complexes avec une, deux et trois molécules SSA dans la sphère de coordination peuvent exister dans des solutions aqueuses (**Figure I.7**) [173].

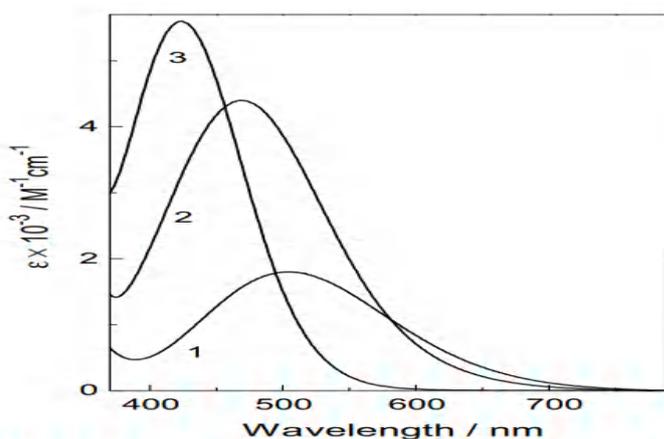


Figure I-7: Spectres d'absorption des complexes de Fe(III) avec l'acide 5-sulfosalicylique. (1–3) - Complexes FeSSA, Fe(SSA)₂, Fe(SSA)₃.

Le diagramme de distribution des espèces du complexe en fonction du pH est rapporté par salvado et al (1990) (**Figure I.8**) et montre la contribution des espèces dans ce complexe [170].

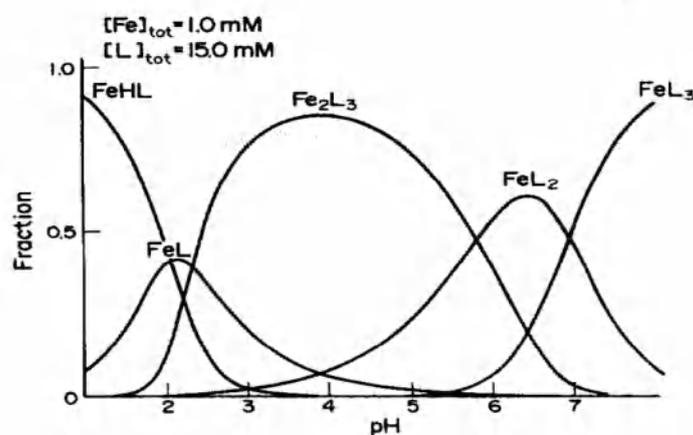


Figure I-8: Diagramme de fractionnement des complexes de Fe(III)-5-sulfosalicylique en fonction du pH.

➤ **Complexe Fe(III)-Fluorosalicylate (Fe(III)-FSA)**

Ivan.P. Pozdnyakon et al (2016) [174] ont montré que le fer peut former un complexe fort avec tous les quatre isomères de l'acides fluorosalicylique (FSA). Tous les Fe-FSA présentent des bandes LMCT, dont les maxima se situent dans le visible région et dépendent de la position de substitution du fluor atome (**tableau I.10**).

Tableau I-10: Propriétés des complexes 1:1 Fe(III) avec les isomères de l'acide fluorosalicylique.

Complexe	λ_{max} (nm)	ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
Fe-3FSA	526	1500
Fe-4FSA	510	1400
Fe-5FSA	539	1550
Fe-6FSA	518	1500

Les spectres d'absorption typiques des Fe-FSA et des ligands FSA sont illustrés sur la **figure I.9** en utilisant Fe-3FSA et 3-FSA comme exemples. Les ligands FSA présentent une bande d'absorption avec un maximum à 300 nm correspondant aux transition $\pi-\pi^*$ avec un coefficient d'absorption molaire modérément élevé ($(2,5-3,7) \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$). Les Fe-FSA 1: 1 présentent des bandes correspondant aux transferts de charge ligand-métal (LMCT) avec des maxima d'absorption dans la gamme de longueurs d'onde de 510 à 540 nm selon le type de ligand organique.

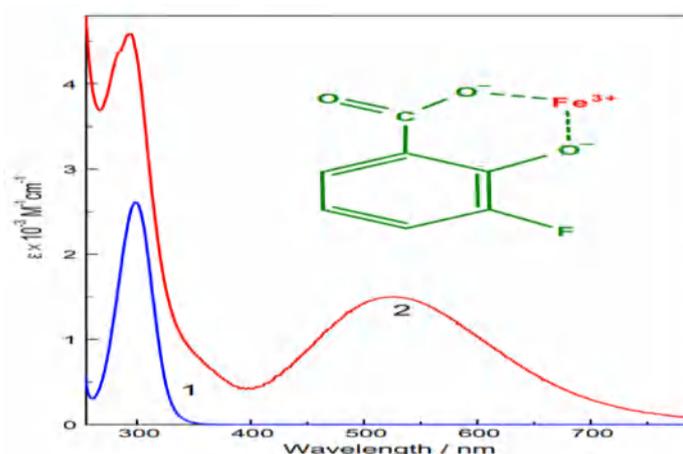


Figure I-9: Spectres d'absorption typiques des ligands FSA et des Fe-FSA en utilisant le 3-FSA comme exemple. (1) – 3-FSA, pH 2,8 ; (2) – Complexe Fe-3FSA, pH 2,3. Insert montre la formule développée du complexe 1:1 Fe-3FSA.

I.2.5 Photochimie des complexes de Fe(III)

I.2.5.1 Mécanismes de photoréduction Fe(III)

La photoréduction qui se produit avec les composés de Fe(III), donnant naissance aux espèces de Fe(II), joue un rôle important dans les cycles géochimiques et affecte fortement les processus chimiques et biologiques, sensibles à la spéciation du fer. Les réactions photorédox des espèces Fe(III) (complexes dissous, dimères, polymères et précipités) réduisent Fe(III) en Fe(II) [139,175] (**Figure I.10**). Dans le cas de réactions photorédox impliquant des oxydes de Fe(III) (hydratés), cela peut entraîner une augmentation des concentrations d'espèces de fer dissoutes en solution, en raison d'une libération du Fe(II) photoformé qui est dépendante du pH de la solution aqueuse. Ainsi, les concentrations de Fe(II) et de Fer total dissous dans les eaux naturelles sont augmentées par des réactions photoredox impliquant Fe(III). Ceci est important, car de nombreux processus chimiques et biologiques en dépendent et sont liés de manière critique à la spéciation du fer dans eaux atmosphériques et de surface [157].

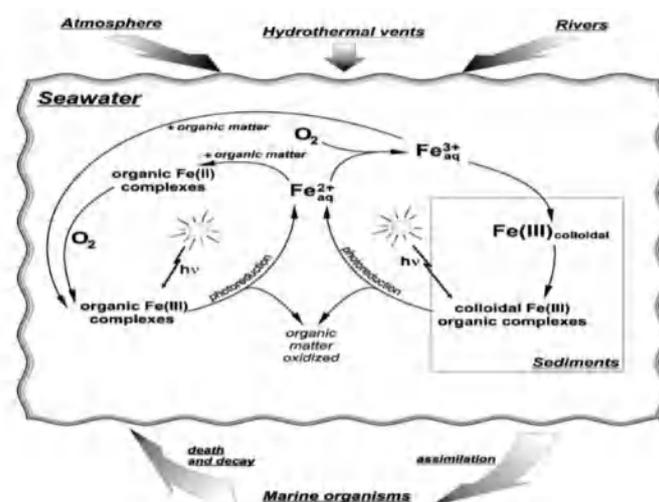


Figure I-10: Modèle conceptuel de la spéciation du fer et du photocyclage dans les eaux de mer [176].

La nature des espèces Fe(III), qui sont capables de subir une réaction photochimique dans les eaux de surface éclairées par le soleil, est d'une importance particulière. En général, les composés environnementaux de Fe(III) sont classés en deux groupes, les espèces hydroxy et les complexes de chélate selon la nature des produits d'oxydation de leur ligand. Il s'agit respectivement des radicaux OH[•] ou L_{ox}[•] [177].

I.2.5.2 Photochimie des complexes aqueux de Fe(III)

L'intérêt principal est porté sur le comportement photochimique des complexes de Fe(III), qui sont liés uniquement par les ligands aqua et/ou hydroxy. Le complexe

$[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ne prévaut qu'à $\text{pH} < 2$, alors qu'à des valeurs de pH plus élevées, il se transforme en composés aqua-hydroxy. Pour le complexe $[\text{Fe}^{\text{III}}\text{OH}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, l'espèce prédominante à $\text{pH} \sim 3$, est capable de subir l'excitation LMCT ($\lambda_{\text{max}} \sim 300 \text{ nm}$, $\epsilon_{\text{max}} \sim 2 \times 10^3 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{cm}$) par l'irradiation solaire [176,178]. L'excitation est suivie par le transfert d'électrons photoinduit dans la sphère interne, produisant le complexe Fe(II) aqua et le radical OH^{\bullet} (Figure I.11) [179].

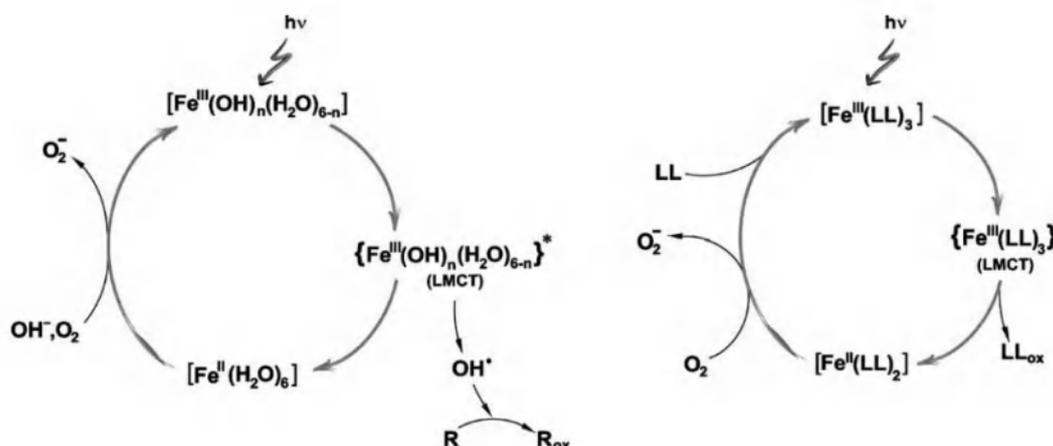


Figure I-11: Transfert d'électrons dans la sphère interne dans des composés de Fe(III) excités : (a) espèces aqua-hydroxy, (b) complexes avec des ligands chélatants ; R – matière organique accessible, Rox – matière organique oxydée, LL – ligand bidenté capable de se coordonner à Fe(III), LL_{ox} – LL oxydé [176].

Ainsi, le $\text{pH} 2,8$ a été fréquemment postulé comme un pH optimal pour le traitement photo-Fenton [180], car à ce pH , la précipitation n'a pas encore eu lieu et l'espèce de fer dominante en solution est $[\text{Fe}(\text{OH})]^{2+}$, l'aqua complexe de fer ferrique le plus photoactif. La photolyse de cette espèce par la lumière ultraviolette (UV) ou proche de l'UV entraîne la réduction du centre métallique en Fe(II) par transfert de charge ligand-métal et la génération des radicaux hydroxyle (HO^{\bullet}) fortement oxydants [181].



Le **tableau I.11** répertorie les rendements quantiques de production de HO^{\bullet} mesurés par différents auteurs pour les complexes ferriques aqueux.

Tableau I-11: Rendement quantique de formation de radicaux hydroxyle par différentes espèces de Fe (III).

Espèce	λ_{irr} (nm)	$\Phi(\text{HO}^\bullet)$	Références
Fe^{3+}	254	0,065	[182]
	< 300	$\approx 0,05$	
$\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$	280	0,31	[183]
	300	0,19	
	313	0,14	
	370	0,065	
$\text{Fe}(\text{OH})_2^+$	280	0,30	[183]
	360	0,071	
$\text{Fe}_2(\text{OH})_2^{4+}$	350	0,007	[182]

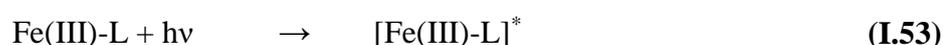
I.2.5.3 Photochimie des complexes organique de Fe(III)

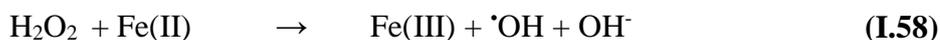
La photochimie des complexes de Fe(III) avec des ligands organiques a fait l'objet d'études approfondies au cours des dernières décennies, car il s'agit d'un facteur important déterminant l'équilibre des composés organiques dans les systèmes aqueux naturels en particulier, la photochimie des complexes Fe(III) avec les acides carboxyliques [184].

De nombreuses études ont reconnu que la photoexcitation des complexes Fe (III)-carboxylate en milieu aqueux induit un transfert de charge ligand-métal (LMCT). Ce transfert entraîne la réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Les références indiquent que la photolyse de Fe(III)-polycarboxylates pourrait représenter une importante source de H_2O_2 à certains eaux atmosphériques et de surface [99].

La photolyse des Fe(III)-polycarboxylates représente une source potentiellement importante de Fe(II) dans les eaux atmosphériques et de surface et pourrait facilement expliquer une grande partie de la formation de Fe(II) dans de nombreuses eaux naturelles. **Faust et al** ont déclaré que les réactions d'oxydoréduction photochimiques des Fe(III)-polycarboxylates à la lumière du soleil sont des sources potentiellement importantes de Fe(II), $\text{O}_2^\bullet^-$ / HO_2^\bullet , H_2O_2 et HO^\bullet dans les gouttes d'eau atmosphériques et les eaux de surface [185].

Les complexes (Fe(III)-L) peuvent absorber la lumière et conduire à la formation d'espèces radicalaires qui sont responsables à les dégradations des composés récalcitrants dans le milieu aquatique. Cette réaction se déroule selon les séquences représentées par les réactions suivantes [157,186,187] :





L : acide organique

La photocatalyse au Fe (III) sous la lumière du soleil est peu coûteuse et est utilisée pour le traitement des polluants organiques depuis les années 1990. La littérature rapporte que la présence d'acides carboxyliques tels que les acides oxalique, citrique ou tartrique avec le Fe(III) et le rayonnement UVA améliore les taux d'élimination dans l'eau de substances organiques telles que les colorants [121,188], les herbicides [105], les produits pharmaceutiques [158,159] et d'autres hydrocarbures [189]. La raison de ce phénomène est due à la formation de complexes de ferricarboxylate qui peuvent être photolysés pour donner des radicaux libres.

Un mécanisme général possible pour la photolyse des polycarboxylates de Fe(III) (par exemple, oxalate, malonate, citrate) est illustré à la **figure I.12**. Comme on peut le voir sur cette figure, le sort du radical polycarboxylate est déterminé par plusieurs processus concurrents : (1) réaction en retour pour reformer Fe(III) (non illustré) ; (2) réaction avec l'O₂, qui représente un puits important pour l'O₂ et une source d'O₂^{•-}/HO₂[•] dans certains eaux; (3) réduction d'une autre espèce de Fe(III); et (4) décarboxylation pour former du CO₂ et un radical centré sur le carbone (par exemple, CO₂ dans le cas de l'oxalate), qui peut aussi réagir avec l'O₂ ou un autre Fe(III) [157].

Il est bien connu que sous irradiation, les complexes de Fe(III)-carboxylate peuvent subir une photoxydoréduction par un mécanisme de LMCT, s'identifie à la fin à la réaction classique de Fenton [187,190].



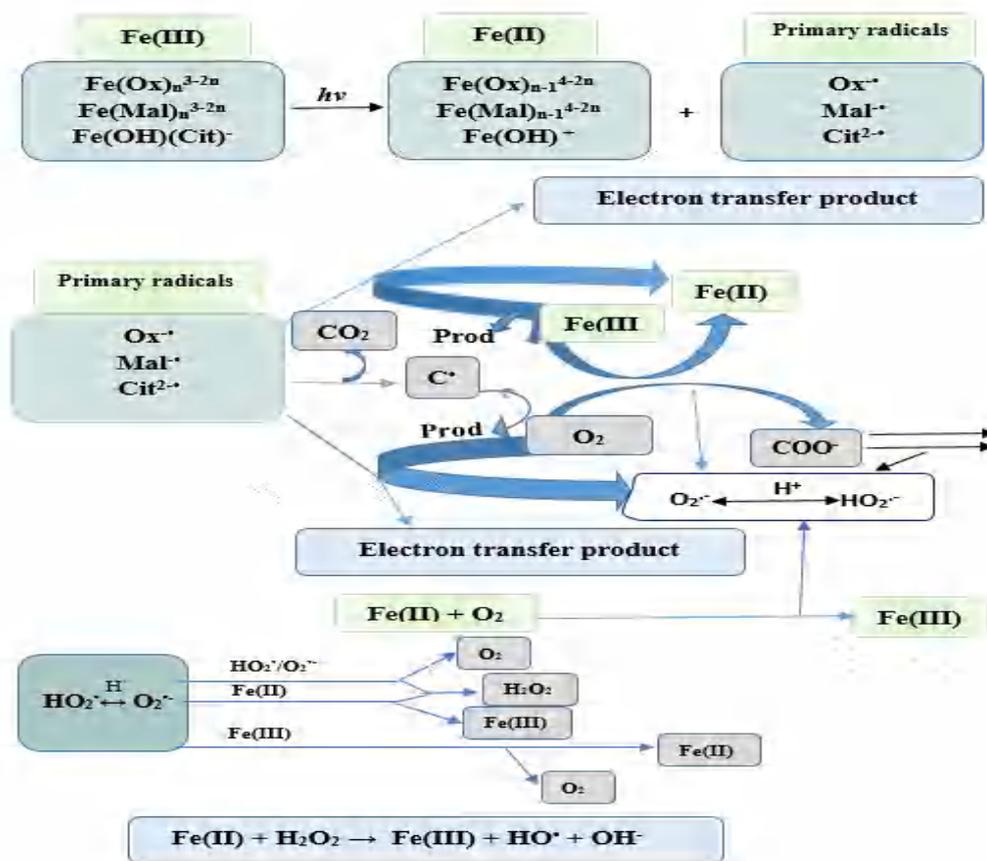


Figure I-12: Reaction scheme for the photolysis of Fe(III)-polycarboxylate complexes.

La photolyse par la lumière solaire des groupements naturels de Fe(III)-carboxylate est également responsable de la production photochimique de CO₂ et de la consommation d'O₂ par le fer dans les eaux naturelles de couleur humique.

Il existe deux types de ligands organiques qui forment des complexes avec le Fe(III) : les acides aliphatiques et les acides aromatiques. Dans cette thèse nous citons quelques exemples.

➤ Complexes Fe(III)-acide aliphatique

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont rapporté que la présence d'acides carboxyliques aliphatiques tels que l'acide malique, malonique, glutamique, aspartique, NTA, oxalique, citrique... dans l'environnement avec le Fe(III) peuvent former des complexes stables. Ces complexes ont une efficacité photochimique très importante pour la dégradation des polluants récalcitrants. D'après la littérature, ces deux derniers sont les plus couramment utilisés comme le montre la **figure I.13**.

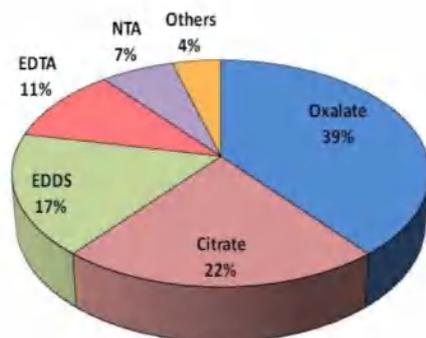


Figure I-13: Occurrence relative de différents ligands dans la revue de littérature : oxalate, citrate, EDDS, EDTA, NTA et autres ligands mineurs [191].

Le tableau suivant (I.12) résume la photolyse de quelque complexe de Fe(III)- acide aliphatique le plus étudiés :

Tableau I-12: Photolyse directe de complexes de Fe(III) incluant les acides aliphatiques.

Acide organique	Auteur	Résultats
Malique Fe ^{III} -MA	B.Dekkiche (2018) [192]	<ul style="list-style-type: none"> Fe^{III}-MA se forme avec une stœchiométrie de 2 :1 et le Log β= 20,85 (pH=3.0). 90% de Fe^{III}-MA (0,3 mM/ 0,6 mM, pH=3,0) a disparu après 30min d'irradiation à 365 nm en présence de d'oxygène et la quantité maximale du Fe(II) et H₂O₂ photogénérées sont 1.7×10⁻⁴ et 4.75×10⁻⁵ M respectivement.
	B. Dekkiche (2018) [192]	<ul style="list-style-type: none"> Fe^{III}-MA se forme avec une stœchiométrie de 2 :1 et le Log β= 13,13 (pH=2,8). 90% de Fe^{III}-Mal (0,3 mM/ 1,2 mM, pH=2,8) a disparu après 4h d'irradiation à 365 nm en présence de d'oxygène et a quantité maximale du Fe(II) formée est égale à 1,6×10⁻⁴ M.
Malonique Fe ^{III} -Mal	D. Xiao (2014) [193]	La photolyse des complexes Fe ^{III} -Mal génère un radical oxydant [•] CH ₂ COOH qui réoxyde le Fe(II) photogénéré, sans formation de H ₂ O ₂ et de HO [•] .
		<p>Mécanisme réactionnel de la photolyse directe du complexe Fe(III)Mal [194].</p>

Pyruvique Fe ^{III} -Pyr	C. Zhang (2009) [195]	<ul style="list-style-type: none"> Se forme un complexe avec le Fe (III) avec un rapport molaire 1 : 3. La photolyse du Fe^{III}-Pyr, conduit à la formation de Fe(II) et l'espèce Pyr excitée. En présence de l'oxygène dissous, le Pyr à l'état excité a subi une nouvelle décomposition avec formation de HO[•], [•]COOH, CO₃^{•-}, H[•] et HO₂[•].
Aspartique Fe ^{III} -Asp	A.Marion [196]	<ul style="list-style-type: none"> 15% du Fe^{III}-Asp (100 μM, 200 μM) a disparu après 5 min d'irradiation à 365 nm. Fe^{III} + Asp⁺ + hv → Fe (II) + Asp^{•-}
	M.Benssassi (2020) [160]	<ul style="list-style-type: none"> Les résultats montrent que le complexe Fe^{III}-Asp est stable (Logβ= 13,81) avec un ratio molaire de 1 :1. 70,77% de Fe^{III}-Asp a été photolysé à pH = 3,0 sous irradiation à 365 nm polychromatique.
Glutamique Fe ^{III} -Glu	M. Benssassi (2021) [161]	<ul style="list-style-type: none"> L'acide glutamique forme un complexe fort avec le Fe(III) avec un ratio molaire 1 :1. La photolyse UVA (365 nm polychromatique) de ce complexe est relativement rapide : 73% du complexe Fe^{III}-Glu s'est décomposé après 1 h d'irradiation (t_{1/2}=6,4 min, pH = 3,40).
Lactique Fe ^{III} -Glu	M. Benssassi (2021) [161]	<ul style="list-style-type: none"> L'acide lactique forme un complexe fort avec le Fe(III) avec un ratio molaire 1 :2. La photolyse UVA (365 nm polychromatique) de ce complexe est relativement rapide : 91% du complexe Fe^{III}-Lact s'est décomposé après 1 h d'irradiation (t_{1/2}=6,4 min, pH = 3,0).

◆ Rendement quantique

Les valeurs des rendements quantiques de formation du Fe(II) mesurées à 365 nm pour des complexes formés entre le Fe(III) et différents acides carboxyliques aliphatiques (**Tableau I.13**).

Tableau I-13: Rendements quantiques de formation de Fe(II) lors de la photolyse de complexes [Fe(III)-acides organiques] [112].

Complexes Fe(III)-Acides organiques	Φ (Fe(II) à 365 nm)
Fe(III)-Acide maléique	0,099
Fe(III)-Acide oxalique	0,993
Fe(III)-Acide tartrique	1,102
Fe(III)-Acide malonique	0,026
Fe(III)-Acide malique	0,510
Fe(III)-Acide citrique	0,589
Fe(III)-Succinique	0,096

➤ **Complexe Fe(III)-Acide aromatique**

Les acides aromatiques ont leurs propres bandes d'absorption dans le domaine UV et peuvent être soumis à une à une transformation photochimique sous l'effet du rayonnement solaire, à l'état libre et non coordonné [197].



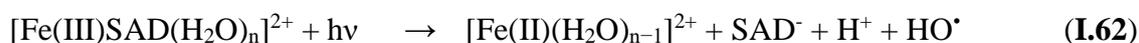
🏰 **Complexe Fe(III)-Salicylate et leurs dérivés (Fe(III)-SAD)**

Ces dernières années, l'étude de la photochimie des SADs et des complexes Fe(III)-SADs est un axe de recherche actuel. La photochimie d'une série de complexes 1:1 de Fe(III) avec des dérivés d'acide salicylique (SAD) en solution aqueuse a été étudiée, en utilisant le flash laser à 355 nm (PFL). Des expériences de photolyse par laser nanoseconde montrent que tous les complexes Fe(III)-SAD présentent une bonne stabilité photochimique sous excitation à 355 nm (les rendements quantiques de la photolyse ne dépassent pas 0,01) [168]. La photolyse par PFL à 355 nm de ces complexes ne montre aucune évidence de formation des radicaux hydroxyle.

Par conséquent, Il a été proposé que le photoprocessus primaire était un transfert d'électrons du SAD coordonné vers l'ion Fe(III) dans le complexe excité, conduisant à la formation de Fe(II) et du radical SAD phenoxy (SAD[•]) correspondant (**Eq I.61**).



Par contre, l'excitation des complexes Fe(III)SAD sous irradiation polychromatique (300-400 nm) a lieu par un transfert d'électrons des molécules d'eau coordonnées au centre métallique du Fe(III) pour produire le Fe(II) et le radical hydroxyle HO[•] (**Eq I. 62**) [165].



La photolyse des complexes de Fe(III)-SAD par PFL à 355 nm et une lampe au mercure combinée avec des filtres (365 nm) donne presque les mêmes rendements quantiques comme le montre le **tableau I.14**.

Tableau I-14: Stabilité thermique et photochimique des complexes Fe(III)-SAD en solutions aqueuses: pourcentage de décomposition à l'obscurité et rendements quantiques issu de la photolyse sous différentes conditions d'irradiation [168].

SAD	% de décomposition à l'obscurité après			Φ_{LFP355}	Φ_{365nm}
	18 h	90 h	190 h		
SA		Stable		0,008	0,011
5SSA		Stable		0,0033	0,0036
4HSA	2	5	9	0,003	0,01
6HSA	8	21	33	0,0036	0,0042
4NSA	4	7	10	< 0,001	0,0023
5NSA	2	5	10	< 0,001	0,0009

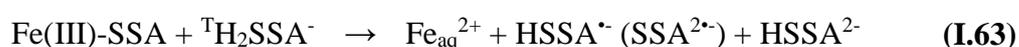
■ Complexe Fe(III)-Sulfosalicylate (SSA)

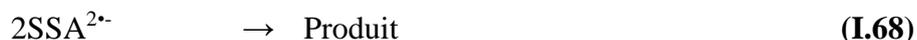
I.P. Pozdnyakov et al (2006) [171] ont étudié les propriétés photophysiques et photochimiques des solutions aqueuses de l'ion Fe(III) et de 5-sulfosalicylique (SSA) contenant le monocomplexe Fe^{III}-SSA et le ligand libre à pH = 3 par photolyse flash laser avec une résolution temporelle nanoseconde < et femtoseconde. Les solutions Fe^{III}-SSA sont violettes en raison d'une bande de transfert de charge (CT) avec un maximum à 505 nm.

Les résultats obtenus indiquent que sous irradiation stationnaire dans le domaine UV (308 nm) et visible (530 nm), le complexe Fe^{III}-SSA ne présente aucune activité photochimique. Une longue d'irradiation avec de la lumière dans ces régions ne provoque aucun changement dans le spectre d'absorption optique de la solution. Cependant, l'irradiation stationnaire (laser excimer XeCl, $\lambda_{ex} = 308$ nm) des solutions contenant à la fois le complexe et le ligand libre initie une disparition assez efficace de l'absorption du complexe Fe(III)-SSA.

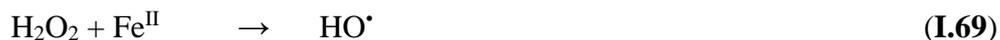
La photolyse flash laser femtoseconde montre que l'excitation du complexe Fe(III)-SSA dans la bande CT ($\lambda_{max} = 505$ nm, $\lambda_{ex} = 530$ nm) conduit à un processus de relaxation ultra rapide avec deux temps caractéristiques de 260 fs et 1,8 ps.

Ce système subit une réaction photochimique irréversible provenant d'un transfert d'électrons ($k = (9 \pm 2) \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) du ligand libre à l'état triplet vers le complexe Fe(III)-SSA. Ce transfert d'électrons s'accompagne d'un transfert d'énergie entre ces espèces ($k = (1,3 \pm 0,2) \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$).





Ji et al (2007) [198] ont montré qu'un photocatalyseur de la coordination des donneurs d'oxygène au fer, le complexe ferrique avec l'acide 5-sulfosalicylique supporté sur une résine pour cycloper le centre $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ sous irradiation visible peut générer efficacement des radicaux HO^\bullet à partir de H_2O_2 pour dégrader les composés organiques dans l'eau. Ces auteurs ont observé que la génération de H_2O_2 et Fe^{2+} sont quantifiables, cependant H_2O_2 diminue au cours de la réaction. La présence de ces deux produits implique la présence de Fenton (eq **I.69**) et like-Fenton (eq **I.70**):



I.2.6 Dégradation des Polluants par photoinduction des complexes organiques de Fe(III)

X OU et al (2010) [199] ont étudié la photodégradation de l'atrazine et la formation photochimique de Fe(II) et H_2O_2 dans des solutions aqueuses contenant de l'acide salicylique et du Fe(III) sous irradiation solaire simulée. La photodégradation de l'atrazine a suivi une cinétique de réaction de premier ordre, et la constante de vitesse (k) correspondant sa disparition photoinduite par le complexe Fe(III) -acide salicylique (Fe(III)-SA) n'était que de $0,0132 \text{ h}^{-1}$, soit environ un huitième de la constante de vitesse observée dans la solution de Fe(III) seul. ($0,115 \text{ h}^{-1}$). Les résultats montrent qu'en présence d'acide salicylique, la formation de Fe(II) est significativement augmentée mais que la génération de H_2O_2 est fortement diminuée et que la concentration du radical hydroxyle (HO^\bullet), est beaucoup plus faible, ce qui explique le faible taux de photodégradation de l'atrazine dans la solution de Fe(III)-SA .

I.3 Généralité sur le produit pharmaceutique étudié (CBZ)

Ces dernières années, les produits pharmaceutiques (PP) ont fait l'objet de nombreuses recherches environnementales, ce qui a suscité de grandes inquiétudes quant à leur présence, leur transformation, leur devenir et leur risques dans l'environnement [200–204]. Les produits pharmaceutiques ont été largement utilisés dans de nombreux domaines tels que la médecine, l'industrie, l'élevage, l'aquaculture et la vie quotidienne des gens. Ils deviennent omniprésents dans l'environnement en raison de leurs applications étendues et de leur présence persistante et de leurs comportements récalcitrants dans l'écosystème aquatique [205–209]. Les PPCP ont été détectés dans les eaux de surface, les eaux usées, les eaux souterraines et l'eau potable à des concentrations allant de $\text{ng} \cdot \text{L}^{-1}$ à $\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ à travers le monde [201,210–212], ce qui peut avoir un impact négatif sur l'écosystème et la santé humaine [210,213–215].

Parmi les nombreux produits pharmaceutiques, la carbamazépine (5H-dibenzo[b, f]azépine-5-carboxamide) ci-après dénommé CBZ est un médicament vendu sous le nom commercial Tegratol, en tant que médicament antiépileptique. Elle a été utilisée comme stabilisateur de l'humeur et par le traitement de la dépression bipolaire, la psychose excitée et la manie [216]. Chaque année, environ 1014 tonnes de CBZ sont consommées et cela donne plus de 30 tonnes de CBZ qui doivent être éliminées des effluents [217].

I.3.1 Toxicité

CBZ est un médicament cible en raison de son comportement récalcitrant et de sa persistance dans le milieu aquatique, sa présence dans les eaux de surface. Il peut présenter un risque potentiel pour la santé des humains et des écosystèmes aquatiques [218]. Ces concentrations ont été mesurées dans les eaux de surface (jusqu'à $647 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) [219], dans l'eau potable ($30 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) [220], et dans les eaux souterraines (jusqu'à $610 \text{ ng} \cdot \text{L}^{-1}$) [221]. Le **tableau I.15** présente des valeurs de CL_{50} sur des organismes de CBZ.

Tableau I-15: Toxicité de CBZ pour certaines espèces.

Composé	Espèce cible	Famille	CL_{50}	Références
Carbamazépine	Chironomus sp	Insecte	$> 4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[222]
	Ceriodaphnia dubia	Crustacé	$77,7 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[223]
	Thamnocephalus platyurus		$> 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[224]
	Hydra attenuata	Polype	$29,4 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$	[225]

I.3.2 Métabolite

CBZ est métabolisé par le cytochrome Système P450 dans le foie, produisant plusieurs métabolites [226], Ces métabolites peuvent agir pour inhiber la production pharmaceutique de forme active de CBZ. Les métabolites de ce médicament subissent des réactions entéro-hépatiques et sont finalement excrétées dans les urines. Trois voies métaboliques clés ont été répertoriées [227], la principale étant la formation de carbamazépine-10, 11-époxyde (CBZ-EP), un composé pharmacologiquement actif ayant des propriétés anticonvulsives. En outre, Le CBZ-EP est métabolisé en 10, 11-dihydro-10, 11-trans-dihydroxycarbamazépine (DiOH-CBZ). Plus tard, la DiOH-CBZ conduit à la formation de 9-hydroxyméthyl-10-carbamoylacridan. Une deuxième voie métabolique implique la production de composés hydroxylés, tels que le 2-hydroxycarbamazépine (2-OH-CBZ) et 3-hydroxycarbamazépine (3-OH-CBZ). La troisième voie métabolique mène à la formation de l'iminostilbène (IM). De plus, à l'intérieur des leucocytes, le CBZ et l'IM sont métabolisés en produits oxydatifs, notamment l'acridine (AI) et l'acridone (AO), qui sont connus pour être génotoxiques [228].

I.3.3 Elimination de CBZ par différents procédés

La carbamazépine (CBZ) a été détectée à la fréquence la plus élevée, qui finit dans les systèmes aquatiques via les stations d'épuration des eaux usées (STEP). L'identification et la quantification de la CBZ dans les eaux usées et des boues d'épuration est d'un intérêt majeur pour évaluer la toxicité des effluents traités rejetés dans l'environnement [229].

Plusieurs méthodes physiques et chimiques ont été développées pour éliminer la CBZ des solutions aqueuses, notamment l'adsorption qui a démontré l'efficacité d'une semaine en raison des propriétés récalcitrantes [230,231]. **Wu et al.** (2015) [232] ont observé une efficacité d'élimination de 23 % de la carbamazépine après le processus de traitement biologique conventionnel. L'écart dans quelques procédés entre les efficacités d'élimination pourrait être attribué à de nombreux facteurs, tels que les caractéristiques des boues activées et la composition des eaux usées.

Différentes techniques des procédés d'oxydation avancée à savoir UV/H₂O₂ [233], O₃/UV/H₂O₂ [234], dégradation photocatalytique assistée par TiO₂ [235–239], UV/Fe²⁺/H₂O₂ [240], Sonolyse [241], Complexe Fe(III)-carboxylate [242–244], électrochimique [245], persulfate activé thermiquement (PAT) [246], peromonopersulfate activé [247–249], UV/chlorination [250], oxide métallique [251] ont été utilisées.

Vogna et al (2004) ont démontré que la photolyse UV directe n'était pas efficace pour réduire la concentration de carbamazépine [252].

Le **tableau I.16** résume quelques études qui ont été fait entre les années 2018-2021 sur l'élimination de Carbamazépine par différents procédés d'oxydation avancée.

Tableau I-16: Résume les études d'élimination de CBZ.

Processus		Auteur	Résultats
Système homogène	Photolyse UV-254 nm	F. Ali et al (2018) [253]	L'efficacité de l'élimination de la CBZ a été considérablement améliorée en couplant H ₂ O ₂ avec UV et Fe ³⁺ /Fe ²⁺ , 7,5, 60,2, 74,3 et 90,6 % de dégradation de la CBZ ont été obtenus dans les conditions suivantes : UV, UV/H ₂ O ₂ , UV/ H ₂ O ₂ /Fe ³⁺ et UV/ H ₂ O ₂ /Fe ²⁺ . k = (8, 83 ± 0,27) × 10 ⁹ M ⁻¹ ·s ⁻¹ . [CBZ] = 21,16 μM, [H ₂ O ₂] = 1060,0 μM [Fe ²⁺] = 17,91 μM, [Fe ³⁺] = 17,91 μM UV intensité = 0,1 mW·cm ⁻²
	UVC-254 nm / H ₂ O ₂	P. Somathilake et al (2019) [233]	Plus de 95 % de CBZ introduite dans les eaux usées s'est rapidement dégradée en 4 minutes avec une constante de vitesse de premier ordre de 1,2 min ⁻¹ pour une dose optimale de H ₂ O ₂ de 100 mg/L. [CBZ] = 5 mg/L
	Fe ^{III} -citrate /UVA	Ghoul et al (2019) [242]	Elimination à 65% de CBZ à pH= 6,24, 87% à pH = 4,30 et 100% à pH=2,86 après 180 min. [Fe ^{III} -citrate] = 0,3 mM, [CBZ] = 0,01 mM Minéralisation de 70% après 6h. Le photoproduit époxyde est un intermédiaire qui réagit ensuite pour conduira la minéralisation.
	Fe ^{III} -NTA/UVA/ S ₂ O ₈ ²⁻	Y. Jin et al (2019) [243]	La spectroscopie de résonance de spin électronique (ESR) et les tests d'extinction des radicaux ont indiqué que les principales espèces réactives comprenaient SO ₄ ⁻ et les radicaux hydroxy (HO [*]) dans le processus UVA/Fe ^{III} -NTA/S ₂ O ₈ ²⁻ . [CBZ]= 42,3 μM, [Fe ^{III} -NTA] 1/1 = 0,05 mM, [S ₂ O ₈ ²⁻] = 1mM, pH= 7,0. Dégradation à 80 % de CBZ.

<p>Système hétérogène</p>	<p>PMS/ LaCoO₃</p>	<p>H. Guo et al (2020) [249]</p>	<p>Elimination de 100% de CBZ après 30 min RPE montre la génération des radicaux SO₄^{•-} et HO[•] SO₄^{•-} est l'oxydant le plus dominant pour dégrader le CBZ pH= 6,0, [PMS]= 0,5 mmol/L, [LaCoO₃] = 0,05 g/L, [CBZ]= 21,16 µmol/L.</p>
	<p>S-nZVI/ acide citrique</p>	<p>M.P. Rayaroth et al (2020) [254]</p>	<p>La principale espèce réactive produite dans le système S-nZVI-CA était l'oxygène singulet (¹O₂, établi au moyen d'une expérience de résonance électronique de spin (ESR)). Dans les conditions suivants, le système S-nZVI-1-CA a pu dégrader 84% de la CBZ, [CBZ]= 0,042 mM, [S-nZVI-1]=0,4 g/L, [CA]= 1mM.</p>
<p>FeOCl/ H₂O₂/UV</p>	<p>S. Sun et al (2021) [255]</p>	<p>Les effets de l'irradiation UV, de la concentration d'H₂O₂, de la concentration initiale de CBZ et du dosage du catalyseur sur l'efficacité de la dégradation de la CBZ ont été évalués. La concentration de H₂O₂ de 10 µM, un dosage de catalyseur de 0,2 g/L et la concentration initiale de CBZ de 100 µM ont conduit au taux d'élimination de CBZ le plus élevé de 92 % sous le système UV/ H₂O₂/FeOCl en 0,5 h.</p>	

S-nZVI : Fer zéro-valent sulfuré à l'échelle nanométrique.

I.4 Références

- [1] F. R. Lorriman, J. J. Rae, et G. H. Schmid, 9. Carboxylic Acids and their Derivatives. University of Toronto Press, 2019, p. 81-91. Consulté le: 21 juin 2021.
- [2] J. Amaya-Farfan et M. T. Bertoldo Pacheco, « AMINO ACIDS | Properties and Occurrence », in Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition (Second Edition), B. Caballero, Éd. Oxford: Academic Press, 2003, p. 181-192.
- [3] D. D. Perrin, B. Dempsey, et E. P. Serjeant, pKa prediction for organic acids and bases, vol. 1. Springer, 1981.
- [4] E. M. Thurman, Organic geochemistry of natural waters, vol. 2. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] E. M. Perdue, E. T. Gjessing, et W. Glaze, « Organic acids in aquatic ecosystems », 1990.
- [6] E. D. Baboukas, M. Kanakidou, et N. Mihalopoulos, « Carboxylic acids in gas and particulate phase above the Atlantic Ocean », J. Geophys. Res. Atmospheres, vol. 105, no D11, p. 14459-14471, 2000.
- [7] P. Saxena et L. M. Hildemann, « Water-soluble organics in atmospheric particles: A critical review of the literature and application of thermodynamics to identify candidate compounds », J. Atmospheric Chem., vol. 24, no 1, p. 57-109, 1996.
- [8] A. Chebbi et P. Carlier, « Carboxylic acids in the troposphere, occurrence, sources, and sinks: A review », Atmos. Environ., vol. 30, no 24, Art. no 24, 1996.
- [9] P. Khare, N. Kumar, K. M. Kumari, et S. S. Srivastava, « Atmospheric formic and acetic acids: An overview », Rev. Geophys., vol. 37, no 2, p. 227-248, 1999.
- [10] M. Legrand et al., « Origin of C2–C5 dicarboxylic acids in the European atmosphere inferred from year-round aerosol study conducted at a west-east transect », J. Geophys. Res. Atmospheres, vol. 112, no D23, 2007.
- [11] R. Adeleke, C. Nwangburuka, et B. Oboirien, « Origins, roles and fate of organic acids in soils: A review », South Afr. J. Bot., vol. 108, p. 393-406, 2017.
- [12] Y. I. Tsai et S.-C. Kuo, « Contributions of low molecular weight carboxylic acids to aerosols and wet deposition in a natural subtropical broad-leaved forest environment », Atmos. Environ., vol. 81, p. 270-279, 2013.
- [13] Q. T. Dinh, Z. Li, T. A. T. Tran, D. Wang, et D. Liang, « Role of organic acids on the bioavailability of selenium in soil: A review », Chemosphere, vol. 184, p. 618-635, 2017.
- [14] A. Potysz et al., « Metal mobilization from metallurgical wastes by soil organic acids », Chemosphere, vol. 178, p. 197-211, juill. 2017.
- [15] M. M. M. Hoque, K. Kawamura, et M. Uematsu, « Spatio-temporal distributions of dicarboxylic acids, ω -oxocarboxylic acids, pyruvic acid, α -dicarbonyls and fatty acids in the marine aerosols from the North and South Pacific », Atmospheric Res., vol. 185, p. 158-168, 2017.
- [16] S. Hatakeyama, T. Tanonaka, J. Weng, H. Bandow, H. Takagi, et H. Akimoto, « Ozone-cyclohexene reaction in air: Quantitative analysis of particulate products and the reaction mechanism », Environ. Sci. Technol., vol. 19, no 10, p. 935-942, 1985.
- [17] K. Kawamura et K. Usukura, « Distributions of low molecular weight dicarboxylic acids in the North Pacific aerosol samples », J. Oceanogr., vol. 49, no 3, p. 271-283, 1993.
- [18] R. Sempéré et K. Kawamura, « Low molecular weight dicarboxylic acids and related polar compounds in the remote marine rain samples collected from western Pacific », Atmos. Environ., vol. 30, no 10-11, p. 1609-1619, 1996.
- [19] K. Kawamura et S. Bikkina, « A review of dicarboxylic acids and related compounds in atmospheric aerosols: Molecular distributions, sources and transformation », Atmospheric Res., vol. 170, p. 140-160, 2016.
- [20] S. K. Boreddy, K. Kawamura, et E. Tachibana, « Long-term (2001–2013) observations of water-soluble dicarboxylic acids and related compounds over the western North Pacific: trends, seasonality and source apportionment », Sci. Rep., vol. 7, no 1, p. 1-12, 2017.
- [21] D. A. Hegg, S. Gao, et H. Jonsson, « Measurements of selected dicarboxylic acids in marine cloud water », Atmospheric Res., vol. 62, no 1-2, Art. no 1-2, 2002.
- [22] W. C. Keene et al., « Carboxylic acids in clouds at a high-elevation forested site in central Virginia », J. Geophys. Res. Atmospheres, vol. 100, no D5, Art. no D5, 1995.

- [23] M. Löflund, A. Kasper-Giebl, B. Schuster, H. Giebl, R. Hitzenberger, et H. Puxbaum, « Formic, acetic, oxalic, malonic and succinic acid concentrations and their contribution to organic carbon in cloud water », *Atmos. Environ.*, vol. 36, no 9, Art. no 9, 2002.
- [24] H. A. Khwaja, S. Brudnoy, et L. Husain, « Chemical characterization of three summer cloud episodes at Whiteface Mountain », *Chemosphere*, vol. 31, no 5, Art. no 5, 1995.
- [25] W. C. Keene, J. N. Galloway, et J. D. Holden Jr, « Measurement of weak organic acidity in precipitation from remote areas of the world », *J. Geophys. Res. Oceans*, vol. 88, no C9, p. 5122-5130, 1983.
- [26] W. C. Keene et J. N. Galloway, « Considerations regarding sources for formic and acetic acids in the troposphere », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 91, no D13, p. 14466-14474, 1986.
- [27] W. R. Hartmann, M. O. Andreae, et G. Helas, « Measurements of organic acids over central Germany », *Atmospheric Environ.* 1967, vol. 23, no 7, p. 1531-1533, 1989.
- [28] M. Hallquist et al., « The formation, properties and impact of secondary organic aerosol: current and emerging issues », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 9, no 14, p. 5155-5236, 2009.
- [29] M. M. Theron et J. R. Lues, *Organic acids and food preservation*. CRC press, 2010.
- [30] R. Scherer, A. C. P. Rybka, C. A. Ballus, A. D. Meinhart, J. T. Filho, et H. T. Godoy, « Validation of a HPLC method for simultaneous determination of main organic acids in fruits and juices », *Food Chem.*, vol. 135, no 1, p. 150-154, nov. 2012.
- [31] C. Sweetman, V. O. Sadras, R. D. Hancock, K. L. Soole, et C. M. Ford, « Metabolic effects of elevated temperature on organic acid degradation in ripening *Vitis vinifera* fruit », *J. Exp. Bot.*, vol. 65, no 20, p. 5975-5988, nov. 2014.
- [32] R. P. Walker et F. Famiani, « Organic acids in fruits: metabolism, functions and contents », *Hortic Rev.*, vol. 45, p. 371-430, 2018.
- [33] R. P. Walker et F. Famiani, « Organic acids in fruits: metabolism, functions and contents », *Hortic Rev.*, vol. 45, p. 371-430, 2018.
- [34] S. D. Cook, « An historical review of phenylacetic acid », *Plant Cell Physiol.*, vol. 60, no 2, p. 243-254, 2019.
- [35] B. C. Behera, « Citric acid from *Aspergillus niger*: a comprehensive overview », *Crit. Rev. Microbiol.*, vol. 46, no 6, p. 727-749, 2020.
- [36] C. M. Ford, « The biochemistry of organic acids in the grape », *Biochem Grape Berr*, vol. 22, p. 67-88, 2012.
- [37] F. Famiani, A. Battistelli, S. Moscatello, J. G. Cruz-Castillo, et R. P. Walker, « The organic acids that are accumulated in the flesh of fruits: occurrence, metabolism and factors affecting their contents-a review », *Rev. Chapingo Ser. Hortic.*, vol. 21, no 2, p. 97-128, 2015.
- [38] F. Famiani et al., « Phosphoenolpyruvate carboxykinase, pyruvate orthophosphate dikinase and isocitrate lyase in both tomato fruits and leaves, and in the flesh of peach and some other fruits », *J. Plant Physiol.*, vol. 202, p. 34-44, 2016.
- [39] K. L. Penniston, S. Y. Nakada, R. P. Holmes, et D. G. Assimos, « Quantitative assessment of citric acid in lemon juice, lime juice, and commercially-available fruit juice products », *J. Endourol.*, vol. 22, no 3, p. 567-570, 2008.
- [40] S. Bikkina, K. Kawamura, Y. Miyazaki, et P. Fu, « High abundances of oxalic, azelaic, and glyoxylic acids and methylglyoxal in the open ocean with high biological activity: Implication for secondary OA formation from isoprene », *Geophys. Res. Lett.*, vol. 41, no 10, p. 3649-3657, 2014.
- [41] R. Sempéré et K. Kawamura, « Trans-hemispheric contribution of C2–C10 α , ω -dicarboxylic acids, and related polar compounds to water-soluble organic carbon in the western Pacific aerosols in relation to photochemical oxidation reactions », *Glob. Biogeochem. Cycles*, vol. 17, no 2, 2003.
- [42] G. Shui et L. P. Leong, « Separation and determination of organic acids and phenolic compounds in fruit juices and drinks by high-performance liquid chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 977, no 1, p. 89-96, 2002.
- [43] C. Dong, Y. Mei, et L. Chen, « Simultaneous determination of sorbic and benzoic acids in food dressing by headspace solid-phase microextraction and gas chromatography », *J. Chromatogr. A*, vol. 1117, no 1, p. 109-114, 2006.

- [44] M. Karabacak, Z. Cinar, M. Kurt, S. Sudha, et N. Sundaraganesan, « FT-IR, FT-Raman, NMR and UV-vis spectra, vibrational assignments and DFT calculations of 4-butyl benzoic acid », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 85, no 1, p. 179-189, 2012.
- [45] R. Świsłocka, M. Samsonowicz, E. Regulska, et W. Lewandowski, « Molecular structure of 4-aminobenzoic acid salts with alkali metals », *J. Mol. Struct.*, vol. 792, p. 227-238, 2006.
- [46] H. Z. Lian, L. Mao, X. L. Ye, et J. Miao, « Simultaneous determination of oxalic, fumaric, maleic and succinic acids in tartaric and malic acids for pharmaceutical use by ion-suppression reversed-phase high performance liquid chromatography », *J. Pharm. Biomed. Anal.*, vol. 19, no 3-4, p. 621-625, 1999.
- [47] T. B. Field, J. L. McCourt, et W. A. E. McBryde, « Composition and stability of iron and copper citrate complexes in aqueous solution », *Can. J. Chem.*, vol. 52, no 17, p. 3119-3124, 1974.
- [48] M. M. Kosanić, « Photocatalytic degradation of oxalic acid over TiO₂ power », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 119, no 2, p. 119-122, 1998.
- [49] C. K. Schmidt, M. Fleig, F. Sacher, et H.-J. Brauch, « Occurrence of aminopolycarboxylates in the aquatic environment of Germany », *Environ. Pollut.*, vol. 131, no 1, p. 107-124, sept. 2004.
- [50] C. E. O. Andrade, A. F. Oliveira, A. A. Neves, et M. E. L. Queiroz, « A new spectrophotometric method for determination of EDTA in water using its complex with Mn (III) », *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 168, p. 253-257, 2016.
- [51] K. A. Sashkina, A. V. Polukhin, V. S. Labko, A. B. Ayupov, A. I. Lysikov, et E. V. Parkhomchuk, « Ferri-silicalites as heterogeneous Fenton-type catalysts for radiocobalt removal from EDTA chelates », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 185, p. 353-361, 2016.
- [52] B. Bayri et al., « Complexing properties of the main organic acids used in decontamination solutions for nuclear power plants and reactions involved in their degradation or elimination », *Nucl. Eng. Des.*, vol. 160, no 1-2, p. 159-170, 1996.
- [53] C. J. Dodge et A. J. Francis, « Photodegradation of a ternary iron (III)- Uranium (VI)- Citric acid complex », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no 9, p. 2094-2100, 2002.
- [54] C. Su et R. W. Puls, « Nitrate reduction by zerovalent iron: effects of formate, oxalate, citrate, chloride, sulfate, borate, and phosphate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 38, no 9, p. 2715-2720, 2004.
- [55] C. Y. Kwan et W. Chu, « A study of the reaction mechanisms of the degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid by oxalate-mediated photooxidation », *Water Res.*, vol. 38, no 19, p. 4213-4221, 2004.
- [56] S. Garcia-Segura, E. Brillas, L. Cornejo-Ponce, et R. Salazar, « Effect of the Fe³⁺/Cu²⁺ ratio on the removal of the recalcitrant oxalic and oxamic acids by electro-Fenton and solar photoelectro-Fenton », *Sol. Energy*, vol. 124, p. 242-253, 2016.
- [57] B. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, A. El-Ghenymy, J. L. Guzmán-Mar, et E. J. Ruiz-Ruiz, « Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis », *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, p. 34-42, 2016.
- [58] S. Rajaram, « The effect of vegetarian diet, plant foods, and phytochemicals on hemostasis and thrombosis », *Am. J. Clin. Nutr.*, vol. 78, no 3, p. 552S-558S, 2003.
- [59] S. Denkin, S. Byrne, C. Jie, et Y. Zhang, « Gene expression profiling analysis of *Mycobacterium tuberculosis* genes in response to salicylate », *Arch. Microbiol.*, vol. 184, no 3, p. 152-157, 2005.
- [60] Y. He, C. Wu, et W. Kong, « Theoretical and experimental studies of water complexes of p-and o-aminobenzoic acid », *J. Phys. Chem. A*, vol. 109, no 12, p. 2809-2815, 2005.
- [61] R. Kanakam, A. P. Shakunthala, S. Chidambaram, M. S. V. Pathy, et H. V. L. Udupa, « Electroreduction of p-nitrobenzoic acid at a rotating cathode », *Electrochimica Acta*, vol. 16, no 3, p. 423-427, 1971.
- [62] Y. Kamaya, Y. Fukaya, et K. Suzuki, « Acute toxicity of benzoic acids to the crustacean *Daphnia magna* », *Chemosphere*, vol. 59, no 2, Art. no 2, 2005.
- [63] L.-G. Yan, J. Wang, H.-Q. Yu, Q. Wei, B. Du, et X.-Q. Shan, « Adsorption of benzoic acid by CTAB exchanged montmorillonite », *Appl. Clay Sci.*, vol. 37, no 3-4, p. 226-230, 2007.
- [64] X. X. Zhang et al., « Degradability of five aromatic compounds in a pilot wastewater treatment system », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 58, no 2, p. 94-98, 2006.

- [65] A. Wibbertmann, I. Mangelsdorf, K. Gamon, et R. Sedlak, « Toxicological properties and risk assessment of the anionic surfactants category: Alkyl sulfates, primary alkane sulfonates, and α -olefin sulfonates », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 74, no 5, p. 1089-1106, 2011.
- [66] K. K. Garg et B. Prasad, « Treatment of toxic pollutants of purified terephthalic acid waste water: A review », *Environ. Technol. Innov.*, vol. 8, p. 191-217, 2017.
- [67] 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.
- [68] T. P. Knepper, « Synthetic chelating agents and compounds exhibiting complexing properties in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 22, no 10, p. 708-724, 2003.
- [69] J. S. Jaworska, D. Schowanek, et T. C. Feijtel, « Environmental risk assessment for trisodium [S, S]-ethylene diamine disuccinate, a biodegradable chelator used in detergent applications », *Chemosphere*, vol. 38, no 15, p. 3597-3625, 1999.
- [70] V. Sýkora, P. Pitter, I. Bittnerová, et T. Lederer, « Biodegradability of ethylenediamine-based complexing agents », *Water Res.*, vol. 35, no 8, p. 2010-2016, 2001.
- [71] J. C. Friedly, D. B. Kent, et J. A. Davis, « Simulation of the mobility of metal- EDTA complexes in groundwater: The influence of contaminant metals », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no 3, p. 355-363, 2002.
- [72] E. Sylwester, « Effect of EDTA on plutonium migration », *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, vol. 250, no 1, p. 47-53, 2001.
- [73] C. Oviedo et J. Rodríguez, « EDTA: the chelating agent under environmental scrutiny », *Quimica Nova*, vol. 26, p. 901-905, 2003.
- [74] Q. Bu, B. Wang, J. Huang, S. Deng, et G. Yu, « Pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment in China: A review », *J. Hazard. Mater.*, vol. 262, p. 189-211, nov. 2013.
- [75] C. Miège, J. M. Choubert, L. Ribeiro, M. Eusèbe, et M. Coquery, « Fate of pharmaceuticals and personal care products in wastewater treatment plants – Conception of a database and first results », *Environ. Pollut.*, vol. 157, no 5, p. 1721-1726, mai 2009.
- [76] R. López-Serna, A. Jurado, E. Vázquez-Suñé, J. Carrera, M. Petrović, et D. Barceló, « Occurrence of 95 pharmaceuticals and transformation products in urban groundwaters underlying the metropolis of Barcelona, Spain », *Environ. Pollut.*, vol. 174, p. 305-315, mars 2013.
- [77] C. I. Kosma, D. A. Lambropoulou, et T. A. Albanis, « Investigation of PPCPs in wastewater treatment plants in Greece: Occurrence, removal and environmental risk assessment », *Sci. Total Environ.*, vol. 466-467, p. 421-438, janv. 2014.
- [78] « SDB-9731-FR-FR.pdf ». Consulté le: 7 janvier 2022. [En ligne]. Disponible sur: <https://www.carlroth.com/medias/SDB-9731-FR>
- [79] S. H. Dromgoole et H. I. Maibach, « Sunscreening agent intolerance: contact and photocontact sensitization and contact urticaria », *J. Am. Acad. Dermatol.*, vol. 22, no 6, p. 1068-1078, 1990.
- [80] H.-R. Buser, M. E. Balmer, P. Schmid, et M. Kohler, « Occurrence of UV filters 4-methylbenzylidene camphor and octocrylene in fish from various Swiss rivers with inputs from wastewater treatment plants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 40, no 5, p. 1427-1431, 2006.
- [81] M. S. Díaz-Cruz, M. Llorca, et D. Barceló, « Organic UV filters and their photodegradates, metabolites and disinfection by-products in the aquatic environment », *TrAC Trends Anal. Chem.*, vol. 27, no 10, p. 873-887, 2008.
- [82] S. L. Andrianirinarivelo, J.-F. Pilichowski, et M. Bolte, « Nitritotriacetic acid transformation photo-induced by complexation with iron (III) in aqueous solution », *Transit. Met. Chem.*, vol. 18, no 1, p. 37-41, 1993.
- [83] K. Pirkanniemi, S. Metsärinne, et M. Sillanpää, « Degradation of EDTA and novel complexing agents in pulp and paper mill process and waste waters by Fenton's reagent », *J. Hazard. Mater.*, vol. 147, no 1-2, p. 556-561, 2007.
- [84] F. G. Kari et W. Giger, « Speciation and fate of ethylenediaminetetraacetate (EDTA) in municipal wastewater treatment », *Water Res.*, vol. 30, no 1, p. 122-134, 1996.
- [85] T. J. Barden, M. Y. Croft, E. J. Murby, et R. J. Wells, « Gas chromatographic determination of organic acids from fruit juices by combined resin mediated methylation and extraction in supercritical carbon dioxide », *J. Chromatogr. A*, vol. 785, no 1-2, p. 251-261, 1997.

- [86] T. Pérez-Ruiz, C. Martínez-Lozano, et M. D. García-Martínez, « Chemiluminescent determination of EDTA and related compounds using tris (2, 2'-bipyridyl) ruthenium (III) photogenerated on-line », *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 391, no 4, p. 1451-1457, 2008.
- [87] Y. C. Lee, « Fluorometric Determination of EDTA and EGTA Using Terbium–Salicylate Complex », *Anal. Biochem.*, vol. 293, no 1, p. 120-123, 2001.
- [88] A. A. Krokidis, N. C. Megoulas, et M. A. Koupparis, « EDTA determination in pharmaceutical formulations and canned foods based on ion chromatography with suppressed conductimetric detection », *Anal. Chim. Acta*, vol. 535, no 1-2, p. 57-63, 2005.
- [89] G. R. Cawthray, « An improved reversed-phase liquid chromatographic method for the analysis of low-molecular mass organic acids in plant root exudates », *J. Chromatogr. A*, vol. 1011, no 1-2, p. 233-240, 2003.
- [90] T. Kemmei, S. Kodama, H. Fujishima, A. Yamamoto, Y. Inoue, et K. Hayakawa, « Determination of ethylenediaminetetraacetic acid in sea water by solid-phase extraction and high-performance liquid chromatography », *Anal. Chim. Acta*, vol. 709, p. 54-58, 2012.
- [91] T. Kemmei, S. Kodama, A. Yamamoto, Y. Inoue, et K. Hayakawa, « Determination of ethylenediaminetetraacetic acid in foods by reversed-phase high-performance liquid chromatography », *Food Chem.*, vol. 138, no 2-3, p. 866-869, 2013.
- [92] F. Chiumiento, A. D'Aloise, F. Marchegiani, et V. Melai, « Determination of EDTA in feed and premix formulations by HPLC-DAD », *Food Chem.*, vol. 175, p. 452-456, 2015.
- [93] M. Navarro-Pascual-Ahuir, M. J. Lerma-García, E. F. Simó-Alfonso, et J. M. Herrero-Martínez, « Quality control of fruit juices by using organic acids determined by capillary zone electrophoresis with poly (vinyl alcohol)-coated bubble cell capillaries », *Food Chem.*, vol. 188, p. 596-603, 2015.
- [94] M. Navarro-Pascual-Ahuir, M. J. Lerma-García, E. F. Simó-Alfonso, et J. M. Herrero-Martínez, « Analysis of aliphatic organic acids in commercial fruit juices by capillary electrophoresis with indirect UV detection: application to differentiation of fruit juices », *Food Anal. Methods*, vol. 10, no 12, p. 3991-4002, 2017.
- [95] L. Pont, J. Barbosa, et F. Benavente, « A rapid and simple method for the determination of organic acids in proteolytic enzymes by capillary electrophoresis with indirect ultraviolet detection », *Microchem. J.*, vol. 158, p. 105204, 2020.
- [96] J. Wang, J. Yu, X. Z. Kong, et L. Hou, « Spectrophotometric determination of EDTA in aqueous solution through ferriox formation using sodium sulfite as the reducer », *Chemosphere*, vol. 91, no 3, p. 351-357, 2013.
- [97] P. G. Eger, F. Helleis, G. Schuster, G. J. Phillips, J. Lelieveld, et J. N. Crowley, « Chemical ionization quadrupole mass spectrometer with an electrical discharge ion source for atmospheric trace gas measurement », *Atmospheric Meas. Tech.*, vol. 12, no 3, p. 1935-1954, 2019.
- [98] J. Li, « 17 β -estradiol degradation photoinduced by iron complex, clay and iron oxide minerals: effect of the iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II; Université de Wuhan, 2010.
- [99] L. Wang, « Photodegradation of organic pollutants induced by Fe (III)-oxalate complexes in aqueous solution », PhD Thesis, Clermont-Ferrand 2, 2008.
- [100] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [101] M. I. Guzman, « Photocatalytic activity: experimental features to report in heterogeneous photocatalysis », *Materials*, vol. 11, no 10, p. 1990, 2018.
- [102] M. I. Guzman et A. J. Eugene, « Aqueous Photochemistry of 2-Oxocarboxylic Acids: Evidence, Mechanisms, and Atmospheric Impact », *Molecules*, vol. 26, no 17, p. 5278, 2021.
- [103] S. A. Epstein et S. A. Nizkorodov, « A comparison of the chemical sinks of atmospheric organics in the gas and aqueous phase », *Atmospheric Chem. Phys.*, vol. 12, no 17, p. 8205-8222, 2012.
- [104] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, et A. B. Ross, « Reactivity of HO₂/O- 2 radicals in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no 4, Art. no 4, 1985.
- [105] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, et 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, no 2-3, Art. no 2-3, 2008.
- [106] M. Vedrenne, R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia, B. A. Frontana-Uribe, M. Hernandez-Esparza, et J. M. de Andrés, « herr », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 292-301, 2012.

- [107] N. Seraghni, I. Ghoul, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, et T. Sehili, « kwan », *Environ. Technol.*, vol. 39, no 22, Art. no 22, 2018.
- [108] J. Guo, J. Zhang, C. Chen, et Y. Lan, « Rapid photodegradation of methyl orange by oxalic acid assisted with cathode material of lithium ion batteries LiFePO₄ », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 62, p. 187-191, 2016.
- [109] Z. D. Draganic, M. M. Kosanic, et M. T. Nenadovic, « Competition studies of the hydroxyl radical reactions in some. gamma.-ray irradiated aqueous solutions at different pH values », *J. Phys. Chem.*, vol. 71, no 8, p. 2390-2395, 1967.
- [110] I. G. Draganic et O. Gal, « RADIATION CHEMISTRY OF OXALIC ACID AND OXALATES. », *Radiat Res Rev* 3 No 2-3 167-207 Oct 1971, 1971.
- [111] C. Y. Kwan et W. Chu, « The role of organic ligands in ferrous-induced photochemical degradation of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid », *Chemosphere*, vol. 67, no 8, p. 1601-1611, 2007.
- [112] E. M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, et F. J. Beltrán, « Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no 1-2, p. 214-222, 2009.
- [113] E. M. Rodríguez, G. Fernández, N. Klammerth, M. I. Maldonado, P. M. Álvarez, et S. Malato, « Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no 3-4, p. 228-237, 2010.
- [114] J.-M. Herrmann, M.-N. Mozzanega, et P. Pichat, *J. Photochem.*, vol. 22, no 4, p. 333-343, 1983.
- [115] M. O. Andreae, R. W. Talbot, et S.-M. Li, « Atmospheric measurements of pyruvic and formic acid », *J. Geophys. Res. Atmospheres*, vol. 92, no D6, p. 6635-6641, 1987.
- [116] A. Mellouki et Y. Mu, « On the atmospheric degradation of pyruvic acid in the gas phase », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 157, no 2-3, p. 295-300, 2003.
- [117] S. Yamamoto et R. A. Back, « The photolysis and thermal decomposition of pyruvic acid in the gas phase », *Can. J. Chem.*, vol. 63, no 2, p. 549-554, 1985.
- [118] M. G. Berges et P. Warneck, « Product quantum yields for the 350 nm photodecomposition of pyruvic acid in air », *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.*, vol. 96, no 3, p. 413-416, 1992.
- [119] G. F. Vesley et P. A. Leermakers, « The photochemistry of α -keto acids and α -keto esters. III. Photolysis of pyruvic acid in the vapor phase », *J. Phys. Chem.*, vol. 68, no 8, p. 2364-2366, 1964.
- [120] A. E. Reed Harris et al., « Multiphase photochemistry of pyruvic acid under atmospheric conditions », *J. Phys. Chem. A*, vol. 121, no 18, p. 3327-3339, 2017.
- [121] J. Guo, Y. Du, Y. Lan, et J. Mao, « Photodegradation mechanism and kinetics of methyl orange catalyzed by Fe (III) and citric acid », *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no 2-3, Art. no 2-3, 2011.
- [122] R. A. Back et S. Yamamoto, « The gas-phase photochemistry and thermal decomposition of glyoxylic acid », *Can. J. Chem.*, vol. 63, no 2, p. 542-548, 1985.
- [123] C.-H. Ho, C.-Y. Shieh, C.-L. Tseng, et J.-L. Lin, « ber », *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no 46, p. 18134-18140, 2008.
- [124] A. J. Eugene, S.-S. Xia, et M. I. Guzman, « Aqueous photochemistry of glyoxylic acid », *J. Phys. Chem. A*, vol. 120, no 21, p. 3817-3826, 2016.
- [125] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Y. Vorobyev, A. I. Kruppa, et H. Lemmetyinen, « Photochemistry of sulfosalicylic acid in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 162, no 1, p. 153-162, 2004.
- [126] F. J. Stevenson, *Humus chemistry: genesis, composition, reactions*. John Wiley & Sons, 1994.
- [127] P. B. Bisht, M. Okamoto, et S. Hirayama, « Effect of High Pressure on Enol- Keto Tautomerization in Salicylic Acid: A Study by Steady-State Absorption and Fluorescence Measurements », *J. Phys. Chem. B*, vol. 101, no 44, p. 8850-8855, 1997.
- [128] H.-C. Lüdemann, F. Hillenkamp, et R. W. Redmond, « Photoinduced hydrogen atom transfer in salicylic acid derivatives used as matrix-assisted laser desorption/ionization (MALDI) matrices », *J. Phys. Chem. A*, vol. 104, no 17, p. 3884-3893, 2000.
- [129] X. Ou, C. Wang, F. Zhang, X. Quan, Y. Ma, et H. Liu, « Complexation of iron by salicylic acid and its effect on atrazine photodegradation in aqueous solution », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 4, no 2, Art. no 2, juin 2010.

- [130] I. P. Pozdnyakov, Y. A. Sosedova, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et N. M. Bazhin, « Photochemistry of salicylate anion in aqueous solution », *Russ. Chem. Bull.*, vol. 56, no 7, p. 1318-1324, 2007.
- [131] M. Haddou, « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [132] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, et V. P. Grivin, « Photophysics and photochemistry of 2-aminobenzoic acid anion in aqueous solution », *J. Phys. Chem. A*, vol. 113, no 51, p. 14109-14114, 2009.
- [133] S. Chiron et al., « Bicarbonate-enhanced transformation of phenol upon irradiation of hematite, nitrate, and nitrite », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, no 1, p. 91-100, 2009.
- [134] L. Mao, C. Meng, C. Zeng, Y. Ji, X. Yang, et S. Gao, « The effect of nitrate, bicarbonate and natural organic matter on the degradation of sunscreen agent p-aminobenzoic acid by simulated solar irradiation », *Sci. Total Environ.*, vol. 409, no 24, p. 5376-5381, 2011.
- [135] D. L. Kouadio et al., « Etude de la dégradation photochimique de l'acide meclofenamique », *LARHYSS J. P-ISSN 1112-3680E-ISSN 2521-9782*, no 20, 2014.
- [136] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [137] M. el M. Benachrine et N. Debbache, « Comportement d'un oxyhydroxyde de Fe (III) vis-à-vis d'un produit pharmaceutique en solution aqueuse en présence de lumières naturelle et simulée », PhD Thesis, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة, 2017.
- [138] S. O. Pehkonen, Y. Erel, et M. R. Hoffmann, « Simultaneous spectrophotometric measurement of iron (II) and iron (III) in atmospheric water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no 9, p. 1731-1736, 1992.
- [139] B. C. Faust et 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, no 1, p. 79-89, 1990.
- [140] A. G. Tekerlekopoulou, S. Pavlou, et D. V. Vayenas, « Removal of ammonium, iron and manganese from potable water in biofiltration units: a review », *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 88, no 5, p. 751-773, 2013.
- [141] D. Ellis, C. Bouchard, et G. Lantagne, « Removal of iron and manganese from groundwater by oxidation and microfiltration », *Desalination*, vol. 130, no 3, p. 255-264, 2000.
- [142] « EC-Official Journal of the European Communities, Drinking water quality intended for human consumption, Brussels, Belgium L330/32, Council Directive 98/83/EC, (December 12, 1998) - Bing ». (consulté le 3 janvier 2022).
- [143] Q. Zheng et al., « Iron overload promotes erythroid apoptosis through regulating HIF-1 α /ROS signaling pathway in patients with myelodysplastic syndrome », *Leuk. Res.*, vol. 58, p. 55-62, 2017.
- [144] B. Das et al., « Removal of iron from groundwater by ash: A systematic study of a traditional method », *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no 3, p. 834-841, 2007.
- [145] G. D. Michalakos, J. M. Nieva, D. V. Vayenas, et G. Lyberatos, « Removal of iron from potable water using a trickling filter », *Water Res.*, vol. 31, no 5, p. 991-996, 1997.
- [146] N. Khatri, S. Tyagi, et D. Rawtani, « Recent strategies for the removal of iron from water: A review », *J. Water Process Eng.*, vol. 19, p. 291-304, 2017.
- [147] C. M. Flynn Jr, « Hydrolysis of inorganic iron (III) salts », *Chem. Rev.*, vol. 84, no 1, p. 31-41, 1984.
- [148] R. Byrne, L. R. Kump, et K. J. Cantrell, « The influence of temperature and pH on trace metal speciation in seawater », *Mar. Chem.*, vol. 25, no 2, p. 163-181, 1988.
- [149] F. J. Millero et S. Sotolongo, « The oxidation of Fe (II) with H₂O₂ in seawater », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 53, no 8, p. 1867-1873, 1989.
- [150] E. M. Thurman, « Organic Geochemistry of Natural Waters. (Martinus Nijhoff/DR W. Junk: Dordrecht, The Netherlands.) », 1985.
- [151] W. Sunda et S. Huntsman, « Effect of pH, light, and temperature on Fe-EDTA chelation and Fe hydrolysis in seawater », *Mar. Chem.*, vol. 84, no 1-2, p. 35-47, 2003.
- [152] M. R. A. Silva, A. G. Trovó, et R. F. P. Nogueira, « Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 191, no 2-3, p. 187-192, 2007.

- [153] K. Kuma, S. Nakabayashi, et K. Matsunaga, « Photoreduction of Fe (III) by hydroxycarboxylic acids in seawater », *Water Res.*, vol. 29, no 6, Art. no 6, 1995.
- [154] R. J. Knight et R. N. Sylva, « Spectrophotometric investigation of iron (III) hydrolysis in light and heavy water at 25 C », *J. Inorg. Nucl. Chem.*, vol. 37, no 3, p. 779-783, 1975.
- [155] A. Stefánsson, « Iron (III) hydrolysis and solubility at 25 C », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no 17, p. 6117-6123, 2007.
- [156] J. De Laat et H. Gallard, « Catalytic decomposition of hydrogen peroxide by Fe (III) in homogeneous aqueous solution: mechanism and kinetic modeling », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no 16, p. 2726-2732, 1999.
- [157] G. R. Helz, R. G. Zepp, et D. G. Crosby, « Aquatic and surface photochemistry. », 1994.
- [158] I. Ghoul et al., « Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, p. 147-155, 2019.
- [159] 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.
- [160] M. E. Benssassi et al., « Removal of paracetamol in the presence of iron (III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation », *Sep. Purif. Technol.*, p. 118195, 2020.
- [161] M. E. Benssassi, L. Mammeri, T. Sehili, et M. Canle, « First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, p. 113132, 2021.
- [162] L. H. Keith, « Identification of organic compounds in unbleached treated kraft paper mill waste waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 10, no 6, Art. no 6, 1976.
- [163] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, et F. S. G. Einschlag, « Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, no 3-4, Art. no 3-4, 2010.
- [164] M. Haddou, « Dégénération de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène: procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », PhD Thesis, Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 2010.
- [165] D. A. Nichela et al., « Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170, p. 312-321, 2015.
- [166] W. Feng et D. Nansheng, « Photochemistry of hydrolytic iron (III) species and photoinduced degradation of organic compounds. A minireview », *Chemosphere*, vol. 41, no 8, p. 1137-1147, 2000.
- [167] F. J. Stevenson, *Humus Chemistry: Genesis, Composition, Reactions*. John Wiley & Sons, 1994.
- [168] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et E. Oliveros, « photochemistry of Fe(III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 307-308, p. 9-15, juillet 2015.
- [169] R. T. Foley et R. C. Anderson, « Spectrophotometric studies on complex formation with sulfosalicylic acid. I. With iron III », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no 3, p. 1195-1197, 1948.
- [170] V. Salvadó, X. Ribas, et M. Valiente, « The chemistry of iron in biosystems—IV. Complex formation between iron (III) and 5-sulphosalicylic acid, in aqueous solution », *Polyhedron*, vol. 9, no 22, p. 2675-2679, 1990.
- [171] I. P. Pozdnyakov et al., « Photochemistry of Fe (III) and sulfosalicylic acid aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 182, no 1, p. 75-81, 2006.
- [172] V. Oprea, V. Valica, C. Cheptănaru, M. Nistorica, et V. Remiș, « Photometric determination of Fe (III) with sulfosalicylic acid using the standard addition method in oral drops Ferropol », *Curierul Med.*, vol. 59, no 2, p. 11-14, 2016.
- [173] L. G. Sillen, A. E. Martell, et J. Bjerrum, « Stability constants of metal-ion complexes. », *Chemical Society*, 1964.
- [174] I. P. Pozdnyakov, A. A. Melnikov, R. Šípoš, S. V. Chekalin, et J. Šima, « Photophysics of Fe(III) complexes with fluorosalicylic acid isomers in aqueous solutions », *Chem. Phys. Lett.*, vol. 660, p. 209-213, sept. 2016.
- [175] R. G. Zepp, B. C. Faust, et J. Hoigne, « Hydroxyl radical formation in aqueous reactions (pH 3-8) of iron (II) with hydrogen peroxide: the photo-Fenton reaction », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no 2, p. 313-319, 1992.

- [176] P. Cieřla, P. Kocot, P. Mytych, et Z. Stasicka, « Homogeneous photocatalysis by transition metal complexes in the environment », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 224, no 1-2, p. 17-33, 2004.
- [177] P. Boule, M. Bolte, et C. Richard, « Phototransformations induced in aquatic media by NO₃⁻/NO₂⁻, Fe III and humic substances », *Environ. Photochem.*, p. 181-215, 1999.
- [178] H. Kawaguchi et A. Inagaki, « Photochemical generation rates of hydroxyl radical in aqueous solutions containing Fe (III)-hydroxy complex », *Chemosphere*, vol. 27, no 12, p. 2381-2387, 1993.
- [179] J. M. Joseph, R. Varghese, et C. T. Aravindakumar, « Photoproduction of hydroxyl radicals from Fe (III)-hydroxy complex: a quantitative assessment », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 146, no 1-2, p. 67-73, 2001.
- [180] J. J. Pignatello, « Dark and photoassisted iron (3+)-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no 5, p. 944-951, 1992.
- [181] T. D. Waite, « Role of iron in light-induced environmental processes », in *Environmental Photochemistry Part II*, Springer, 2005, p. 255-298.
- [182] C. H. Langford et J. H. Carey, « The Charge Transfer Photochemistry of the Hexaaquoiron (III) Ion, the Chloropentaaquoiron (III) Ion, and the μ -Dihydroxo Dimer Explored with tert-Butyl Alcohol Scavenging », *Can. J. Chem.*, vol. 53, no 16, p. 2430-2435, 1975.
- [183] H.-J. Benkelberg et P. Warneck, « Photodecomposition of iron (III) hydroxo and sulfato complexes in aqueous solution: wavelength dependence of OH and SO₄-quantum yields », *J. Phys. Chem.*, vol. 99, no 14, p. 5214-5221, 1995.
- [184] I. P. Pozdnyakov et al., « Photochemistry of Fe (III) complex with glyoxalic acid in aqueous solution », *High Energy Chem.*, vol. 43, no 5, p. 406-409, 2009.
- [185] B. C. Faust et R. G. Zepp, « Photochemistry of aqueous iron (III)-polycarboxylate complexes: roles in the chemistry of atmospheric and surface waters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no 12, p. 2517-2522, 1993.
- [186] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, et N. Deng, « Photoproduction and determination of hydroxyl radicals in aqueous solutions of Fe (III)-tartrate complexes: a quantitative assessment », *J. Coord. Chem.*, vol. 59, no 7, p. 803-813, 2006.
- [187] Y. Zuo et J. Hoigne, « Formation of hydrogen peroxide and depletion of oxalic acid in atmospheric water by photolysis of iron (III)-oxalato complexes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 26, no 5, Art. no 5, 1992.
- [188] X. Ou, Y. Su, F. Zhang, C. Wang, et Y. Wu, « Photooxidation of orange G in aqueous solution induced by irradiation of Fe (III)-citrate complex », in *2011 International Conference on Remote Sensing, Environment and Transportation Engineering*, 2011, p. 3319-3322.
- [189] A. Safarzadeh-Amiri, J. R. Bolton, et S. R. Cater, « Ferrioxalate-mediated photodegradation of organic pollutants in contaminated water », *Water Res.*, vol. 31, no 4, Art. no 4, 1997.
- [190] M. E. Balmer et B. Sulzberger, « Atrazine degradation in irradiated iron/oxalate systems: effects of pH and oxalate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 33, no 14, p. 2418-2424, 1999.
- [191] L. Clarizia, D. Russo, I. Di Somma, R. Marotta, et R. Andreozzi, « Homogeneous photo-Fenton processes at near neutral pH: a review », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 209, p. 358-371, 2017.
- [192] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, et 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, no 2, Art. no 2, 2018.
- [193] D. Xiao, Y. Guo, X. Lou, C. Fang, Z. Wang, et J. Liu, « Distinct effects of oxalate versus malonate on the iron redox chemistry: Implications for the photo-Fenton reaction », *Chemosphere*, vol. 103, p. 354-358, 2014.
- [194] Z. Wang, X. Chen, H. Ji, W. Ma, C. Chen, et J. Zhao, « Photochemical cycling of iron mediated by dicarboxylates: special effect of malonate », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 44, no 1, p. 263-268, 2010.
- [195] 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.
- [196] A. Marion, M. Brigante, et 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, p. 179-186, 2018.
- [197] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, D. Y. Vorobyev, N. M. Bazhin, et E. Vauthey, « Photolysis of sulfosalicylic acid in aqueous solutions over a wide pH range », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 181, no 1, p. 37-43, 2006.

- [198] H. Ji, W. Song, C. Chen, H. Yuan, W. Ma, et J. Zhao, « Anchored oxygen-donor coordination to iron for photodegradation of organic pollutants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no 14, p. 5103-5107, 2007.
- [199] X. Ou, C. Wang, F. Zhang, X. Quan, Y. Ma, et H. Liu, « Complexation of iron by salicylic acid and its effect on atrazine photodegradation in aqueous solution », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 4, no 2, p. 157-163, 2010.
- [200] K. O. K'oreje et al., « Occurrence, fate and removal of pharmaceuticals, personal care products and pesticides in wastewater stabilization ponds and receiving rivers in the Nzoia Basin, Kenya », *Sci. Total Environ.*, vol. 637, p. 336-348, 2018.
- [201] A. Tsutsui, K. Yahara, et K. Shibayama, « Trends and patterns of national antimicrobial consumption in Japan from 2004 to 2016 », *J. Infect. Chemother.*, vol. 24, no 6, p. 414-421, 2018.
- [202] M. Xu, H. Huang, N. Li, F. Li, D. Wang, et Q. Luo, « Occurrence and ecological risk of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) and pesticides in typical surface watersheds, China », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 175, p. 289-298, 2019.
- [203] W. Fu, J. Fu, X. Li, B. Li, et X. Wang, « Occurrence and fate of PPCPs in typical drinking water treatment plants in China », *Environ. Geochem. Health*, vol. 41, no 1, p. 5-15, 2019.
- [204] R. Zhou, G. Lu, Z. Yan, R. Jiang, et X. Bao, « A review of the influences of microplastics on toxicity and transgenerational effects of pharmaceutical and personal care products in aquatic environment », *Sci. Total Environ.*, p. 139222, 2020.
- [205] P. M. Nguyen, M. Afzal, I. Ullah, N. Shahid, M. Baqar, et M. Arslan, « Removal of pharmaceuticals and personal care products using constructed wetlands: effective plant-bacteria synergism may enhance degradation efficiency », *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, no 21, p. 21109-21126, 2019.
- [206] M. F. Meyer, S. M. Powers, et S. E. Hampton, « An evidence synthesis of pharmaceuticals and personal care products (PPCPs) in the environment: imbalances among compounds, sewage treatment techniques, and ecosystem types », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 53, no 22, p. 12961-12973, 2019.
- [207] M. Junaid, Y. Wang, N. Hamid, S. Deng, W.-G. Li, et D.-S. Pei, « Prioritizing selected PPCPs on the basis of environmental and toxicogenetic concerns: A toxicity estimation to confirmation approach », *J. Hazard. Mater.*, vol. 380, p. 120828, 2019.
- [208] S. Hena, L. Gutierrez, et J.-P. Croué, « Removal of pharmaceutical and personal care products (PPCPs) from wastewater using microalgae: A review », *J. Hazard. Mater.*, p. 124041, 2020.
- [209] C. Su, Y. Cui, D. Liu, H. Zhang, et Y. Baninla, « Endocrine disrupting compounds, pharmaceuticals and personal care products in the aquatic environment of China: Which chemicals are the prioritized ones? », *Sci. Total Environ.*, vol. 720, p. 137652, 2020.
- [210] B. M. Sharma et al., « Health and ecological risk assessment of emerging contaminants (pharmaceuticals, personal care products, and artificial sweeteners) in surface and groundwater (drinking water) in the Ganges River Basin, India », *Sci. Total Environ.*, vol. 646, p. 1459-1467, 2019.
- [211] Z. Luo, Y. Tu, H. Li, B. Qiu, Y. Liu, et Z. Yang, « Endocrine-disrupting compounds in the Xiangjiang River of China: spatio-temporal distribution, source apportionment, and risk assessment », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 167, p. 476-484, 2019.
- [212] A. J. Ebele, T. Oluseyi, D. S. Drage, S. Harrad, et M. A.-E. Abdallah, « Occurrence, seasonal variation and human exposure to pharmaceuticals and personal care products in surface water, groundwater and drinking water in Lagos State, Nigeria », *Emerg. Contam.*, vol. 6, p. 124-132, 2020.
- [213] E. Szekeres et al., « Investigating antibiotics, antibiotic resistance genes, and microbial contaminants in groundwater in relation to the proximity of urban areas », *Environ. Pollut.*, vol. 236, p. 734-744, 2018.
- [214] Y. Li et al., « Life cycle assessment of advanced wastewater treatment processes: Involving 126 pharmaceuticals and personal care products in life cycle inventory », *J. Environ. Manage.*, vol. 238, p. 442-450, 2019.
- [215] F. S. Freyria, F. Geobaldo, et B. Bonelli, « Nanomaterials for the abatement of pharmaceuticals and personal care products from wastewater », *Appl. Sci.*, vol. 8, no 2, p. 170, 2018.
- [216] P. D. Thacker, « Pharmaceutical data elude researchers », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 39, no 9, p. 193A-194A, 2005.
- [217] Y. Zhang, S.-U. Geißen, et C. Gal, « Carbamazepine and diclofenac: removal in wastewater treatment plants and occurrence in water bodies », *Chemosphere*, vol. 73, no 8, p. 1151-1161, 2008.

- [218] A. S. Mestre et A. P. Carvalho, « Photocatalytic degradation of pharmaceuticals carbamazepine, diclofenac, and sulfamethoxazole by semiconductor and carbon materials: a review », *Molecules*, vol. 24, no 20, p. 3702, 2019.
- [219] B. Kasprzyk-Hordern, R. M. Dinsdale, et A. J. Guwy, « The removal of pharmaceuticals, personal care products, endocrine disruptors and illicit drugs during wastewater treatment and its impact on the quality of receiving waters », *Water Res.*, vol. 43, no 2, p. 363-380, 2009.
- [220] T. A. Ternes et al., « Removal of pharmaceuticals during drinking water treatment », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 36, no 17, p. 3855-3863, 2002.
- [221] J. E. Drewes, T. Heberer, et K. Reddersen, « Fate of pharmaceuticals during indirect potable reuse », *Water Sci. Technol.*, vol. 46, no 3, p. 73-80, 2002.
- [222] G. Nentwig, M. Oetken, et J. Oehlmann, « Effects of pharmaceuticals on aquatic invertebrates—the example of carbamazepine and clofibrac acid », in *Pharmaceuticals in the Environment*, Springer, 2004, p. 195-208.
- [223] B. Ferrari, N. Paxéus, R. L. Giudice, A. Pollio, et J. Garric, « Ecotoxicological impact of pharmaceuticals found in treated wastewaters: study of carbamazepine, clofibrac acid, and diclofenac », *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, vol. 55, no 3, p. 359-370, 2003.
- [224] X. Qin, F. Liu, G. Wang, L. Li, Y. Wang, et L. Weng, « Modeling of levofloxacin adsorption to goethite and the competition with phosphate », *Chemosphere*, vol. 111, p. 283-290, 2014.
- [225] B. Quinn, F. Gagné, et C. Blaise, « An investigation into the acute and chronic toxicity of eleven pharmaceuticals (and their solvents) found in wastewater effluent on the cnidarian, *Hydra attenuata* », *Sci. Total Environ.*, vol. 389, no 2-3, p. 306-314, 2008.
- [226] O. Guneyssel, O. Onur, A. Denizbasi, et M. Saritemur, « Carbamazepine overdose after exposure to simethicone: a case report », *J. Med. Case Reports*, vol. 2, no 1, p. 1-3, 2008.
- [227] H. Breton, M. Cociglio, F. Bressolle, H. Peyriere, J. P. Blayac, et D. Hillaire-Buys, « Liquid chromatography–electrospray mass spectrometry determination of carbamazepine, oxcarbazepine and eight of their metabolites in human plasma », *J. Chromatogr. B*, vol. 828, no 1-2, p. 80-90, 2005.
- [228] E. A. Bleeker, H. G. Van der Geest, H. J. C. Klamer, P. De Voogt, E. Wind, et M. H. Kraak, « Toxic and genotoxic effects of azaarenes: isomers and metabolites », *Polycycl. Aromat. Compd.*, vol. 13, no 3, p. 191-203, 1999.
- [229] D. P. Mohapatra, S. K. Brar, R. D. Tyagi, P. Picard, et R. Y. Surampalli, « Analysis and advanced oxidation treatment of a persistent pharmaceutical compound in wastewater and wastewater sludge—carbamazepine », *Sci. Total Environ.*, vol. 470, p. 58-75, 2014.
- [230] Z. Yu, S. Peldszus, et P. M. Huck, « Adsorption characteristics of selected pharmaceuticals and an endocrine disrupting compound—Naproxen, carbamazepine and nonylphenol—on activated carbon », *Water Res.*, vol. 42, no 12, p. 2873-2882, 2008.
- [231] P. Oleszczuk, B. Pan, et B. Xing, « Adsorption and desorption of oxytetracycline and carbamazepine by multiwalled carbon nanotubes », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 43, no 24, p. 9167-9173, 2009.
- [232] M. Wu, J. Xiang, C. Que, F. Chen, et G. Xu, « Occurrence and fate of psychiatric pharmaceuticals in the urban water system of Shanghai, China », *Chemosphere*, vol. 138, p. 486-493, 2015.
- [233] P. Somathilake, J. A. Dominic, G. Achari, C. H. Langford, et J.-H. Tay, « Influence of UV dose on the UV/H₂O₂ process for the degradation of carbamazepine in wastewater », *Environ. Technol.*, vol. 40, no 23, p. 3031-3039, 2019.
- [234] J.-K. Im, I.-H. Cho, S.-K. Kim, et K.-D. Zoh, « Optimization of carbamazepine removal in O₃/UV/H₂O₂ system using a response surface methodology with central composite design », *Desalination*, vol. 285, p. 306-314, 2012.
- [235] C. Martínez, M. Canle L., M. I. Fernández, J. A. Santaballa, et J. Faria, « Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no 3, Art. no 3, févr. 2011.
- [236] I. Horovitz et al., « Carbamazepine degradation using a N-doped TiO₂ coated photocatalytic membrane reactor: Influence of physical parameters », *J. Hazard. Mater.*, vol. 310, p. 98-107, juin 2016.

- [237] M. Nawaz, W. Miran, J. Jang, et D. S. Lee, « One-step hydrothermal synthesis of porous 3D reduced graphene oxide/TiO₂ aerogel for carbamazepine photodegradation in aqueous solution », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 203, p. 85-95, 2017.
- [238] Z. Wang et al., « UVC-assisted photocatalytic degradation of carbamazepine by Nd-doped Sb₂O₃/TiO₂ photocatalyst », *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 562, p. 461-469, mars 2020.
- [239] K. S. Varma, R. J. Tayade, K. J. Shah, P. A. Joshi, A. D. Shukla, et V. G. Gandhi, « Photocatalytic degradation of pharmaceutical and pesticide compounds (PPCs) using doped TiO₂ nanomaterials: A review », *Water-Energy Nexus*, vol. 3, p. 46-61, 2020.
- [240] J. M. Monteagudo, A. Durán, R. González, et A. J. Expósito, « In situ chemical oxidation of carbamazepine solutions using persulfate simultaneously activated by heat energy, UV light, Fe²⁺ ions, and H₂O₂ », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 176, p. 120-129, 2015.
- [241] A. J. Expósito, D. A. Patterson, J. M. Monteagudo, et A. Durán, « Sono-photo-degradation of carbamazepine in a thin falling film reactor: Operation costs in pilot plant », *Ultrason. Sonochem.*, vol. 34, p. 496-503, 2017.
- [242] I. Ghoul et al., « Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, p. 147-155, 2019.
- [243] Y. Jin et al., « Hydroxyl and sulfate radicals formation in UVA/FeIII-NTA/S₂O₈²⁻ system: Mechanism and effectiveness in carbamazepine degradation at initial neutral pH », *Chem. Eng. J.*, vol. 368, p. 541-552, juillet 2019.
- [244] W. Dong, Y. Jin, K. Zhou, S.-P. Sun, Y. Li, et X. D. Chen, « Efficient degradation of pharmaceutical micropollutants in water and wastewater by FeIII-NTA-catalyzed neutral photo-Fenton process », *Sci. Total Environ.*, vol. 688, p. 513-520, oct. 2019.
- [245] R. Zou, K. Tang, I. Angelidaki, H. R. Andersen, et Y. Zhang, « An innovative microbial electrochemical ultraviolet photolysis cell (MEUC) for efficient degradation of carbamazepine », *Water Res.*, vol. 187, p. 116451, 2020.
- [246] J. Deng, Y. Shao, N. Gao, Y. Deng, S. Zhou, et X. Hu, « Thermally activated persulfate (TAP) oxidation of antiepileptic drug carbamazepine in water », *Chem. Eng. J.*, vol. 228, p. 765-771, 2013.
- [247] L. Ling, D. Zhang, C. Fan, et C. Shang, « A Fe(II)/citrate/UV/PMS process for carbamazepine degradation at a very low Fe(II)/PMS ratio and neutral pH: The mechanisms », *Water Res.*, vol. 124, p. 446-453, nov. 2017.
- [248] J. Wu et al., « Efficient degradation of carbamazepine by organo-montmorillonite supported nCoFe₂O₄-activated peroxymonosulfate process », *Chem. Eng. J.*, vol. 368, p. 824-836, 2019.
- [249] H. Guo et al., « Carbamazepine degradation by heterogeneous activation of peroxymonosulfate with lanthanum cobaltite perovskite: Performance, mechanism and toxicity », *J. Environ. Sci.*, vol. 91, p. 10-21, 2020.
- [250] Z. Cheng, L. Ling, Z. Wu, J. Fang, P. Westerhoff, et C. Shang, « Novel Visible Light-Driven Photocatalytic Chlorine Activation Process for Carbamazepine Degradation in Drinking Water », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 54, no 18, p. 11584-11593, sept. 2020.
- [251] J. Zhao et al., « A new insight into the mechanism of carbamazepine oxidation by MnO₂: Crystalline structure versus Mn (III) », *Sci. Total Environ.*, vol. 753, p. 141835, 2020.
- [252] D. Vogna, R. Marotta, R. Andreozzi, A. Napolitano, et M. d'Ischia, « Kinetic and chemical assessment of the UV/H₂O₂ treatment of antiepileptic drug carbamazepine », *Chemosphere*, vol. 54, no 4, p. 497-505, 2004.
- [253] F. Ali, J. A. Khan, N. S. Shah, M. Sayed, et H. M. Khan, « Carbamazepine degradation by UV and UV-assisted AOPs: kinetics, mechanism and toxicity investigations », *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 117, p. 307-314, 2018.
- [254] M. P. Rayaroth, K. P. Prasanthkumar, Y.-G. Kang, C.-S. Lee, et Y.-S. Chang, « Degradation of carbamazepine by singlet oxygen from sulfidized nanoscale zero-valent iron – citric acid system », *Chem. Eng. J.*, vol. 382, p. 122828, févr. 2020.
- [255] S. Sun, H. Yao, W. Fu, F. Liu, X. Wang, et W. Zhang, « Enhanced degradation of carbamazepine in FeOCl based Photo-Fenton reaction », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no 1, p. 104501, 2021.

Chapitre II :

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II: Techniques Expérimentales

Dans ce chapitre, nous présentons les produits et les réactifs utilisés ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à chaque technique d'élimination des substrats utilisés.

II.1 Réactifs et solvants

- Le substrat utilisé comme composé modèle lors de la dégradation photocatalytique est un produit pharmaceutique à savoir: le CBZ qui est délivré par l'industrie.
- Acide Benzoïque, VWR Prolabo, >99%.
- Acide Salicylique, VWR Prolabo, 98%.
- Acide DL-malique, VWR Prolabo, 99%.
- Acide Oxalique, VWR Prolabo, $\geq 99\%$.
- Acide Iminodiacétique, Alfa Aesar, > 98%.
- Acide Phtalique, Sigma Aldrich, > 98%.
- Acide Phénylacétique, Sigma Aldrich, 99%.
- Acide Mandelique, Sigma Aldrich, 99%.
- Acide Perchlorique, VWR Prolabo, 35.7%.
- Acide Sulfurique, VWR Prolabo, 97%.
- Acétate de sodium, VWR Prolabo, 99%.
- Benzène, VWR Prolabo, 99.7%.
- Chlorure du Fer, Sigma Aldrich, 97%.
- Tétrachlorure de titane, Fluka, 98%.
- Hydroxyde de sodium, VWR Prolabo, 98%.
- 1, 10- phenanthroline, Fluka, > 99 %.
- Peroxyde d'Hydrogène, Scharlau, 30%.
- Oxone, Monopersulfate, Sigma Aldrich,
- Tert-butyl alcohol, VWR Prolabo.
- Sulfate de Cuivre, VWR Prolabo, 99%.
- Sulfate de Calcium, Biochem, 99%.
- Sulfate de Magnésium, Biochem, 99%.
- Sulfate de Manganèse, Sigma Aldrich, 99%.
- Sulfate de Cobalt, Biochem, 99%

II.2 Préparation des solutions

Toutes les solutions ont été préparées avec de l'eau ultra-pure milli-Q (Millipore). Le pH des solutions a été mesuré avec un pH-mètre de laboratoire à microprocesseur du type « HANNA, HI8521 ». Au préalable, l'étalonnage a été effectué à l'aide de solutions tampons commerciales de pH 4, 7 et 10. La précision des mesures est de l'ordre de 0,01 unité. Pour ajuster le pH à des valeurs précises, nous avons utilisé de l'acide perchlorique HClO_4 (1N) ou de la soude NaOH (1N). La force ionique des solutions n'a pas été contrôlée.

➤ **Solution mère de CBZ (7×10^{-5} M)**

0.016 g de CBZ a été dissoute dans 1 L d'eau à température ambiante et maintenue sous agitation en absence de lumière pendant un jour pour obtenir la concentration voulue.

➤ **Solution mère de l'acide Benzoïque (10^{-2} M)**

0,122 g de l'acide benzoïque a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère de l'acide Salicylique (10^{-2} M)**

0.138 g de l'acide salicylique a été dissoute dans 100 ml à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère de l'acide Malique (10^{-2} M)**

0,134 g de l'acide malique a été dissoute dans 100 ml d'eau à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère de l'acide Oxalique (10^{-2} M)**

1.261 g de l'acide oxalique a été dissoute dans 100 ml à température ambiante isolée de la lumière et sous agitation jusqu'à une dissolution complète.

➤ **Solution mère du peroxyde d'hydrogène (1 M)**

0,097 ml du peroxyde d'hydrogène a été diluée dans 100 ml d'eau à température ambiante à l'abri de la lumière. Une agitation était nécessaire jusqu'à une dissolution complète. Après préparation, la solution est conservée au réfrigérateur et une vérification de l'absorbance est faite avant chaque utilisation.

➤ **Solution mère de l'Oxone (10^{-1} M)**

1.537 ml de PMS a été dilué à 50 ml en ajoutant un volume approprié d'eau Milli-Q pour obtenir la concentration souhaitée de PMS.

II.3 Solutions pour les dosages

II.3.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

➤ Solution acide de chlorure de titane

10 ml de TiCl_4 a été diluée dans 1 litre d'une solution (2N) d'acide sulfurique.

II.3.2 Dosage du Fe (II)

➤ 1, 10- Phénanthroline (1g. L^{-1})

La solution a été préparée par dissolution de 1 g du 1, 10-phénanthroline dans 1 L d'eau sous agitation pour obtenir la complète dissolution. La solution est stable en absence de la lumière.

➤ Tampon acétate de sodium (pH=4.5)

La solution tampon a été préparée par mélange de 600 ml d'une solution 1N d'acétate de sodium, 360 ml d'acide sulfurique (1N) et complétée à 1000 ml avec de l'eau ultra pure sous agitation pour obtenir la complète dissolution. La solution conservée à 5°C est stable.

II.3.3 Dosage des radicaux HO^\bullet

➤ Solution mère du benzène ($2 \times 10^{-2}\text{M}$)

0,89 ml du benzène a été dilué dans 500 ml d'eau pure. La solution a été agitée pour assurer sa dissolution complète. Pour le dosage des radicaux HO^\bullet , des solutions filles de benzène $7 \times 10^{-3}\text{M}$ ont été préparées à partir de la solution mère.

II.4 Dispositifs d'irradiation

II.4.1 Irradiation en lumière monochromatique à 365 nm (R1)

Les expériences d'irradiation ont été réalisées dans un photoréacteur à lampe externe (R1) placé dans un récipient cylindrique en acier inoxydable. Le dispositif de réaction est constitué de lampes fluorescentes à mercure, moyenne pression (Philips HPW 125), dont l'irradiation maximale situé à $\lambda = 365\text{ nm}$ est placée dans le sens vertical du cylindre. Un photoréacteur, un tube Pyrex à enveloppe d'eau de 3 cm de diamètre, a été placé au centre du dispositif. La température de la réaction était maintenue à $20 \pm 1^\circ\text{C}$ par un cycle d'eau, la solution (généralement 100 mL) étant continuellement agitée avec une barre magnétique pendant l'irradiation pour assurer son homogénéité (**Figure II-1**). L'intensité lumineuse ($I = 1,84\text{ mW cm}^{-2}$) a été mesurée à l'aide d'un radiomètre de type VLX-3W (**Figure II-2**).

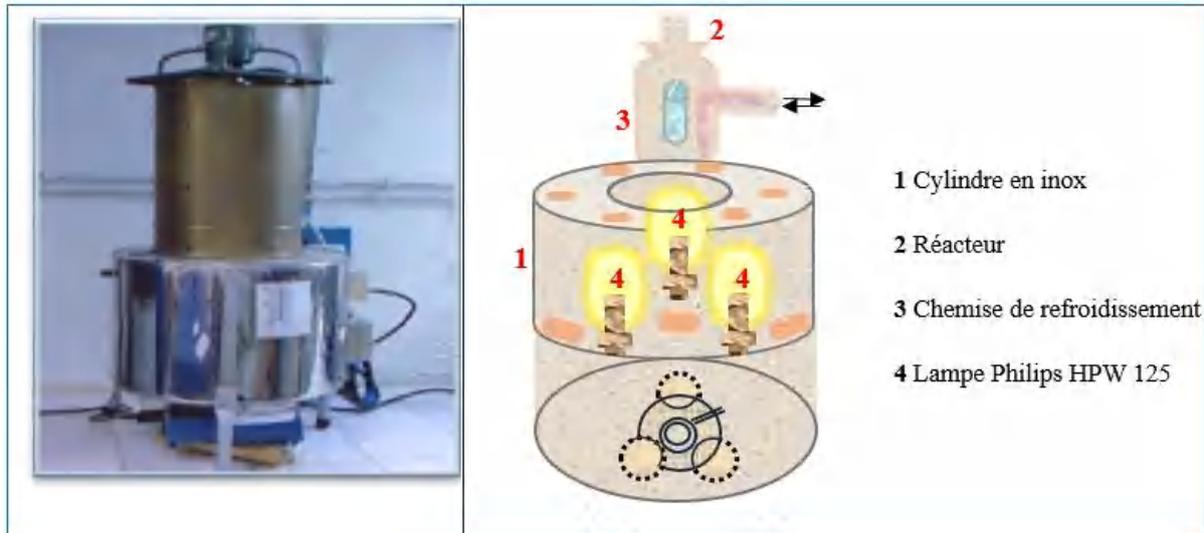


Figure II-1: Dispositif d'irradiation à 365 nm (système à 1 lampe).

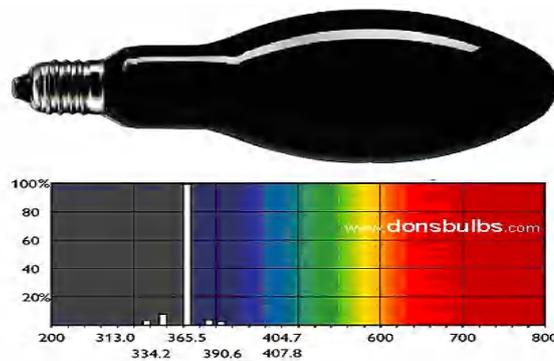


Figure II-2: Spectre d'émission de la lampe.

II.4.2 Irradiation en lumière Polychromatique à 365 nm (R2)

Un deuxième réacteur à lampe interne (R2) a été utilisé. Les expériences de photocatalyse ont été réalisées avec un réacteur à immersion qui se composait principalement des éléments suivants : la lampe à immersion qui se trouvait dans un boîtier en quartz et une chemise de refroidissement en verre, le réacteur en verre, l'agitateur magnétique et l'alimentation en gaz (**Figure II-3**). La source de rayonnement utilisée était une lampe à vapeur de mercure à moyenne pression Heraeus modèle TQ 150 UV / VIs, placée verticalement à l'intérieur d'un tube plongeur en quartz avec les émissions les plus fortes situées à 254, 313, 365 (principal), 405, 436, 546 et 578 nm. L'utilisation d'un boîtier en verre Duran 50 a permis la circulation de l'eau pour maintenir une température constante et a agi à son tour comme une coupure optique des rayons UVB et UVC (**Figure II-4**).

Le diamètre du photoréacteur était de 7.5 cm, et la distance entre la paroi et la source de lumière était d'environ 2 cm. Le flux de photons mesuré à 365 nm était de $2.38 \cdot 10^{-6}$ Einstein. s^{-1} , déterminé par actinométrie avec $\text{K}_3[\text{FeC}_2\text{O}_4]_3$ [1]. La température de la réaction a été maintenue à 293 K par un flux d'eau.

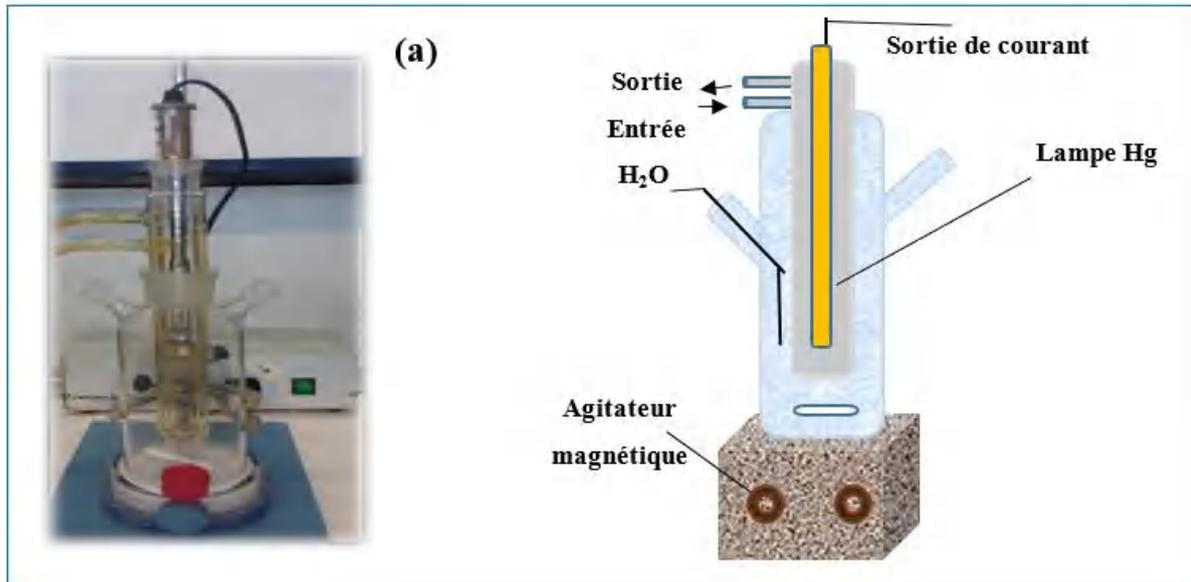


Figure II-3: Réacteur à lampe interne (a) et Schéma (b).

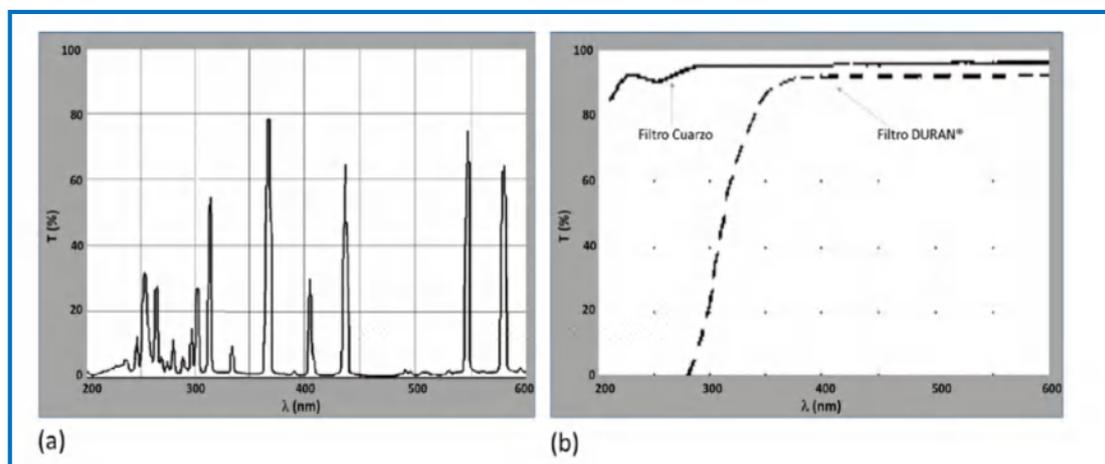


Figure II-4: a) Spectre d'émission des lampes TQ 150, b) Spectre de transmission du cristal de quartz et du Duran 50.

II.4.3 Irradiation à 254 nm

Les expériences d'irradiation à 254 nm, ont été réalisées dans une enceinte cylindrique, comprenant un réacteur tubulaire de 2 cm de diamètre et de 3 lampes UV « germicide » à vapeur de mercure basse pression et entourant ce réacteur dans une symétrie parfait (**Figure II-5**). L'émission de ces lampes est caractérisée par un rayonnement monochromatique

à cette longueur d'onde 253.7 nm. La température de travail est fixée à (20 ± 2) °C. Il est à préciser, que tout le dispositif interne est placé dans le sens vertical de l'enceinte.

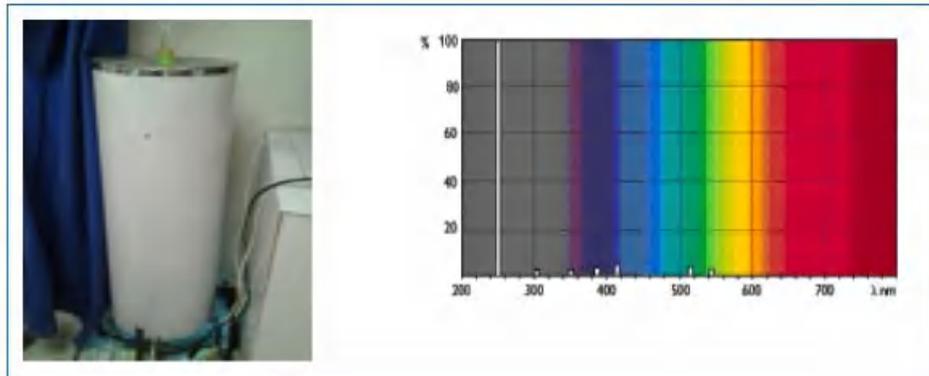


Figure II-5: Dispositif d'irradiation à 254 nm et le spectre d'émission de la lampe germicide

II.4.4 Irradiations solaires

Les essais sous rayonnement solaire ont été réalisés dans des journées ensoleillées à Constantine, (Algérie) (latitude $36^{\circ}22'N$, longitude $6^{\circ}40'E$). Les expériences ont été menées dans un réacteur cylindrique en Pyrex, placé verticalement. L'intensité lumineuse était de $2,561 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ mesurée avec un radiomètre de type VLX 3W positionné à hauteur de l'échantillon.

II.4.5 SUNTEST

Pour se rapprocher de conditions environnementales, des expériences d'oxydation photocatalytiques ont été réalisées dans une enceinte SUNTEST CPS+ (ATLAS), afin de simuler au mieux les conditions d'irradiation naturelle (**Figure II-6**). Ce dispositif est équipé d'une lampe à arc xénon dont le spectre d'émission simule le rayonnement solaire pour les longueurs d'onde allant de 290 à 800 nm (**Figure II-7**). La lampe à arc xénon comporte un filtre en quartz avec un revêtement IR et un filtre additionnel qui permet d'adapter la distribution spectrale en fonction de l'application spécifique prévue. Les données fournies par le fournisseur prévoient l'équivalence suivante : 4 heures d'irradiation en enceinte correspondent à 25 heures d'ensoleillement en Europe centrale.

Les solutions irradiées sont placées dans un réacteur double enveloppe ouvert et placé à 10 cm sous la lampe à arc xénon. Pour toutes les expériences, le volume de la solution irradiée est de 200 mL. La régulation de température de la solution est assurée par la circulation d'eau dans la double enveloppe couplée à un système de ventilation de l'enceinte d'irradiation. Dans ces conditions, la solution irradiée est maintenue à une température de $(20\pm 2^{\circ}\text{C})$.



Figure II-6: Appareil SUNTEST CPS+ Atlas.

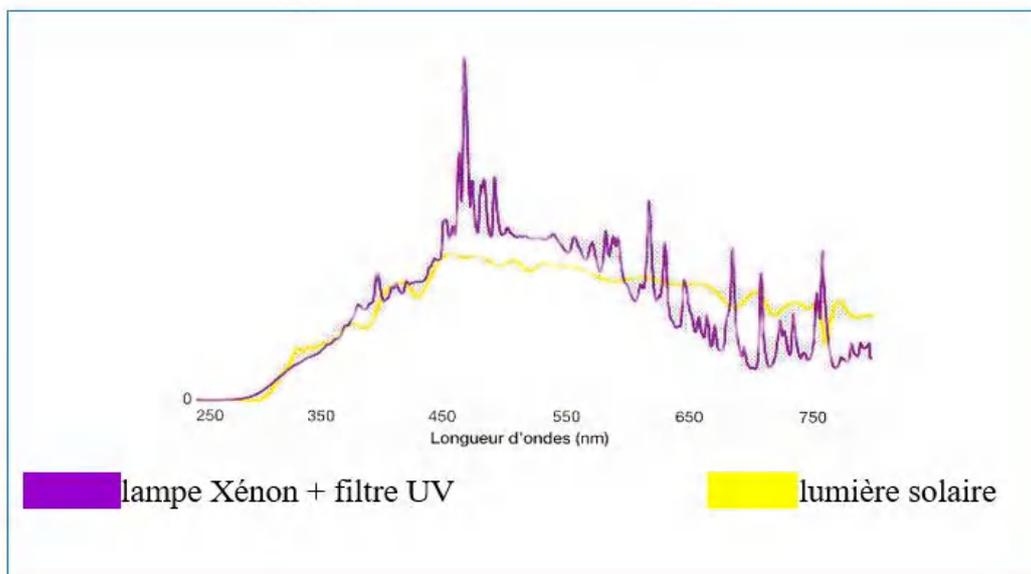


Figure II-7: Courbe de distribution spectrale de la lampe du Suntest.

II.5 Méthodes de dosage chimique :

II.5.1 Dosage du peroxyde d'hydrogène

Nous avons déterminé la concentration du peroxyde d'hydrogène par la méthode au chlorure de titane qui présente une gamme de concentration adaptée à notre cas (10^{-5} à 10^{-2} mol/L) [2].

Le principe de cette technique est basé sur la formation d'un complexe jaune par la réaction des ions Ti^{4+} avec le peroxyde en milieu acide pour produire l'acide pertitanique (H_2TiO_4) est formé selon la réaction (**Eq II.1**):



La formation de couleur jaune est presque immédiate et demeure très stable à température ambiante. Le protocole expérimental de cette technique consiste en mettre, dans une fiole jaugée de 10 ml :

- 0.8 ml d'une solution acide de chlorure de titanium.
- 0.8 ml d'une solution d'acide sulfurique concentrée (36 N)
- 4 ml de l'échantillon à analyser.

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 10 min pour que tout le peroxyde d'hydrogène réagisse. La lecture de l'absorbance s'effectue à 410 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{410} = 742 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ (**Figure II-8**).

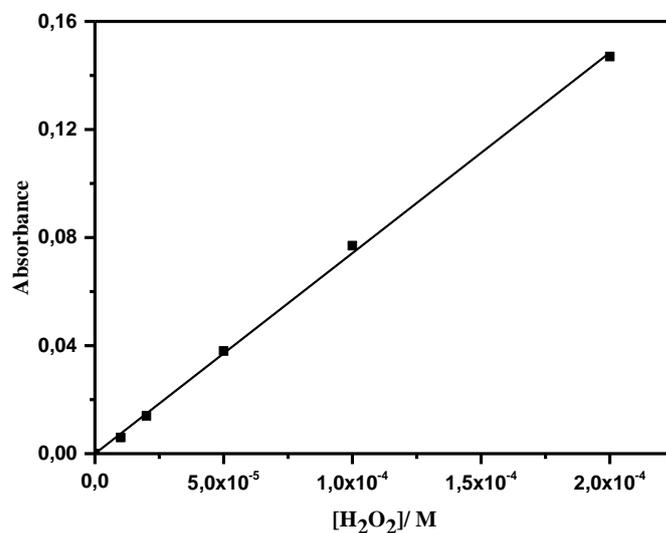


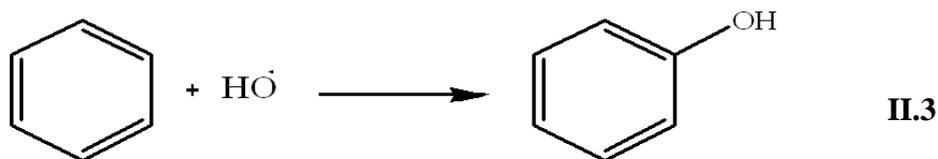
Figure II-8: Courbe d'étalonnage de H₂O₂.

La concentration de H₂O₂ est calculée par la relation suivante :

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{(A_{\text{solution}} - A_{\text{blanc}})_{410} \times 10}{4 \times l \times \xi_{410}} \quad \text{II.2}$$

II.5.2 Dosage des radicaux hydroxyle (HO•)

Hydroxylation assez sélective du benzène (7 mM) par les HO• pour produire du phénol, a été utilisé pour détecter les HO• générés dans les acides carboxyliques et le complexe irradiés, avec $k_{\text{HO}\cdot + \text{Benzene}} \approx 7.8 \cdot 10^9 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (**Eq II.3**) [3,4].



Il est supposé que l'oxydation du benzène par HO^\bullet formait du phénol avec un rendement de près de 100 % [5]. Ainsi les concentrations de radicaux hydroxyle formés par voie photochimique ont été déterminées comme suit comme, $C_{\text{HO}^\bullet} = C_{\text{Phénol}}$

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

La **Figure II-9** représente la courbe d'étalonnage du phénol par HPLC à $\lambda = 270 \text{ nm}$.

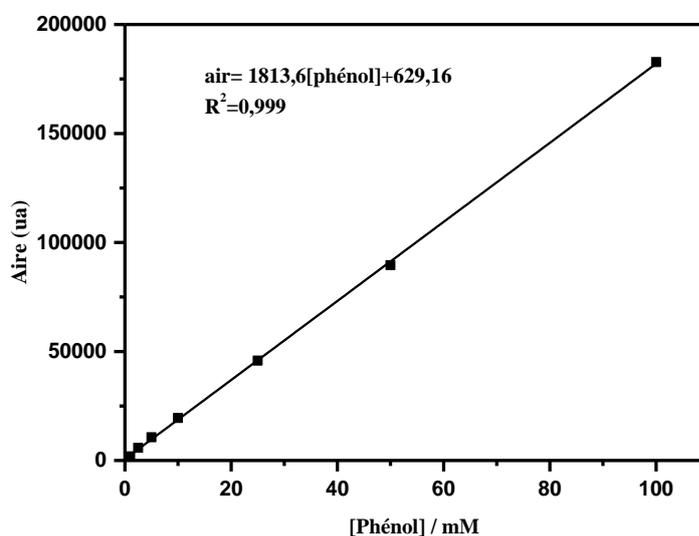


Figure II-9: Courbe d'étalonnage du phénol

II.5.3 Dosage de Fe(II)

La quantité de Fe (II) formé lors la réaction de Fenton a été suivi par une méthode colorimétrique basée sur la formation d'un complexe stable coloré rouge-orangé entre les deux composés Fe(II) et le 1,10-phénanthroline [6]. Le protocole expérimental de cette technique consiste à mettre dans une fiole jaugée de 10 ml :

- 2.5 ml de tampon acétate (pH=4.5)
- 2.5 ml de 1,10-phénanthroline (1g.L^{-1})
- 1 ml de l'échantillon á analysé

La solution est ensuite complétée avec de l'eau ultra-pure. Le mélange est laissé à l'obscurité pendant environ 1h. La lecture de l'absorbance s'effectue à 510 nm. Le coefficient d'extinction molaire de ce complexe est égal à $\epsilon_{510} = 11725 \text{ L. mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [7] (**Figure II-10**).

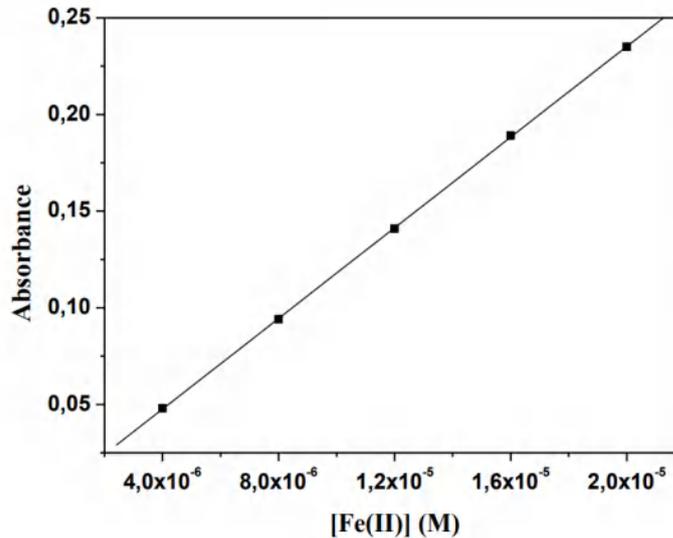


Figure II-10: Courbe d'étalonnage du Fe (II)

II.6 Méthodes d'analyse spectroscopiques

II.6.1 Spectroscopie d'absorption UV-Visible

Les spectres d'absorption des solutions sont été enregistrés par un spectrophotomètre "EVOLUTION 201" piloté par un ordinateur informatisé 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-11**).



Figure II-11: Spectrophotomètre UV-vis «Thermo scientific».

II.6.2 Chromatographie liquide à haute performance CLHP

Afin de quantifier la disparition des réactifs et évaluer qualitativement la formation des photoproduits, deux appareils de chromatographie liquide à haute performance (HPLC) a été utilisé.

✓ Une HPLC de type Shimadzu LC-20C system fonctionnant en mode d'éluion isocratique équipé d'une colonne Supelco HC-18 (5 μ m, 250mm \times 4.6 mm) et d'un détecteur UV-Vis. Le système est contrôlé par le logiciel « Lab solution » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes (**Figure II-12**).



Figure II-12: Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20.

✓ Une autre HPLC en phase inversée à l'aide d'un chromatographe spectra system de Thermo Fisher Sci, équipé d'un détecteur à barrettes de photodiodes (PDA, UV 6000 LP), d'une colonne Scharlau C18 (5 μ m, 250 mm \times 4,6 mm), d'un passeur automatique d'échantillons (AS300) et d'une pompe d'alimentation en solvant (P4000). Le système est contrôlé par le logiciel « ChromQuest » pour la sauvegarde et le traitement des chromatogrammes (**Figure II-13**).



Figure II-13: Chromatographie liquide à haute performance Shimadzu LC20

(Universidade da Coruña, React! Group, Department of Chemistry, Faculty of Sciences & CICA, E-15071 A Coruna, Spain)

- Les phases mobiles utilisées sont récapitulés dans le tableau suivant :

Composé	H ₂ O	Acetonitrile	Débit (ml · min ⁻¹)	λ (nm)	T _r (min)
CBZ	60, 0.01% acide acétique	40	1	286	10.13
Benzène	70	30	1	270	9

II.6.3 Chromatographie liquide à haute performance couplée à la spectroscopie de masse (HPLC-MS)

L'identification des photoproduits de dégradation d'un composé pharmaceutique (CBZ), a également été réalisée par une chromatographie liquide HPLC Thermo Accela équipée d'un détecteur PDA, couplée à un spectromètre de masse à haute résolution Thermo LTQ Orbitrap Discovery en utilisant l'ionisation ESI + et fonctionnant en mode de balayage complet ($R > 30000$). Une colonne Acquity UPLC Phénomène C18 (300 Å, 150x2.1 mm, 1.8 µm) a été utilisée.

Les conditions d'élutions ont été réalisés en mode gradient selon le protocole suivant: la phase mobile (A) constitué eau / 1% d'acide formique et la phase (B) méthanol. La phase (B) a un débit 0.2 mL·min⁻¹, 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.

II.7 Démarche expérimentale

Au cours de ce travail, l'étude de la phototransformation d'un polluant organique (CBZ) par les acides carboxyliques (Salicylique, benzoïque, malique, oxalique, iminodiacétique) et leur complexe correspondant en solution aqueuse homogène a été effectuée.

Nous avons débuté notre étude par la photolyse des différents acides carboxyliques sous irradiation artificielles et naturelles, pour mettre en exergue la capacité de ces derniers à générer H₂O₂ et les radicaux hydroxyles. Dans une seconde étape, le mélange acide/CBZ a été suivi sous irradiation artificielle. L'étude de la cinétique de dégradation de CBZ par ces acides a été également prise en compte.

La synthèse de complexe organique de Fe(III) était la deuxième étape dans ce travail. Un complexe de Fe(III) incluant un ligand aromatique a été choisi puisque ce genre complexe sont les moins étudiés par rapports à ceux incluant un ligand organique aliphatique. Ainsi la caractérisation de ce complexe par les méthodes spectroscopiques, ainsi que les paramètres

déterminant sa stabilité, sa stœchiométrie et sa spéciation ont été étudiés. D'une part, son comportement photochimique en solution aqueuse et d'autre part en présence de polluant organique a été largement exploré.

Lors de la mise en mélange (substrat + complexe), nous avons suivi la stabilité des mélanges à l'obscurité et à température ambiante. Le suivi de l'interaction des constituants du mélange a été réalisé par spectrophotométrie et la quantification de la disparition des constituants a été réalisée par HPLC. Nous avons évalué l'influence de différents facteurs sur les processus photochimiques contrôlant la réaction. Parmi ces paramètres, nous avons considéré :

- La Concentration initiale du substrat,
- Le pH
- La source d'irradiation
- Le ratio molaire du complexe
- La présence du tertio-butanol utilisé comme capteur de radicaux hydroxyle HO[•].
- La présence des ions métalliques
- La présence des oxydants tel que H₂O₂ et PMS et leur efficacités sur le comportement photochimique du complexe.

Dans une autre partie, nous avons suivi la minéralisation du polluant par le processus photochimique par le biais, le carbone organique totale (TOC) et de azote total (TN) ont été examinés sous irradiation artificielle à 365 nm. De plus, les intermédiaires formés lors de la photodégradation du substrat ont été identifiés principalement par chromatographie liquide couplée à la spectroscopie de masse (LC-MS) dans une tentative d'explorer le mécanisme de la réaction.

Le suivi la disparition du polluant dans les conditions naturelles pour mettre en exergue la faisabilité de ce système dans l'environnement. Pour cela des mélanges ont été exposés dans une plateforme solaire où l'intensité lumineuse a été mesurée.

Enfin une conclusion générale regroupant l'ensemble des résultats obtenus au cours de ce travail clôturera ce manuscrit.

II.8 Références

- [1] H. J. Kuhn, S. E. Braslavsky, et R. Schmidt, « Chemical actinometry (IUPAC technical report) », *Pure Appl. Chem.*, vol. 76, no 12, p. 2105-2146, 2004.
- [2] G. Eisenberg, « Colorimetric determination of hydrogen peroxide », *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.*, vol. 15, no 5, Art. no 5, 1943.
- [3] R. H. Schuler et G. Albarran, « The rate constants for reaction of OH radicals with benzene and toluene », *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 64, no 3, Art. no 3, 2002.
- [4] B. C. Faust et J. M. Allen, « Aqueous-phase photochemical formation of hydroxyl radical in authentic cloudwaters and fogwaters », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 27, no 6, p. 1221-1224, 1993.
- [5] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, et N. M. Bazhin, « Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe (III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 89, no 1, p. 183-192, 2006.
- [6] Y. Zuo, « Kinetics of photochemical/chemical cycling of iron coupled with organic substances in cloud and fog droplets », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 59, no 15, p. 3123-3130, 1995.
- [7] B.A. Dekkiche et N. Debbache, « Réactivité des complexes organiques de fer(III) vis-à-vis de produits pharmaceutiques en solution aqueuse en présence de lumière naturelle et simulé », PhD Thesis. 2019, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.

Chapitre III :

**COMPORTEMENT DES ACIDES CARBOXYLIQUES
SOUS IRRADIATION LUMINEUSE**

Chapitre III: Comportement des acides carboxylique sous irradiation lumineuse

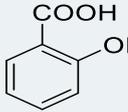
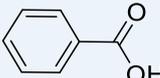
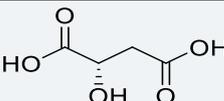
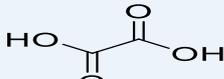
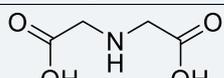
Dans ce travail, nous avons étudié la photolyse de quelques acides carboxyliques aromatiques et aliphatiques à savoir (acide salicylique (SA), acide benzoïque (BE), acide oxalique (OX), acide malique (MA), et acide aminodiacétique (IDA)) sous la lumière artificielle et solaire. Ce choix est basé sur le fait que ces acides carboxyliques ont des comportements qui ne sont toujours similaires et qui dépendent du type de l'acides carboxyliques aliphatiques pures comme (OX, MA), carboxyliques comportant un hétéroatome (IDA) et carboxyliques aromatiques (SA, BE). Leur photolyse suit un schéma général déjà mentionné dans le chapitre I. En effet, la photolyse des acides carboxyliques sous irradiation fournit un acide à l'état excité qui subit une décomposition ultérieure avec la formation de HO^\bullet , O_2^\bullet et HO_2^\bullet comme rapporté par J. Guo [1]. Cependant les conditions du milieu orientent les réactions de formation des radicaux oxydants.

Les radicaux hydroxyle générés dans ce cas ont été mis en évidence puis quantifiés. Plusieurs expériences ont été réalisées afin d'établir une relation entre la nature de l'acide organique et l'efficacité de la production de ces radicaux par les rayons UVA.

III.1 Propriétés des acides carboxyliques

De nombreuses références ont rapporté des propriétés physiques et chimiques des acides carboxyliques (SA, BE, MA, OX, IDA) ; les propriétés de base de ces acides carboxyliques ont été examinées. Le **tableau III-1** résume les propriétés de ces acides.

Tableau III-2: Propriétés physicochimiques des acides carboxyliques.

Nom	Structure	λ_{abs} nm	ϵ $\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$	Solubilité $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	pKa(exp)
SA		232 297	6875 3587	2,24	2,53 13,3
BE		229 272	792 9267	2,9	4,9
MA		-	125,4	558	3,2 5,3
OX		-	166,86	220	1,27 4,35
IDA		-	42,02	42	2,4 9,7

(-) Les spectres UV-visible des acides MA, OX, IDA absorbent de 200 à 300 nm. Aucune bande n'a été détectée. Tandis que, pour les deux autres acides, une bande intense est située à 232 nm et 229 nm représente le cycle benzénique, et les bandes qui sont moins intense localisées à 297 nm et 272 nm pour l'acide salicylique et l'acide benzoïque respectivement.

Lors de la préparation des acides aux mêmes concentrations certains d'entre eux posent le problème de saturation. Nous avons effectué une dilution de notre échantillon pour résoudre ce problème, pour cela chaque molécule a subi une dilution adéquate comme il est mentionné dans le tableau ci-dessous.

Acides	SA	BE	OX	MA
Dilution	10	25	10	10

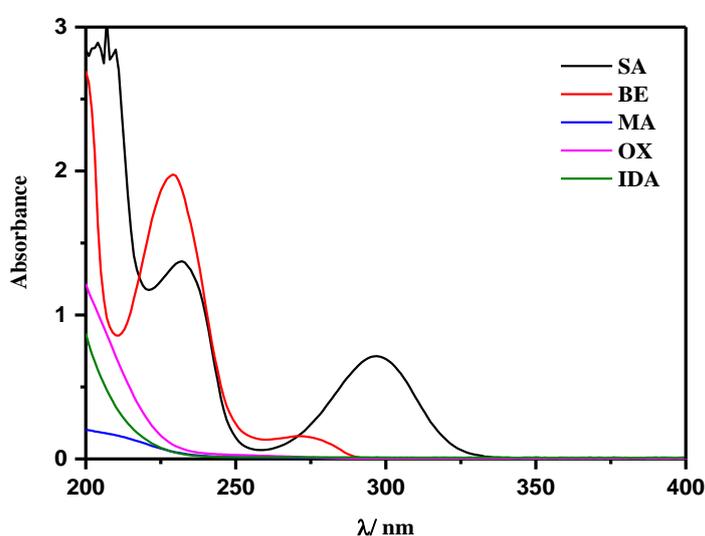


Figure III-1: Spectre UV-Visible des différents acides carboxyliques ([acide] = 5 mM)

III.2 Stabilité des acides

Dans l'obscurité et à température ambiante, une solution aqueuse contenant des acides carboxyliques (SA, BE, MA, OX, IDA) pendant une semaine montre que les acides carboxyliques sont stables en solution aqueuse.

III.3 Photolyse des acides carboxyliques

Au cours de ce travail, nous avons pu en fonction du système d'irradiation artificielle (365 nm et 254 nm) et solaire utilisé, suivre les cinétiques de la photolyse des acides carboxyliques. Ces études réalisées principalement par spectrophotométrie UV-Visible. Plusieurs paramètres ont une influence sur l'évolution du processus photochimique tant sur le

plan cinétique que sur le plan mécanistique. Nous avons examiné l'influence de certains paramètres à savoir : le pH de la solution, la concentration initiale de l'acide ainsi que la source d'irradiation et la nature de l'acide carboxylique.

III.3.1 Etude de la photolyse des acides carboxyliques sous irradiation à 365 nm

L'évolution du spectre d'absorption UV-visible de la solution d'acide SA (5mM) pendant l'irradiation à 365 nm a été illustrée sur dans la **Figure III-2a**. Aucune différence significative entre les spectres à différents temps n'a été observée. En effet, une légère augmentation de l'absorbance dans les régions 280-300 nm comme cela a été rapporté dans l'insert (**Figure III-2a**).

De plus, l'évolution du spectre du BE pendant l'irradiation rapportée dans (**Figure III-2b**) a la même forme.

Le spectre d'absorption UV-visible de MA pendant l'irradiation rapporté dans la **Figure III-2c** montre différentes variations situées dans la région 210-240 nm. En effet, leur spectre montre une très faible évolution spectrale, à savoir une légère augmentation de l'absorbance 0,5 après 5h. De plus, trois points isobestiques sont présents ($\lambda=220$ nm en $t=3$ h, $\lambda=226$ nm en $t=6$ h, $\lambda=229$ nm en $t=7$ h) mettent en évidence la photolyse de l'acide MA sous irradiation à 365 nm.

Pour OX, l'évolution du spectre d'absorption UV-visible pendant l'irradiation a été reportée dans la **Figure III-2d** et montre également une légère variation positionnée à 225nm, cela reflète une transformation l'acide organique suite à sa photolyse à 365nm.

Le spectre d'absorption UV-visible d'IDA pendant l'irradiation a été rapporté dans la **Figure III-2e**, l'évolution est également située à 225nm.

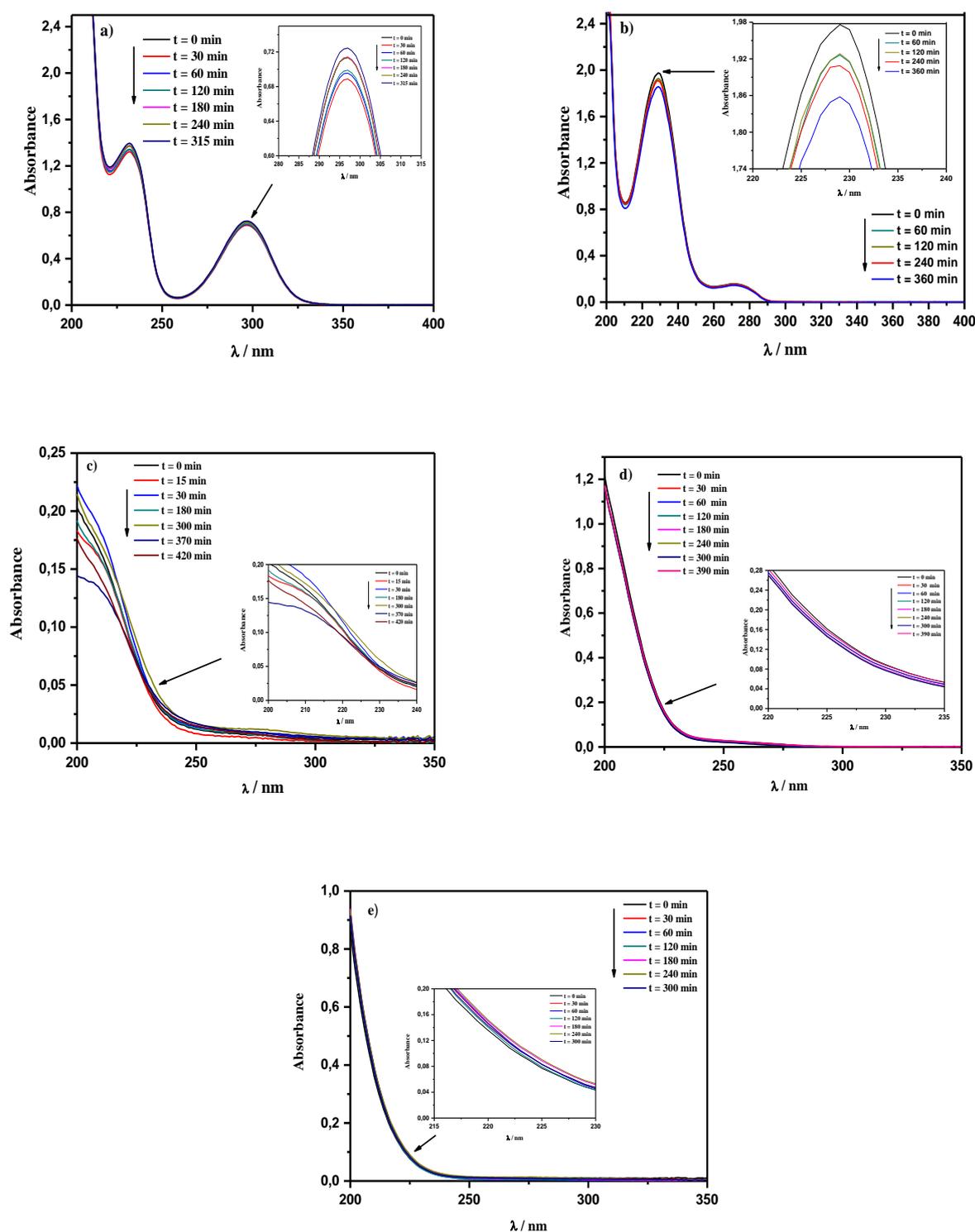


Figure III-2: Evolution spectrale lors de l'irradiation à 365 nm de l'acide (5 mM) en fonction du temps d'irradiation. Insert : zoom de l'évolution spectrale des acides SA, BE, MA, OX et IDA aux longueurs d'onde 297 nm, 229 nm, 225 nm, 230 nm et 225 nm, respectivement

a) SA : pH = 2,7 ; b) BE : pH = 3,2 ; c) MA : pH = 3,03; d) OX : pH = 2,35 e) IDA: pH = 2,85.

Lors de la photolyse à 365 nm, la cinétique de disparition de tous les acides organiques a été suivie en fonction du temps et montre que celle-ci est dépendante de la nature de l'acide (Figure III-3).

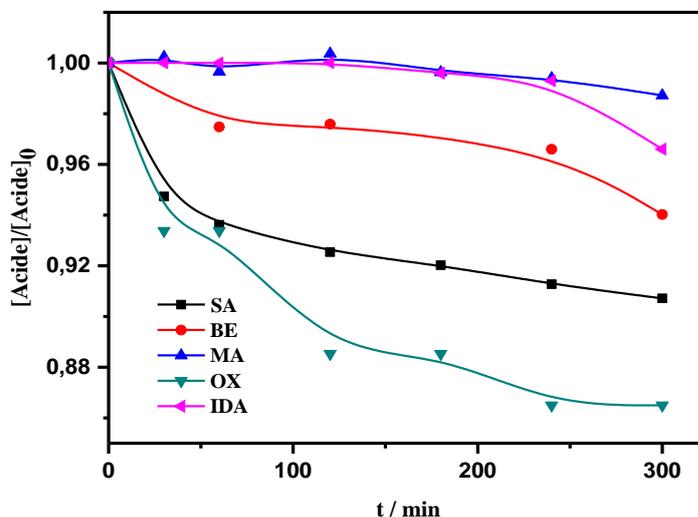
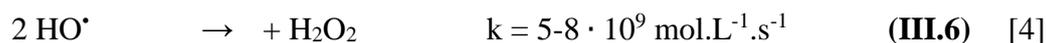
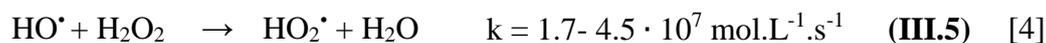
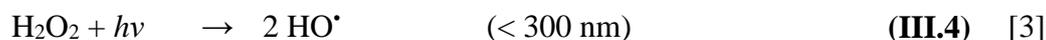
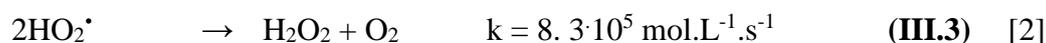
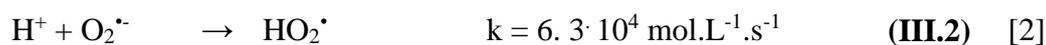


Figure III-3: Disparition de différents acides lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation [acide] = 5 mM

Il ressort que l'acide oxalique a la plus grande cinétique de disparition. Le mécanisme de la photolyse des acides organiques a été décrit selon les équations suivantes :



R: acide polycarboxylique ou acide amino-polycarboxylique



Afin d'élucider la formation de H_2O_2 , comme indiqué dans l'Eq (III.1, 2), le peroxyde d'hydrogène a été déterminé par la formation d'un complexe jaune avec $TiCl_4$. Pendant l'irradiation de l'acide (5mM) sous lumière UV. La quantification du peroxyde d'hydrogène généré illustré dans la Figure III-4 donne la preuve d'une grande corrélation entre l'efficacité de la photolyse des acides organiques et la quantité de H_2O_2 générée. Cependant, Sous

irradiation, la génération de H_2O_2 était lente dans les premières minutes du processus pour tous les acides (phase initiale). Dans la deuxième étape et dans le reste du processus la formation est très rapide puis atteint le pseudo plateau après 180 min d'irradiation où la concentration atteint $2,23 \times 10^{-4}$ M pour l'acide oxalique.

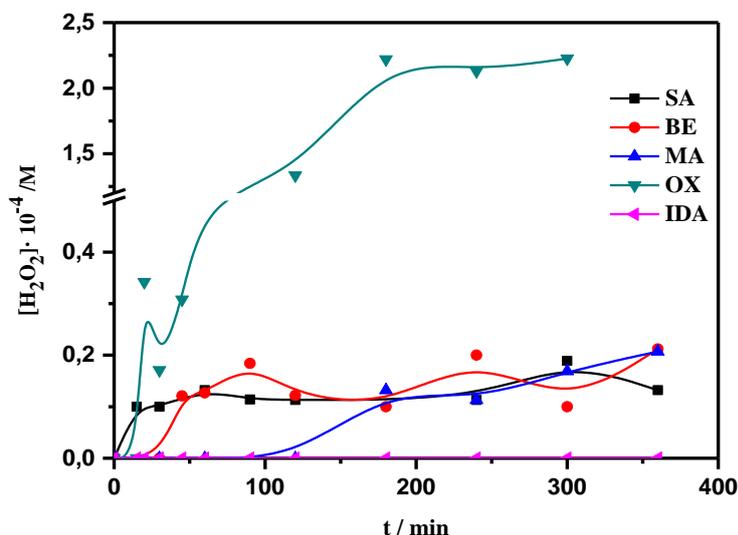


Figure III-4: Formation de H_2O_2 pendant la photolyse de différents acides lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation [acide] = 5 mM

L'acide oxalique qui disparaît le plus rapidement, donne la plus grande quantité de H_2O_2 . Le

Tableau III-3 illustre ce fait.

Tableau III-3: Disparition des acides carboxyliques lors d'une irradiation à 365 nm et formation de H_2O_2 .

Acids	SA	BE	MA	OX	IDA
% Abattement	10	6	2	14	4
$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\text{max}} \cdot 10^{-5}$ /M	1,32	3,36	2,08	22,3	Inférieur à la limite de détection
Temps/h	5	7	6	5	6

III.3.2 Etude paramétrique

Plusieurs facteurs ont une influence sur l'évolution du processus photochimique des acides carboxyliques et la formation de H_2O_2 , nous allons étudier l'influence de certains paramètres tels que le pH, la source d'irradiation, ainsi la concentration de l'acide.

III.3.2.1 Influence du pH initial

Le pH a un effet important sur la photolyse de l'acide puisqu'il affecte directement sa spéciation et influe donc de manière significative sur le processus photochimique. Une solution aqueuse contenant 5 mM d'acide carboxylique a été irradiée en milieu aéré à différents pH.

Il s'avère un changement spectral en fonction du temps d'irradiation pour différents valeurs de pH. De plus, les points isobestiques relevés sont différents impliquant ainsi une transformation différente.

Selon les résultats résumés dans le **Tableau III-4**, le taux d'abattement de ces acides par photolyse reste faible sous irradiation à 365 nm. Ainsi que l'effet du pH sur la formation de H₂O₂ a également été examiné. Les résultats rapportés dans la **figure A4 (Annexe)** illustrent ce fait. Les résultats obtenues lors la photolyse de l'acide IDA sous irradiation à 365 nm a différents pH (2, 85 et 7, 2) montrent aucun formation de H₂O₂.

Tableau III-4: Disparition des acides et formation de H₂O₂ lors de leur photolyse en fonction du pH lors l'irradiation à 365 nm.

Acides	pH	% abattement	[H ₂ O ₂]·10 ⁻⁵ /M	Temps/ h
SA	2,7	10	1,32	5
	1,7	2	1,69	1
	7,3	15	3,2	7
BE	3,1	6	3,36	7
	2,5	4	2,26	6
	7,3	1	-	6
MA	3,03	2	2,08	6
	4,3	4	-	6
	6,76	1	-	6
OX	2,35	14	22,3	5
	3,15	26	15	5
	6,46	3	-	5
IDA	2,58	-*	-	6
	7,2	-*	-	6

(-) : Inférieur à la limite de détection

(-*) : Apparition de points isobestiques et changement de spectre

Le pourcentage de disparition des acides carboxyliques étudiés en fonction du pH est faible, en effet, la disparition entraîne un changement du spectre et l'apparition des points isobestiques. D'autre part, la formation de H_2O_2 montre que:

- L'acide SA ($pH < 3$), les espèces H_2SA sont les plus prédominantes et dans cette gamme, la quantité de H_2O_2 générée est grande avec l'acidité du milieu. Cependant, à $3 < pH < 8$, les espèces HSA^- sont les plus prédominantes caractérisées par une grande génération de H_2O_2 .
- L'acide BE ($pH < 4$), les espèces HBE_{aq} caractérisées par une forte génération de H_2O_2 sont les plus prédominantes. À $pH > 4$, où la forme BE^- est la plus dominante, il n'y a pas de formation de H_2O_2 .
- L'acide MA ($pH > 4$), les espèces H_2MA et HMA^- caractérisées par une grande génération de H_2O_2 sont les plus prédominantes. Cependant, à $pH = 4,3$, $pH = 6,76$, seules les espèces HMA^- , MA^{2-} sont respectivement présentes. La formation de H_2O_2 à ces pH est en dehors des limites de détection.
- L'acide IDA a différentes espèces dans la gamme de pH ($pH < 4$), les espèces $H_3IDA/HIDA^-/HIDA^{2-}$ sont les plus prédominantes, et lorsque le $pH > 4$, la seule espèce $HIDA^{2-}$ qui existe à ce pH. Lorsque la forme la plus dominante, la formation de toutes ces espèces est en dehors des limites de détection.
- L'acide OX ($pH = 2,35$), les espèces H_2OX et HOX^- caractérisées par une forte génération de H_2O_2 sont les plus prédominantes. Cependant, lorsque le $pH = 3,15$. La seule espèce présente est HOX^- . À ce pH, la formation est moins importante que celle observée dans le cas précédent. À $pH = 6,46$, où la forme la plus dominante OX^{2-} , la formation de H_2O_2 est en dehors des limites de détection. Pour les autres acides, la quantité de H_2O_2 est moins dix fois inférieure à celle de l'acide OX.

La **Figure III-5** présente la spéciation des acides carboxyliques en fonction de leur concentration. A partir des données présentées dans le Tableau III-4 et en examinant la spéciation de chaque acide et l'évaluation de l'absorbance dans le domaine UV Visible, les conclusions suivantes peuvent être tirées :

1. Les acides aromatiques (c'est le cas des acides salicylique et benzoïque) qui ont des espèces HA^- caractérisées par une grande génération de H_2O_2 sont les plus prédominantes.
2. Dans le cas de l'acide oxalique, c'est le rendement quantique qui détermine son efficacité de génération de H_2O_2 , et n'est pas directement lié au pourcentage d'abattement de l'acide, en fait, il dépend de la réaction avec O_2 et de la conséquence de $O_2^{\bullet-}$, par des réactions [5–7].

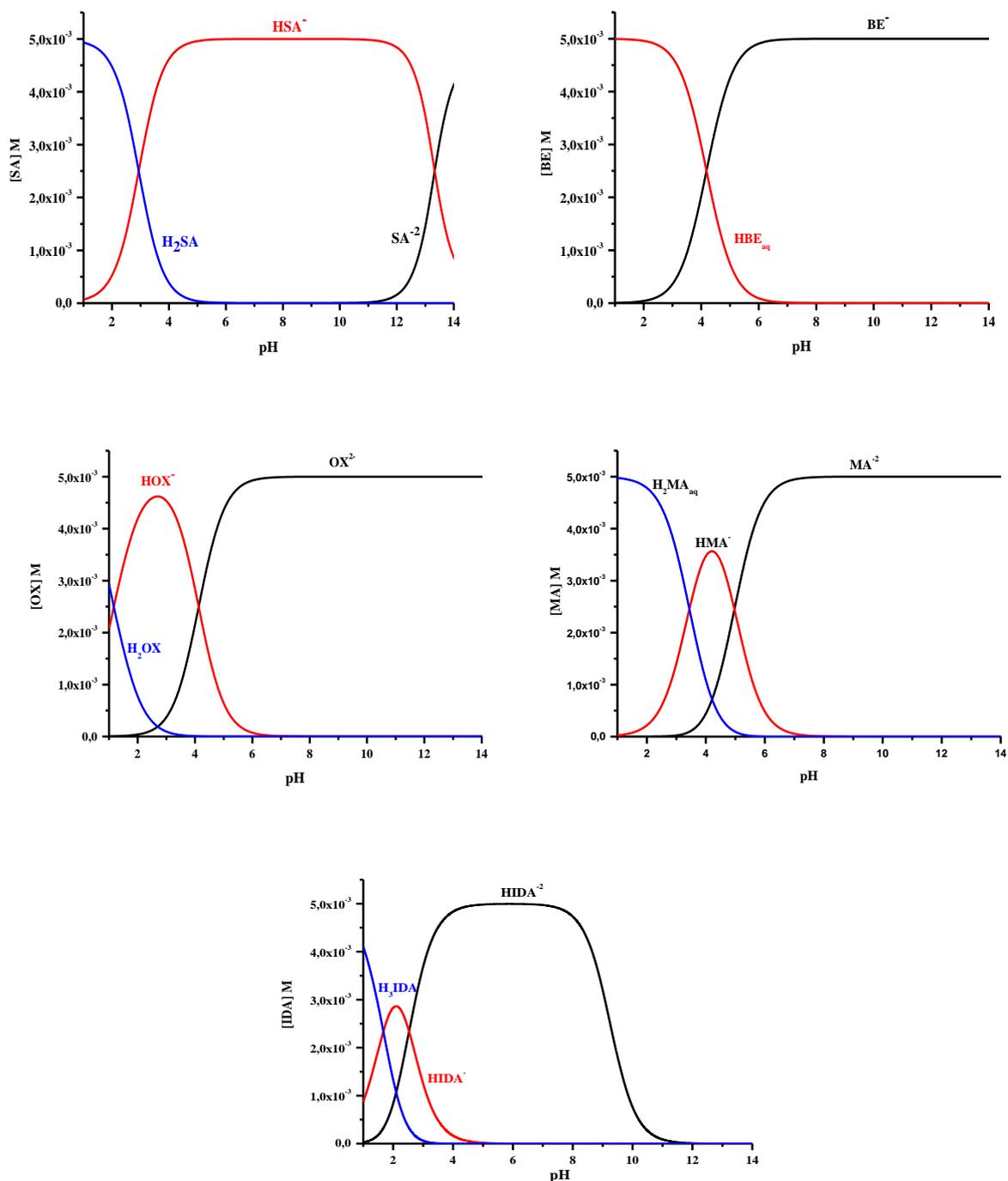
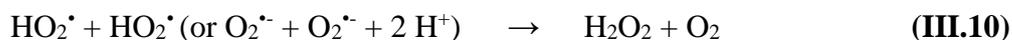
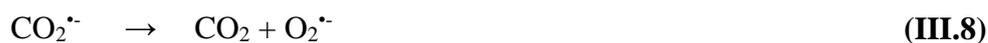


Figure III-5: Spéciation des acides calculée par le logiciel Hyperquad Simulation and Spéciation (HYSS2009) en fonction de la concentration des acides.

III.3.2.2 Influence de la concentration initiale des acides

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet de la valeur de la concentration initiale sur la photogénération de H₂O₂ dans la solution contenant des acides. Les résultats montrent dans le **Tableau III-5** que 5 mM semble être la concentration initiale optimale pour produire une quantité maximale de H₂O₂.

Tableau III-5: Disparition des acides et formation de H₂O₂ en fonction de différentes concentrations d'acides pendant leur photolyse sous irradiation à 365 nm.

Acides	[acides] · 10 ⁻³ /M	[H ₂ O ₂] _{max} · 10 ⁻⁵ /M	Temps / h
SA	5	1,32	5
	1	1,29	6
	0,5	-	5
BE	5	3,36	7
	1	-	6
	0,2	-	6
MA	5	2,08	6
	1	1,88	
OX	7	19,2	5
	5	22,3	5
	1	6,5	5
IDA	5	-	6

III.3.2.3 Influence de la source d'irradiation

La photolyse des acides carboxyliques (5 mM) sous irradiation à 254 nm, 365 nm et à la lumière solaire est étudiée afin d'établir la relation entre la source d'irradiation et la production de H₂O₂.

Des essais sous irradiation solaire ont été réalisés au niveau d'une plateforme du laboratoire LSTE, où les solutions contenant des acides carboxyliques ont été exposées à la lumière solaire. L'exposition a eu lieu lors d'une journée ensoleillée durant le mois juillet 2019 à Constantine (Algérie, 36 ° ' 22' de latitude nord, 6 ° 40' de longitude). L'intensité lumineuse correspondant à cette période a été mesurée avec un radiomètre équipé de sonde centrée à $\lambda = 365$ nm, la valeur moyenne avoisine 2,56 mw.cm⁻².

Le suivi de formation de H₂O₂ a montré que, la formation de H₂O₂ sous irradiation naturelle est moins performante qu'en irradiation artificielle. Cette cinétique est interprétée en

termes d'énergie nettement supérieure en irradiation solaire qui décompose facilement le H_2O_2 car il y a le rayonnement à 254 nm (**Figure A5, Annexe**).

Les résultats résumés dans le **Tableau III-6**, aucune relation n'a été remarquée entre la nature de l'acide et l'intensité de l'irradiation.

Tableau III-6: Formation de H_2O_2 pendant la photolyse de l'acide à différentes sources de lumière.

λ (nm)	Acides	SA	BE	MA	OX	IDA
254	$[H_2O_2]_{\max} \cdot 10^{-5} / M$	17	6,46	9,05	15,7	17,6
	Temps/min	5	6	6	4	1
365	$[H_2O_2]_{\max} \cdot 10^{-5} / M$	1,32	3,36	2,08	22,3	-
	Temps /min	5	6	6	5	6
Lumière Solaire	$[H_2O_2]_{\max} \cdot 10^{-5} / M$	3,58	2,26	1,5	11,1	5,28
	Temps/h	1	5	1	1	1

III.4 Quantification des radicaux hydroxyle

La concentration des radicaux HO^\bullet générés par la photolyse des acides carboxyliques (SA, BE, MA, OX, IDA) a été déterminée pendant la réaction de l'hydroxylation du benzène par les radicaux HO^\bullet pour produire le phénol (**Chapitre II, Section II.5.2**). Comme le montre la **Figure III-6**, après 7h de l'irradiation, la concentration de HO^\bullet générée dans la solution contenant l'acide OX était de $103,9 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ à pH 2,35. Ces résultats indiquent que sous l'irradiation à 365 nm, ces acides ont été facilement photolysés et cela a donné la possibilité de former des acides à l'état excité et de générer ensuite de nombreux types de radicaux.

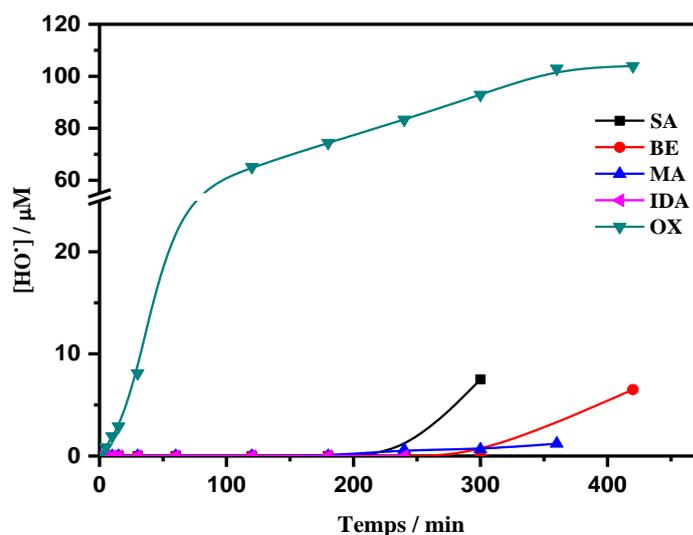


Figure III-6: Formation de HO \cdot pendant la photolyse de différents acides sous irradiation à 365 nm en fonction du temps d'irradiation, [acides] = 5 mM.

III.5 Implication des acides organique dans la Phototransformation du CBZ

Pour confirmer l'implication d'un acide organique dans la dégradation de la carbamazépine (CBZ) dans le système homogène. Le mélange (CBZ/ OX ; 0,01 mM/5mM) a été exposé à l'élimination en utilisant une lampe UV (365nm). Le suivi de la disparition de la CBZ tel qu'il est rapporté dans la **Figure III-7**, montre que plus de 76 % de la CBZ a été transformée après 7 heures dans le système CBZ/OX/UV, en raison des réactions photochimiques rapides impliquant le système OX/UV puisque la contribution de la photolyse de la CBZ était insignifiante. Il a été également observé l'absence d'interaction entre les composants lorsque ce mélange vieillit à l'obscurité. De plus, l'effet positif de l'OX peut être attribué à la formation du peroxyde d'hydrogène produit in situ par sa photolyse, donnant lieu à la formation de radicaux hydroxyles qui réagissent rapidement et de manière non sélective sur la plupart des composés organiques. Malgré le faible coefficient d'extinction molaire de H₂O₂ ($\epsilon_{254\text{ nm}} = 18,6\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm, l'oxydation de la CBZ a été observée dans ces conditions.

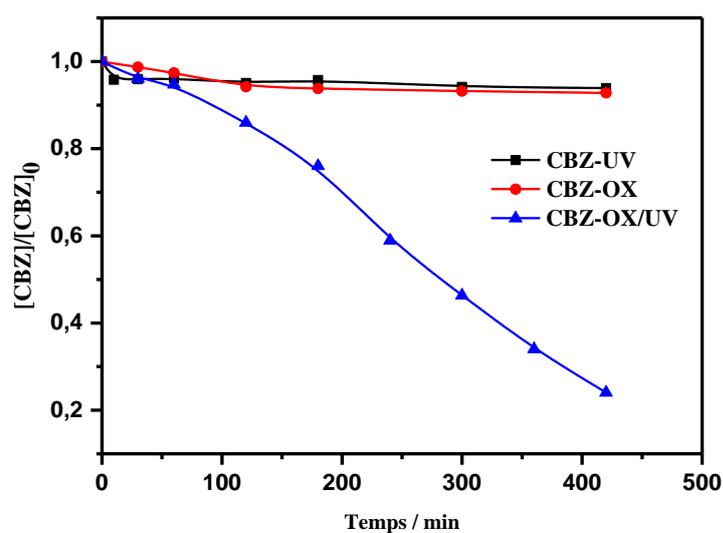


Figure III-7: Photodégradation de CBZ dans le mélange CBZ-OX acide (0,01 mM, 5 mM) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda_{irr} = 365$ nm.

La concentration de H_2O_2 qui peut contrôler la formation de HO^\bullet par les réactions de photolyse de l'acide oxalique a été contrôlée, et les résultats sont donnés dans la **Figure III-8**.

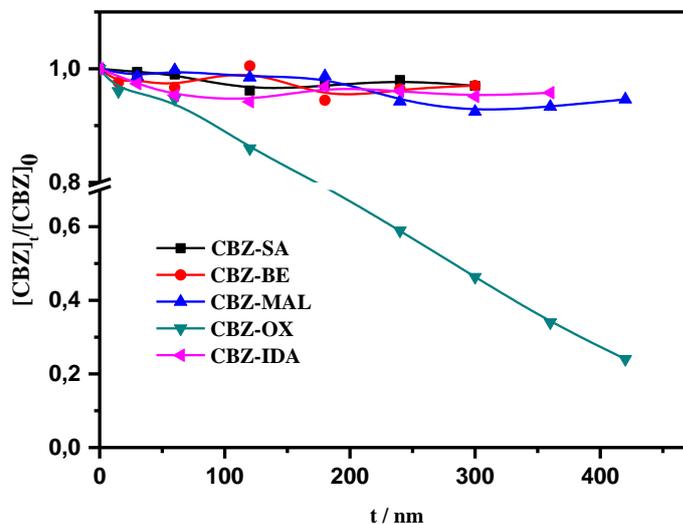


Figure III-8: Photodégradation de la CBZ dans le mélange CBZ-Acides (0,01 mM, 5 mM) en fonction du temps d'irradiation, $\lambda_{irr} = 365$ nm.

La photoproduction de H_2O_2 est en accord avec la photodégradation de la CBZ dans les différentes concentrations initiales d'OX, ce qui prouve que le HO^\bullet produit par la photocatalyse est la clé pour conduire la dégradation de la CBZ. De même, deux étapes sont observées par **Seraghni et al** [5], à l'étape initiale, H_2O_2 a été rapidement généré et la dégradation du rouge

de crésol (RC) a été lente. Cependant, lors de l'étape d'accélération ultérieure, lorsque la concentration de H_2O_2 reste constante dans ce système, le RC commence à se dégrader à grande vitesse. L'influence de la nature de l'acide carboxylique a également été étudiée et a confirmé que l'acide OX était le meilleur photoinducteur comme le montre la **Figure III-8**.

III.6 Minéralisation de CBZ/OX/UVA

La minéralisation de OX/CBZ (5 mM, 0,01 mM) a été suivie en mesurant le carbone organique total (COT), après 14 heures d'irradiation, environ 80% de l'élimination du COT a été observée. La minéralisation incomplète a été attribuée à des photoproduits réfractaires qui nécessiteraient un traitement plus long ou qui ont déjà atteint leur degré maximal d'oxydation (**Figure III-9**).

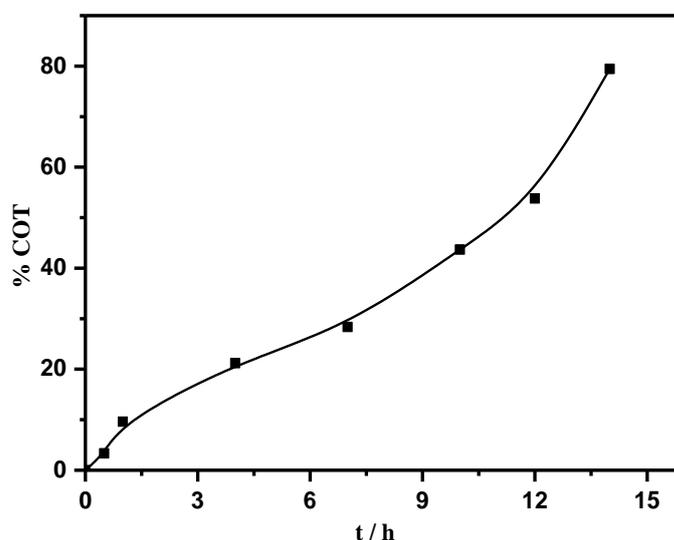


Figure III-9: Évaluation du COT en fonction du temps pour la dégradation de la CBZ sous irradiation à 365 nm. [CBZ]= 0,01 mM, [OX] = 5 mM.

III.7 Importance environnementale

Afin de vérifier la faisabilité de ce système dans un environnement naturel, le système (CBZ (0,01mM)/ acide OX (5mM)) a également été testé dans des conditions d'irradiation environnementale pour confirmer la viabilité du processus, exposé à la lumière naturelle pendant une journée ensoleillée à Constantine (Algérie, latitude 36°22'N, longitude 6° 40'E).

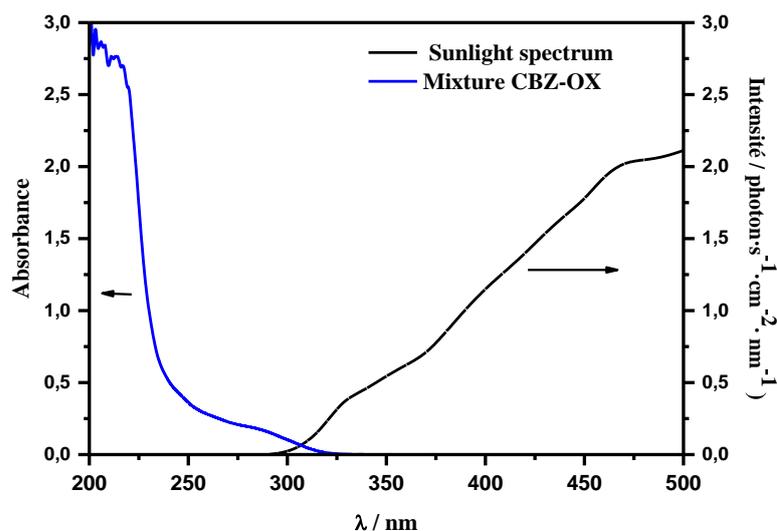


Figure III-10: Recouvrement de l'irradiation solaire avec les spectres d'absorption UV-vis de CBZ/OX. $[CBZ]_0 = 0,01 \text{ mM}$, $[OX] = 5 \text{ mM}$.

En comparant la cinétique de disparition de la CBZ à la lumière naturelle et artificielle (**Figure III-11**), il apparaît que le taux de dégradation est plus rapide sous irradiation solaire en raison de la large gamme du spectre solaire (**Figure III-10**).

Dans les conditions naturelles, la réaction rapide a été observée et le polluant prend moins de 60 min pour être complètement éliminé. La grande longueur d'onde d'irradiation du spectre solaire est à l'origine de ce phénomène.

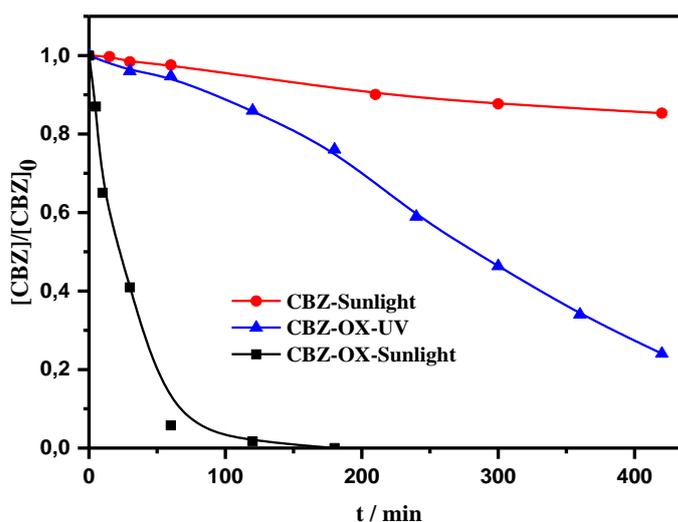


Figure III-11: Photodégradation de la CBZ induite par OX ($0,01 \text{ mM}$, 5 mM) pendant une irradiation naturelle et artificielle.

III.8 Conclusion

La photolyse des acides organiques a été étudié sous irradiation artificielle (à 365 nm) et naturelle. Ce processus est largement lié à la structure de l'acide organique où l'acide oxalique a été trouvé comme étant l'acide le plus efficace. En effet, le peroxyde d'hydrogène génère dans la majorité des cas était un élément important pour comprendre le mécanisme photochimique. Sa quantification révèle que ce processus semble dépendre de manière significative de différents facteurs dont la valeur initiale du pH, la source d'irradiation et la concentration en acide. L'effet conjugué de la lumière et de H_2O_2 a pour conséquence la formation de radicaux hydroxyle qui sont des espèces potentiellement oxydantes vis-à-vis des espèces présentes. L'utilisation de ces acides dans la dégradation photoinduite de CBZ a été réalisée par des mélanges acides-polluants-lumière. En effet, l'efficacité de la dégradation de CBZ en présence d'acide oxalique (OX) est fortement améliorée par rapport aux autres acides. Ceci est en parfaite corrélation avec formation de H_2O_2 et de HO^\bullet trouvés dans ce cas. L'efficacité de minéralisation atteint 80% d'élimination du COT après 14 heures d'irradiation (système CBZ/Oxalate/UVA) montrant de ce fait la possibilité d'envisager les acides carboxyliques dans les procédés d'oxydation avancée visant à dépolluer les eaux de surface.

III.9 Références

- [1] J. Guo, J. Zhang, C. Chen, et Y. Lan, « Rapid photodegradation of methyl orange by oxalic acid assisted with cathode material of lithium ion batteries LiFePO₄ », *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 62, p. 187-191, 2016.
- [2] B. H. Bielski, D. E. Cabelli, R. L. Arudi, et A. B. Ross, « Reactivity of HO₂/O₂⁻ radicals in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no 4, Art. no 4, 1985.
- [3] X. Ou, X. Quan, S. Chen, F. Zhang, et 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, no 2-3, Art. no 2-3, 2008.
- [4] M. Vedrenne, R. Vasquez-Medrano, D. Prato-Garcia, B. A. Frontana-Uribe, M. Hernandez-Esparza, et J. M. de Andrés, « *hrr* », *J. Hazard. Mater.*, vol. 243, p. 292-301, 2012.
- [5] N. Seraghni, I. Ghoul, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, et T. Sehili, « *k_{wan}* », *Environ. Technol.*, vol. 39, no 22, Art. no 22, 2018.
- [6] E. M. Rodríguez, B. Núñez, G. Fernández, et F. J. Beltrán, « Effects of some carboxylic acids on the Fe (III)/UVA photocatalytic oxidation of muconic acid in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 89, no 1-2, p. 214-222, 2009.
- [7] E. M. Rodríguez, G. Fernández, N. Klammerth, M. I. Maldonado, P. M. Álvarez, et S. Malato, « Efficiency of different solar advanced oxidation processes on the oxidation of bisphenol A in water », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 95, no 3-4, p. 228-237, 2010.

Chapitre IV:
CARACTERISATION DU COMPLEXE
Fe(III)-SA

Chapitre IV: Caractérisation du complexe Fe^{III}-SA

Les complexes de fer(III) sont formés en grande partie dans l'environnement naturel par les acides organiques qui sont présents généralement sous forme dissoute. Ils sont caractérisés par une grande stabilité ce qui augmente leur durée de vie [1]. Le groupement fonctionnel carboxylate [RC(O)O⁻] est l'un des plus communs groupements constituant les composés organiques dissous dans les eaux naturelles. De nombreuses références ont montré que la présence des acides carboxyliques aliphatiques tels que malique, oxalique, citrique, lactique, malonique avec le Fe(III) et l'irradiation UVA améliore les taux d'élimination des polluants récalcitrants dans les eaux [2-5]. Néanmoins, à notre connaissance, aucune étude mécanistique gouvernant le processus photocatalytique des ligands carboxyliques aromatiques dans la photolyse de leurs complexes ferriques n'a été rapportée. Le salicylate a été choisi comme ligand aromatique du fait de sa présence dans les systèmes naturels en formant des complexes fortement liés avec le Fe(III). Ainsi l'acide salicylique a été choisi comme modèle pour ses caractéristiques structurales et en raison de sa toxicité élevée et de sa biodégradabilité relativement faible [6]. Cependant, peu de bibliographie a rapporté sur les complexes Fe^{III}-SA.

Les propriétés spectrales des complexes Fe^{III}-SA ont été étudiées avant d'entamer le processus photochimique.

IV.1 Caractérisation du complexe Fe^{III}-SA par spectrophotométrie UV-visible

La synthèse du Fe^{III}-SA a été réalisée selon la méthode des rapports molaires en mélangeant en solution aqueuse du chlorure ferrique et d'acide salicylique avec un rapport Fe(III)/SA (1/1). Le mélange a été agité pendant 1 h à l'obscurité pour atteindre l'équilibre [7]. Le complexe Fe^{III}-SA synthétisé est de couleur violet.

La méthode de saturation décrite par S. Kavlak [8] a été utilisée. Cette méthode basée sur l'analyse spectrophotométrique où une solution aqueuse contenant une concentration d'ions Fe (C_M) maintenue constante et égale à 0,3 mmol à laquelle est ajoutée de l'acide SA (C_L) de façon croissante allant 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5, et 0,6 mmol.L⁻¹. Le pH de la solution a été maintenu à 3.0 pour éviter la précipitation du Fe(III). En ajoutant l'acide, le spectre UV-Vis subit des modifications (**Figure IV-1**). En effet la bande située à 297 nm augmente d'intensité. Cependant, entre 400 et 700 nm une nouvelle bande est formée. La forte bande d'absorption à 296 nm correspond à son espèce prédominante dans les conditions de travail avec $\epsilon = 2.0-2.1 \times 10^3 \text{ M}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Des changements spectraux ont été observés quelques secondes après l'addition de SA, montrant la formation de complexe Fe^{III}-SA. Dans le cas de

l'acide salicylique, un plateau a été atteint après avoir ajouté une concentration d'acide égale à la concentration initiale de Fe(III).

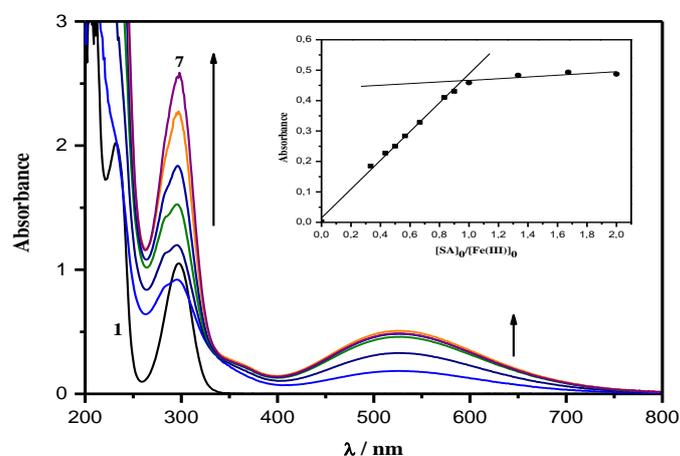


Figure IV-1: Spectre d'absorption de l'acide SA en présence du Fe(III) en solution aqueuse, Spectres 1–7: 0, 0,1, 0,2, 0,3, 0,4, 0,5 and 0,6 mM SA, Respectivement. Lors de l'addition de Fe(III), le pH de la solution a progressivement diminué de 3,1 à 2,9. Insert: dépendance de l'absorbance à 526 nm sur le rapport molaire métal sur ligand.

Ceci est en faveur d'une stœchiométrie 1 : 1 du complexe [Fe^{III}-SA] formé qui sera discutée dans la suite. D'après des études précédentes, Nichela et al et Pozdnyakov et al [9,10] ont signalé que les groupes COOH et OH doivent être en position ortho sur le cycle aromatique. Une nouvelle bande caractérisant le complexe formé est observée à 526 nm après ajout d'acide salicylique. Ce résultat est supporté également par les travaux rapportés dans la littérature [9,11] (Figure IV-2).

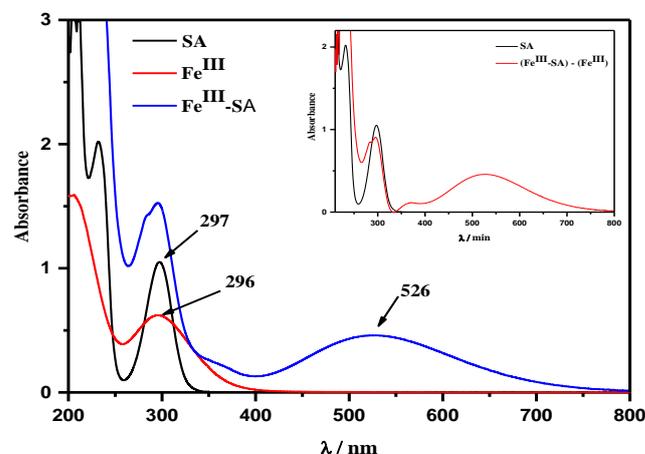


Figure IV-2: Spectres d'absorption UV-Visible de l'acide SA 0,3 mM, Fe(III) 0,3 mM et du complexe Fe^{III}-SA 0,3 mM, pH=3,0. Insert : Spectre UV-Visible de la différence [(Fe^{III}-SA)- Fe^{III}].

Outre cela, Le complexe Fe^{III}-SA présente une bande forte dans la région 200-350 nm et une bande modérément intense dans la région 400-700 nm. Le complexe ainsi formé a une absorbance dépendante de sa concentration.

✓ Etalonnage

Pour vérifier le domaine de linéarité de l'absorbance du complexe Fe^{III}-SA, nous avons utilisé des concentrations croissantes de ce dernier. Les valeurs de l'absorbance rapportée sur la **Figure IV-3** montre une très bonne linéarité et ceci quel que soit la longueur d'onde d'analyse.

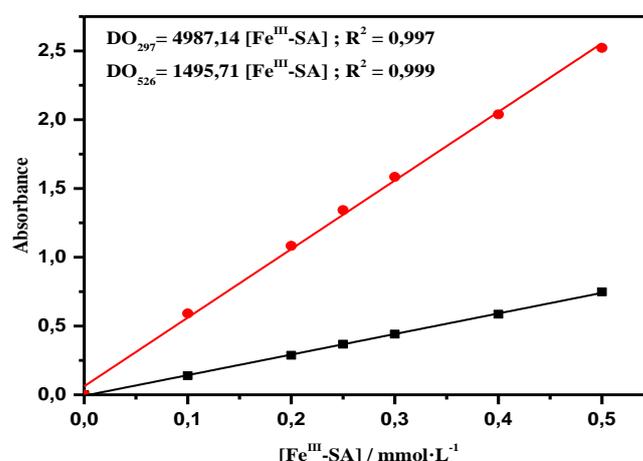


Figure IV-3: Absorbance à 297 et 526 nm du Fe^{III}-SA (1 :1) en solution aqueuse à pH libre.

Le **Tableau IV-1** résume les informations sur les bandes d'absorption associées aux transitions électroniques de plus basse énergie du SA et du complexe Fe^{III}-SA étudiés.

Tableau IV-1: Longueurs d'onde d'absorption maximale et coefficients d'absorption molaire du complexe Fe^{III}-SA et l'acide SA.

	$\lambda_{\max}^{\text{SA}}$ nm	ϵ^{SA} M ⁻¹ cm ⁻¹	$\lambda_{\max}^{\text{Fe-SA}}$ nm	$\epsilon^{\text{Fe-SA}}$ M ⁻¹ cm ⁻¹
Résultats expérimentaux	297	3587± 200	526	1496± 200
Résultats de la Littérature	296 [12]	3500± 200 [12]	525 [12]	1600,1500 [13]

✓ Détermination de la stœchiométrie et la constante de stabilité

La constante de stabilité ainsi que la stœchiométrie du complexe ont été déduites de l'équation suivante (**Eq IV.1**) [9,10].

$$\text{Log} \left(\frac{A_i}{A_{\max} - A_i} \right) = n \text{Log } C_L + \text{Log } \beta \quad (\text{IV.1})$$

Où : A_i est l'absorbance correspondant à la partie croissante de la courbe de saturation (insert de **Figure IV.1**).

A_{\max} est l'absorbance correspondant au niveau de la courbe de saturation.

β est la constante de stabilité.

C_L est la concentration du ligand pour chaque A_i .

n est le rapport (C_L / C_M)

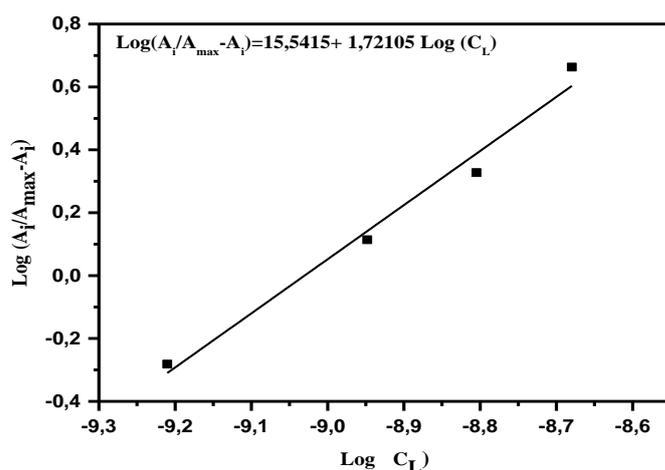


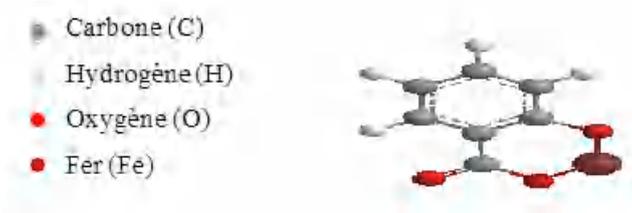
Figure IV-4: Détermination de la stœchiométrie et de la constante de stabilité

La stœchiométrie du complexe Fe^{III}-SA déduite de la Figure IV-4 est 1/1, avec une constante de stabilité égale à $\text{Log } \beta = 15.5$. Les résultats sont résumés dans le **Tableau IV-2**.

Tableau IV-2: Stœchiométrie et constante de stabilité du complexe Fe^{III}-SA.

Complexe	Stœchiométrie	Log β	Log β
		(Résultat expérimental)	(Littérature)
Fe ^{III} -SA	1:1	15.5	16.4 [15]

La structure de ce complexe a été proposée par **I.V. Pozdnyakov** et al (2015) [12], l'interaction de SA avec Fe(III) est basée principalement au niveau une liaison entre le fer et l'oxygène -COO-Fe (**Schéma IV-1**). **X. Ou** et al (2010) a trouvé aussi un résultat similaire [16].

Schéma IV-1: Formule structurale du complexe Fe^{III}-SA (1:1) [12].

✓ Spéciation du complexe

L'effet du pH sur la spéciation du complexe Fe^{III}-SA a été réalisé étant donné la dépendance de ce facteur sur le processus photochimique. Dans une gamme du pH allant 1,8-4 le spectre UV-Vis de la solution contenant le complexe a vu son allure change. En effet l'absorbance augmente quand le pH passe 1,8 à 2,7. Cependant à partir de pH = 2,7 à 3,65, le spectre reste pratiquement inchangé. Au-delà pH= 4,05, l'absorbance à $\lambda = 526$ nm diminue (**Figure IV-5a**).

Il convient de mentionner qu'une précipitation d'hydroxyde ferrique a été observée pour une valeur de pH supérieure à 4.5. Pour la détermination du pKa, nous avons également exploité des données spectrales où des expériences ont été réalisées dans des solutions contenant 0,1 mM de complexe Fe^{III}-SA et un pH compris entre 1,8 et 4,1. Les valeurs de l'absorbance à la longueur d'onde de 350 nm et 526 nm ont été tracées en fonction du pH présentent un point d'intersection qui détermine le pKa du complexe Fe^{III}-SA dont la valeur avoisine 3,9 (**Figure IV-5b**).

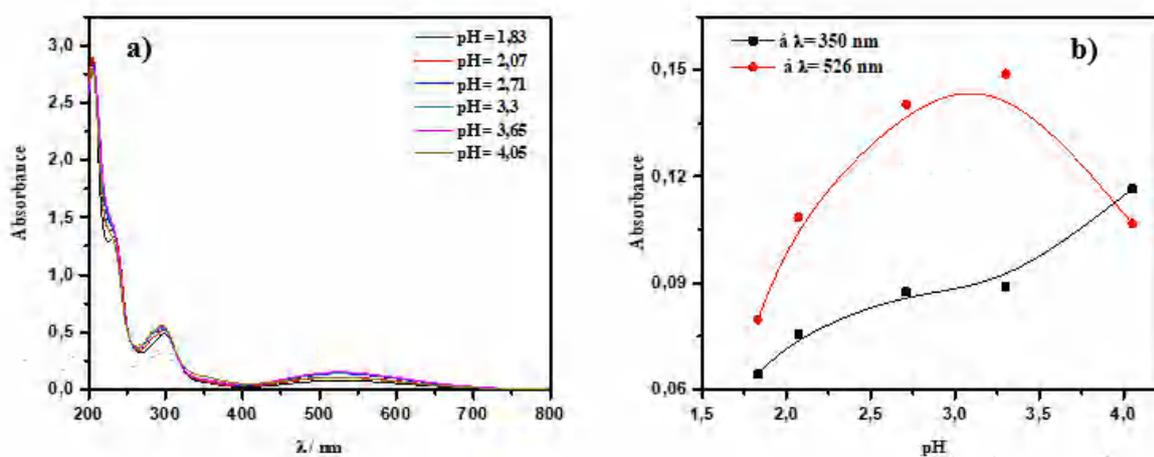


Figure IV-5: a) Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du complexe Fe^{III}-SA (0,1mM) en fonction du pH. b) Variation de l'absorbance à 350 et 526 nm en fonction du pH.

IV.2 Caractérisation du complexe par Chromatographie liquide

Dans nos conditions expérimentales détaillées dans chapitre II. Nous avons analysé le complexe par HPLC comme il est illustré sur le chromatogramme (**Figure IV-6**). Le pic du complexe Fe^{III}-SA sort à un temps de rétention $t_r=2,07$ min.

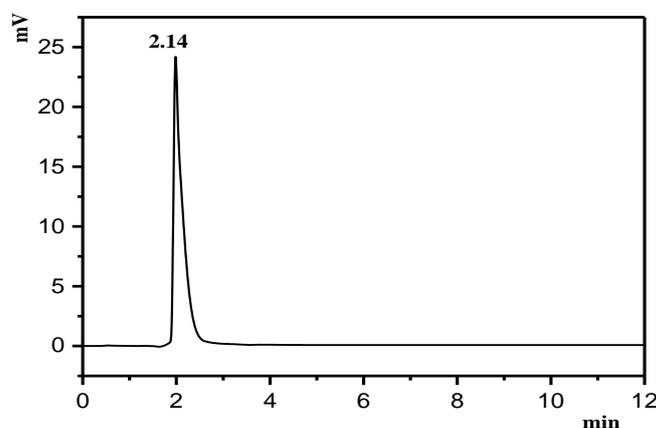


Figure IV-6: Chromatogramme du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM ; pH= 3,0).

IV.3 Stabilité du complexe Fe^{III}-SA en solution aqueuse

Le complexe Fe^{III}-SA synthétisé en solution aqueuse est de la couleur violette. En le maintenant pendant 7 jours à l'obscurité et à température ambiante la couleur reste inchangée. De plus le spectre est resté identique durant cette phase montrant ainsi que le complexe Fe^{III}-SA en solution aqueuse est stable à l'obscurité et à température ambiante (**Figure IV-7**).

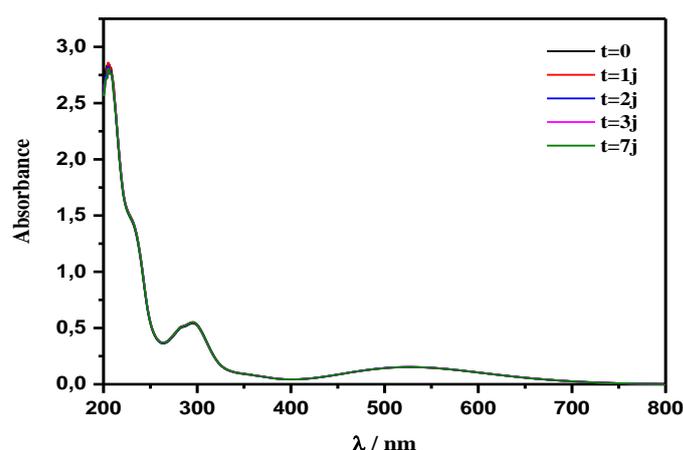


Figure IV-7: Evolution du spectre UV-Visible du complexe Fe^{III}-SA en fonction du temps, à l'obscurité et à température ambiante, (0,1 mM ; pH=3,3).

IV.4 Propriété photochimique du complexe Fe^{III}-SA

La photolyse du complexe Fe^{III}-SA a été réalisée sous irradiation artificielle et naturelle. La première a fait appel à des lampes mono et polychromatiques. Pour les irradiations naturelles nous avons travaillé avec le soleil comme source d'irradiation. Le suivi de cette réaction a été principalement effectué par spectrophotométrie UV-Visible. La photolyse de complexe du Fe(III) génère du fer ferreux Fe(II) qui est suivi par le dosage complexométrique à l'ortho-phénanthroline.

IV.4.1 Photolyse à 365 nm monochromatique

La photolyse du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) a été étudiée dans la solution aqueuse sous irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus par spectrophotométrie montrent que l'absorbance UV-Visible diminue en fonction du temps d'irradiation (**Figure IV-8a**). Aucun point isobestique n'a été détecté au cours de cette transformation ceci implique que les espèces formées n'absorbent pas. La cinétique de disparition du complexe atteint 52 % au bout de 5 heures d'irradiation. Il a été rapporté dans la littérature que la formation de complexes dans un état excité qui engendre dans la suite une séparation de charge entre le centre métallique et le ligand organique. Cela aura pour conséquence la génération possible de nombreux radicaux cités ultérieurement. Par ailleurs, le Fe(II) formé a été quantifié lors de la réaction photochimique et montre une augmentation progressive en parfaite corrélation avec la disparition du complexe Fe^{III}-SA comme il est montré sur la **Figure IV-8b**. La valeur maximale obtenue était de 0.154 mM qui représente une transformation d'environ 50% de Fe(III) en Fe(II).

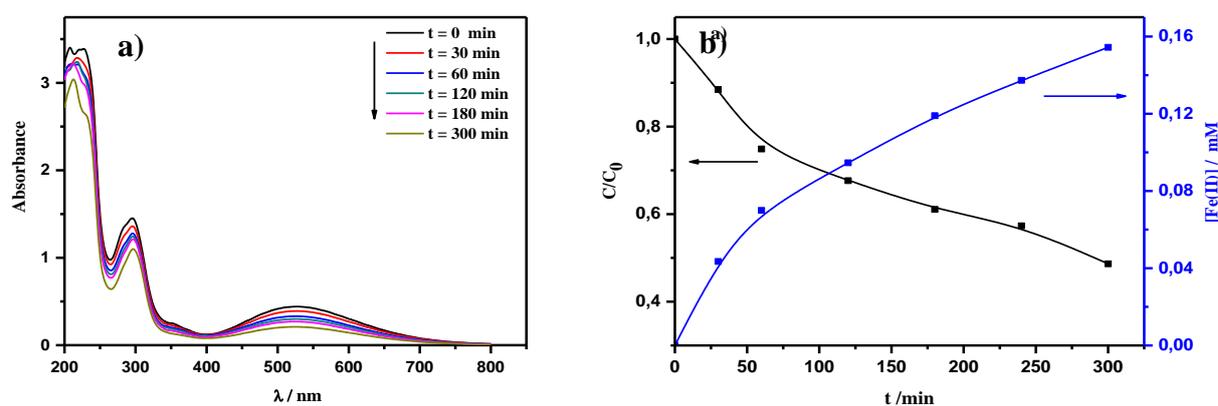
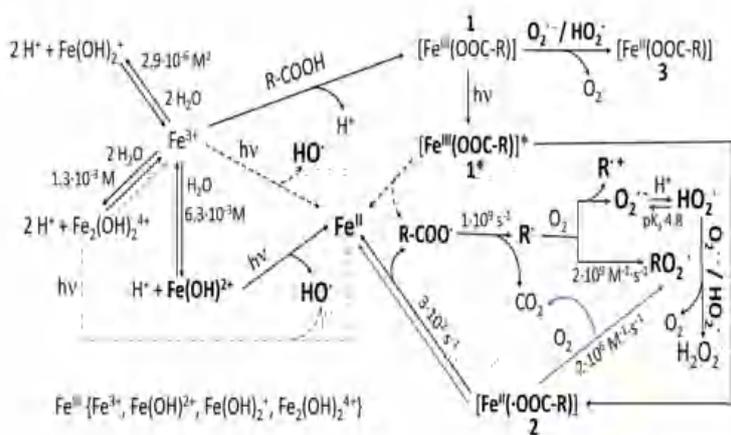


Figure IV-8: a) Evolution du spectre d'absorption UV-Visible de Fe^{III}-SA (0,3 mM) en fonction du temps d'irradiation ; b) Cinétique de la disparition du complexe Fe^{III}-SA et Formation du Fe (II), pH = 3.0, λ excitation = 365 nm.

Comme le montre le **Schéma IV-2**, la génération de Fe(II) se produit par deux sources principales, la première par les complexes de carboxylate de fer [Fe^{III} (OOC-R)] (1), source de complexe Fe(II)- radical à longue durée de vie (2), et l'espèce de complexe aquatique de fer(III) formé lors du processus photochimique et qui se trouve principalement sous forme de Fe (OH)²⁺ génère également de HO• [5].



Les flèches en pointillés correspondent aux voies de photolyse ayant un poids moindre. Les flèches bleues appartiennent au même processus chimique.

Schéma IV-2: Principales voies de formation du Fe(II) dans la photolyse des mélanges Fe(III) + acide carboxylique. [Fe^{III}(OOC-R)] comprend tous les complexes du fer^{III}-carboxyliques [5].

La photolyse du complexe a un parcours similaire aux différents complexes déjà étudiés par **N. Seraghi** et al (2012) [2] où la première phase était décrite par la **réaction (IV.2)**.



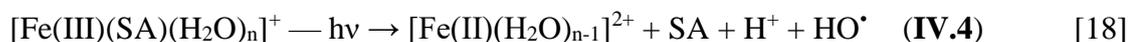
Par la suite, le processus opère en fonction de l'O₂ et du pH du milieu. Par ailleurs, **Nichela** et al [10]; **Wang** et al [7] montrent que le Fe(III) forme un complexe hexa-coordonné, labile et à haut spin, qui peut réduire le Fe(III) en Fe(II).



(L=ligands inorganiques ou organiques)

Ji et al rapporte également que lorsque le complexe Fe^{III}-SA absorbe la lumière, l'excitation de ce complexe est décelable dans la région du proche UV (300-400 nm), un transfert de charge ligand-métal (LMCT) de SA à Fe(III) a été initié, ce qui produit Fe(II) et un radical SA [19].

Dans le premier cas, il en résulterait la formation du radical hydroxyle (HO•) (**réaction IV.4**), alors que, dans le second cas, le ligand SAD serait oxydé en un radical de type phénoxy SA (SA•, **réaction IV.5**).





Plusieurs paramètres ont une influence sur l'évolution de la photolyse du complexe tant sur le plan cinétique que sur le plan mécanistique. En effet le processus photochimique est dépendant de la longueur d'onde d'irradiation ou chaque gamme du spectre solaire oriente la réaction en termes d'évolution des intermédiaires réactionnels. De plus la spéciation du complexe (en fonction de la concentration et du pH) détermine l'espèce active présente au moment de la réaction.

IV.4.1.1 Etude paramétrique

➤ Influence du pH initial

Le pH est un paramètre très important qui affecte l'espèce et la stabilité du complexe Fe^{III}-SA. La photolyse du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) a été étudiée en solution aqueuse à différentes valeurs de pH (2,0-4,0) sous irradiation à 365nm, L'efficacité de la phototransformation du complexe Fe^{III}-SA diminue avec l'augmentation du pH, Les résultats résumés dans le **Tableau IV-3** illustrent ce fait.

Le suivi de la formation de Fe (II) pendant l'irradiation du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) à différents pH montre également un impact significatif de ce paramètre sur la cinétique de formation du Fe(II). La teneur maximale en Fe(II) à pH=2,02 a presque doublé (0,26 mM) sans atteindre la photolyse totale (**Figure IV-9**). Des résultats similaires ont été obtenus dans la littérature [16,17].

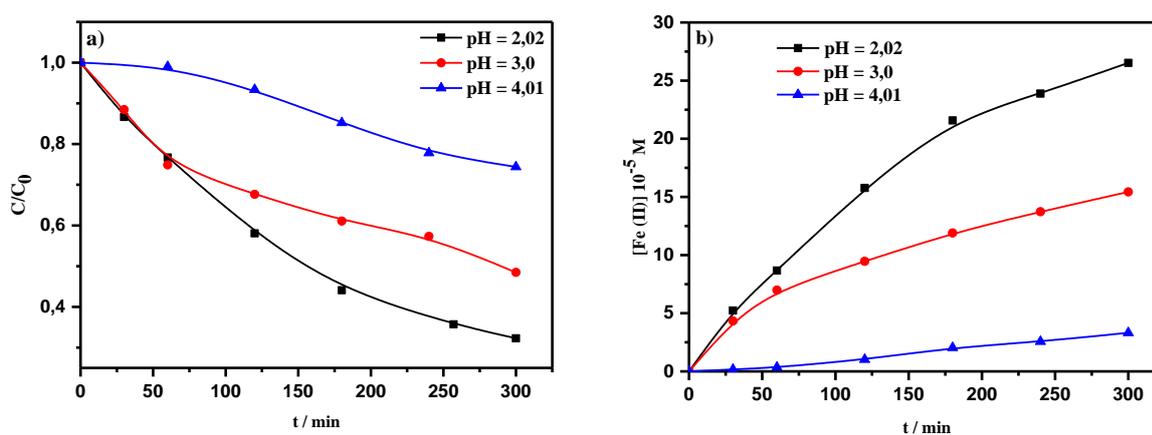


Figure IV-9: a) Cinétique de la disparition du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) lors de l'irradiation à 365 nm en fonction du pH, b) formation de Fe(II) lors de l'irradiation à 365 nm du complexe.

En effet, l'étude cinétique montre que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1, où la constante apparente est calculée à différentes valeurs du pH et rapporté dans le **Tableau IV-3**. Pour des valeurs de pH 2-3 les constantes de vitesse sont presque équivalentes, cependant au-delà le processus devient lent et décroît par un ordre différent.

Tableau IV-3: Pourcentage de disparition du complexe Fe^{III}-SA, formation de Fe (II) et constante de vitesse apparente pour la photolyse du système acide Fe^{III}-SA sous irradiation à 365 nm en fonction du pH.

pH	% Disparition après 5h	$K_{app} \cdot 10^{-3} /$ min^{-1}	R^2	$[\text{Fe(II)}]_{\text{Formé}} /$ mM
2,02	67,7	$8,61 \pm 1$	0,997	0,265
3,0	51,52	$8,27 \pm 1$	0,968	0,154
4,01	25,62	-*	-*	0,033

-* : la cinétique de disparition du complexe Fe^{III}-SA est très lente au bout de première heure.

La cinétique de disparition du complexe ne peut pas être attribuée à spéciation du complexe (dans notre cas il y a une seule espèce FeL⁺). Il pourrait être dû à l'effet de l'acidité du milieu sur les intermédiaires actifs, la réaction de Fenton est plus prouvable à pH acide.

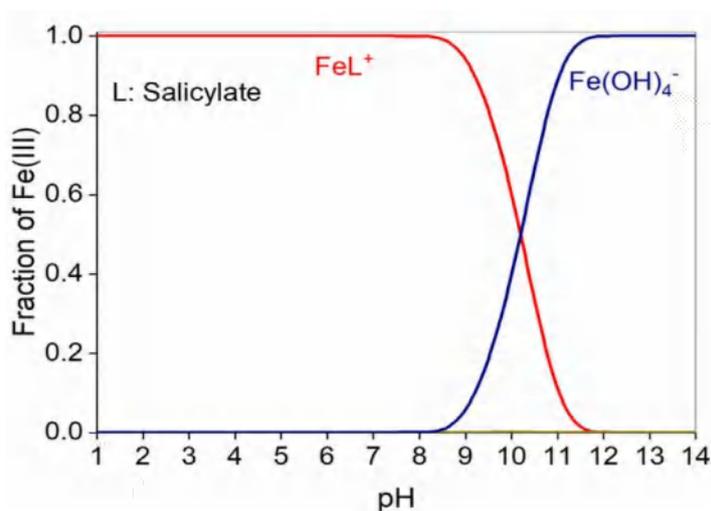


Figure IV-10: Fraction des espèces de Fe(III) en absence et en présence de SA. [Fe] : 0,1 mM, [SA] : 0,2 mM [22].

➤ Influence de la concentration initiale

Les résultats du **Tableau IV-4** montrent clairement une corrélation étroite entre la cinétique de photolyse du complexe et la concentration initiale. En effet, l'effet de concentration croissante a un effet régressif sur la cinétique de disparition du complexe.

Tableau IV-4: Pourcentage de disparition du complexe Fe^{III}-SA et de la formation de Fe (II) lors de l'irradiation à 365 nm en fonction de la concentration initiale du complexe, pH libre 3,0.

[Fe(III)-SA]	0,2	0,3	0,4
% Disparition Après 5 h	55,0	51,52	35,14
[Fe(II)] mM	0,102	0,137	0,158

Quand la concentration du complexe est plus élevée, sa photolyse va générer des intermédiaires organiques à faible poids moléculaire. Ces espèces organiques consomment aussi les radicaux actifs et la concurrence est d'autant plus accentuée dans les solutions concentrées. Parallèlement, le Fe(II) photogénéré lors de la photolyse du Fe^{III}-SA montre une cadence d'autant plus marquée que la concentration du complexe est importante.

➤ Influence de la source d'irradiation

L'influence de la longueur d'onde d'irradiation sur le cours de la réaction de la photolyse du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM, pH= 3,0) a été examinée à 254 nm, 365 nm monochromatique et 365 nm polychromatique.

En comparant la cinétique de disparition à différentes sources d'irradiation (**Figure IV-11a**), il apparaît que la vitesse de disparition du complexe Fe(III)-SA est plus rapide sous irradiation à 254 nm, les taux de disparition évalués au plateau obtenu après 5 heures atteignent environ 87 % à 254 nm, alors qu'à 365 nm monochromatique il est réduit à 52 %. La lampe 365 nm polychromatique présente le taux de disparition le plus faible.

La **Figure IV-11b** montre également que la formation de Fe(II) a la même tendance que la disparition du complexe ; la formation est plus importante pendant l'irradiation à 254 nm. Ceci peut être expliqué par l'excès d'énergie à une longueur d'onde plus courte qui favorise le processus photo-redox. Les résultats résumés dans le **Tableau IV-5**, illustrent ce fait.

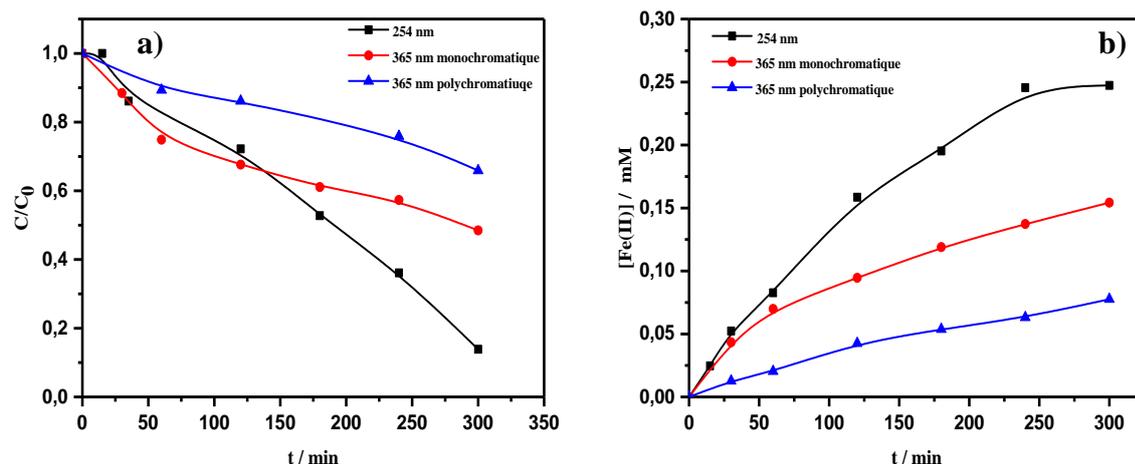


Figure IV-11: (a) Cinétique de dégradation du Fe^{III}-SA (0,3 mM, pH = 3,0) sous différentes sources d'irradiation (254, 365nm mono, poly, solaire). (b) Formation de Fe (II)

Tableau IV-5: Pourcentage de disparition du complexe Fe^{III}-SA et formation de Fe(II) en fonction des différentes sources d'irradiation.

λ (nm)	254	365 mono	365 poly
% disparition Après 5h	87	52	35
[Fe(II)] mM	0,247	0,154	0,077

➤ Influence de ratio molaire du complexe

Le rapport molaire du complexe a été optimisé afin d'obtenir de meilleures conditions de fonctionnement pour la disparition du complexe Fe^{III}-SA. D'autres expériences ont été menées pour étudier également l'influence du rapport molaire sur la vitesse de photolyse du Fe^{III}-SA (0,3 mM) dans un milieu aqueux. Dans le système Fe^{III}-SA, les réactions ont été effectuées avec le rapport relatif du Fe(III) au SA fixé à 1:1 et à 1:2. Les résultats illustrés sur la **Figure IV-12**, montrent la cinétique de dégradation du complexe Fe^{III}-SA est significative au ratio 1:1. Le Fe(II) libéré pendant la réaction photoredox intramoléculeire a été suivi et montre également la forte dépendance du rapport 1:1.

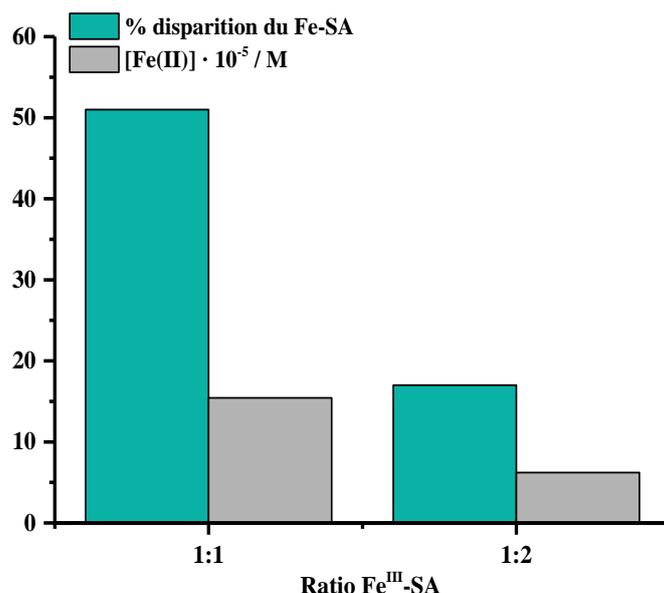


Figure IV-12: Photolyse du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM, pH = 3,0) et formation de Fe (II) sous irradiation à 365 nm, effet du rapport molaire.

La présence du ligand organique en concentration supérieure au rapport 1 :1 va retarder le cours de la photolyse puisque les radicaux HO[•] présents deviennent insuffisant pour la dégradation de la matière organique.

➤ Influence de la nature du réacteur

Il existe de nombreux types de réacteurs, caractérisés par des géométries, des puissances (électrique ou lumineuse) et des lampes (spectres d'émission) différentes. Des expériences ont été réalisées pour étudier l'influence de la nature du réacteur sur la vitesse de photolyse du Fe^{III}-SA (0,3 mM, pH = 3,0) en milieu aqueux. Les caractéristiques de deux réacteurs (R1 (réacteur à lampe externe) ; R2 (réacteur à lampe interne)) ont été rapportées dans la partie expérimentale (section II.4).

L'étude cinétique de la réaction dans les deux réacteurs illustrée dans la **Figure IV-13** montre une évolution ayant une allure similaire mais plus rapide lorsque le réacteur R2 est utilisé ($K_{app}=3.41 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $R^2=0.995$, $t_{1/2}=11.77 \text{ min}$). Par ailleurs, il existe une excellente corrélation entre le taux de génération de Fe(II) et la disparition de Fe^{III}-SA (**Figure IV-13, Insert**).

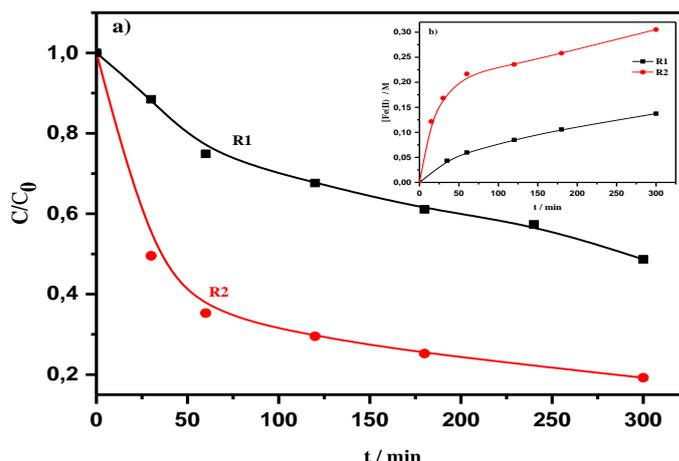


Figure IV-13: Influence de la nature du réacteur sur la dégradation du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM, pH = 3,0) sous irradiation à 365 nm. Insert : Formation de Fe(II), R1 : lampe externe, R2 : lampe interne

IV.4.1.2 Etude mécanistique

- Influence de *tert*-butanol

Pour mettre en évidence l'implication des radicaux hydroxyle, l'évolution de la concentration du complexe Fe^{III}-SA sous irradiation à 365 nm en présence et en absence de *t*-BuOH à pH = 3 (**Figure IV-14a**). Les résultats obtenus montrent une inhibition quasi-totale de la disparition du complexe. Ce résultat prouve que la photolyse du complexe Fe^{III}-SA est assurée par les HO[•].

Le suivi de la formation du Fe(II) est bien corrélé avec cette constatation où une formation très faible a été obtenue dans ce cas (0,017 mM). Ce résultat peut être expliqué par la désactivation de l'état excité du complexe en présence de l'alcool [25].

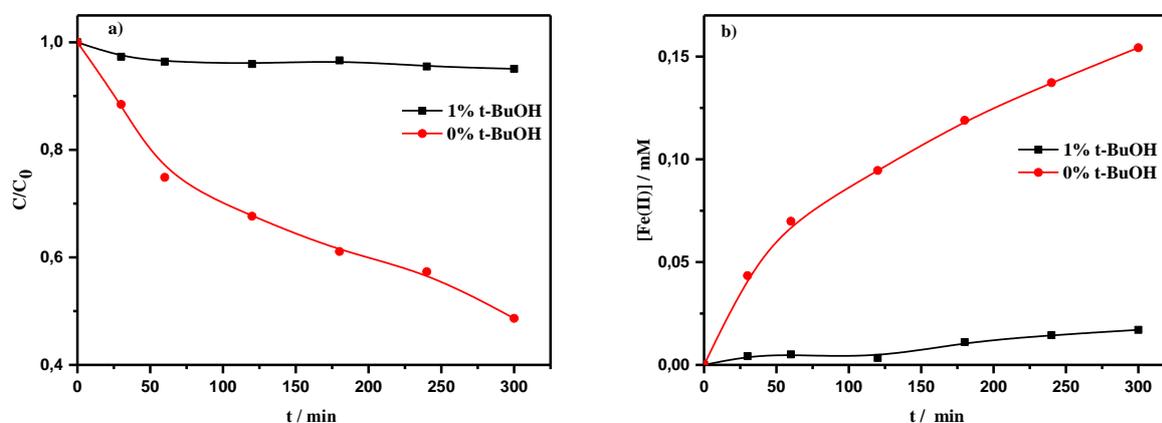


Figure IV-14: a) Disparition du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM ; pH=3,0) en présence du *t*-BuOH sous irradiation 365 nm. b) Formation du Fe(II).

- **Quantification des radicaux HO•**

La formation de HO• issus de la photolyse à 365 nm du complexe Fe^{III}-SA a été quantifiés par la méthode du benzène décrite par Wang [23], l'hydroxylation du benzène par les HO• produit les phénol. La cinétique de la réaction a montré une formation progressive lorsque le complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) est irradié en fonction du temps.

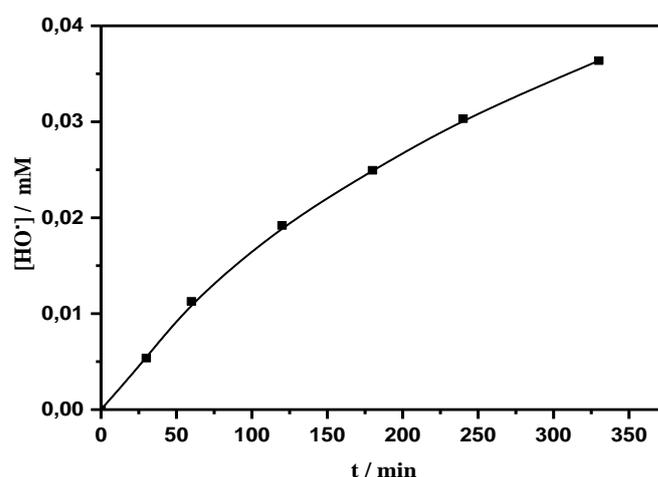
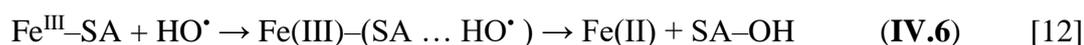


Figure IV-15: Quantification des radicaux hydroxyle pendant la photolyse du complexe Fe^{III}-SA (0.3 mM, pH=3,0) sous irradiation à 365nm.

La quantité maximale est de 0,036 mM (**Figure IV-15**). La présence de l' HO• peut également attaquer le complexe parent a donné un mécanisme (**réaction IV.6**) :



Cette quantité a été comparée avec les résultats obtenus par I. Ghoul et A. Dekkiche qui ont trouvé dans les mêmes conditions : une quantité de 0,016 μM après 60 min dans le cas du complexe Fe(III)-Citrate et une quantité de 0,08 μM après 60 min dans le cas du complexe Fe(III)-malate, respectivement [24,25].

IV.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats obtenus sur le complexe synthétisé Fe^{III}-SA, un complexe organique de Fe(III) ayant ligand carboxylique aromatique à savoir l'acide salicylique. Dans nos conditions expérimentales, nous avons démontré que le Fe(III) peut être complexé par l'acide salicylique avec une stœchiométrie 1:1 et une constante de stabilité élevée ($\log \beta = 15,5$). Le pKa du complexe Fe^{III}-SA a été également déterminé expérimentalement vaut 3,9. Les caractéristiques spectrales du complexe Fe^{III}-SA ont montré que ce dernier présente une nouvelle bande située à 526 nm et attribué au complexe formé.

La stabilité de ce complexe Fe^{III}-SA dans les solutions aqueuses à l'obscurité et à température ambiante (pH = 3,0, concentration du complexe 0,3 mmol.L⁻¹) a été établie.

L'irradiation du complexe à 365 nm conduit à sa photolyse, qui est mise en évidence par la diminution des absorbances en fonction du temps d'irradiation.

La formation du Fe(II) libéré lors de la réduction du Fe(III) au cours du transfert de charge a été également suivie. La cinétique de formation du Fe(II) est croissante au début et tend vers maximum 0.154 mM. Ceci est corrélé avec la cinétique de la photolyse du complexe.

Plusieurs paramètres ont été optimisés où le pH est évalué entre 2 et 4, le ratio estimé à 1:1. D'autre part, la source d'irradiation a une influence au même titre que la nature du réacteur.

L'effet négatif de l'addition de *tert*-butanol sur la réaction photochimique du complexe Fe^{III}-SA montre que les HO[•] sont générés par ce processus photochimique et leurs quantification a montré un maximum de 0.036 μM après 5 heures d'irradiation.

IV.6 Références

- [1] M. R. A. Silva, A. G. Trovó, et R. F. P. Nogueira, « Degradation of the herbicide tebuthiuron using solar photo-Fenton process and ferric citrate complex at circumneutral pH », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 191, no 2-3, Art. no 2-3, 2007.
- [2] N. Seraghni, S. Belattar, Y. Mameri, N. Debbache, et T. Sehili, « Fe (III)-citrate-complex-induced photooxidation of 3-methylphenol in aqueous solution », *Int. J. Photoenergy*, vol. 2012, 2012.
- [3] 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.
- [4] I. Ghoul et al., « Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, p. 147-155, 2019.
- [5] M. E. Benssassi et al., « Removal of paracetamol in the presence of iron (III) complexes of glutamic and lactic acid in aqueous solution under NUV irradiation », *Sep. Purif. Technol.*, p. 118195, 2020.
- [6] B. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, A. El-Ghenymy, J. L. Guzmán-Mar, et E. J. Ruiz-Ruiz, « Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis », *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, p. 34-42, 2016.
- [7] L. Wang et al., « Photoinduced degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: influence of various Fe (III) carboxylates », *Photochem. Photobiol. Sci.*, vol. 8, no 7, p. 1059-1065, 2009.
- [8] S. Kavlak, H. Kaplan Can, et A. Güner, « Interaction of poly (maleic anhydride-alt-acrylic acid) with transition metal cations, Ni²⁺, Cu²⁺, and Cd²⁺: A study by UV-Vis spectroscopy and viscosimetry », *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 92, no 4, p. 2698-2705, 2004.
- [9] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et E. Oliveros, « photochemistry of Fe(III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 307-308, p. 9-15, juill. 2015.
- [10] D. Nichela, M. Haddou, F. Benoit-Marquié, M.-T. Maurette, E. Oliveros, et F. S. García Einschlag, « Degradation kinetics of hydroxy and hydroxynitro derivatives of benzoic acid by fenton-like and photo-fenton techniques: A comparative study », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 98, no 3, Art. no 3, août 2010.
- [11] D. A. Nichela et al., « Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170-171, p. 312-321, juill. 2015.
- [12] I. P. Pozdnyakov, V. F. Plyusnin, V. P. Grivin, et E. Oliveros, « Photochemistry of Fe (III) complexes with salicylic acid derivatives in aqueous solutions », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 307, p. 9-15, 2015.
- [13] J. C. Colleter, « Determination of Formulas and Stability Constants of Complexes. Study and Application of a New Spectrometric Method », *Ann Chim*, vol. 5, p. 415, 1960.
- [14] M.-L. Hamlaoui, K. Vlassenko, et D. Messadi, « Constantes de stabilité des complexes de quelques métaux de transition avec l'hétéropolyanion non saturé [P2W17O61] 10 », *Comptes Rendus Académie Sci. Sér. 2 Mécanique Phys. Chim. Sci. Univers Sci. Terre*, vol. 311, no 7, p. 795-798, 1990.
- [15] L. G. Sillen, A. E. Martell, et J. Bjerrum, « Stability constants of metal-ion complexes. », *Chemical Society*, 1964.
- [16] X. Ou, C. Wang, F. Zhang, X. Quan, Y. Ma, et H. Liu, « Complexation of iron by salicylic acid and its effect on atrazine photodegradation in aqueous solution », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 4, no 2, Art. no 2, juin 2010.
- [17] X. Ou, C. Wang, F. Zhang, X. Quan, Y. Ma, et H. Liu, « Complexation of iron by salicylic acid and its effect on atrazine photodegradation in aqueous solution », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 4, no 2, p. 157-163, 2010.
- [18] D. A. Nichela et al., « Iron cycling during the autocatalytic decomposition of benzoic acid derivatives by Fenton-like and photo-Fenton techniques », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 170, p. 312-321, 2015.
- [19] H. Ji, W. Song, C. Chen, H. Yuan, W. Ma, et J. Zhao, « Anchored oxygen-donor coordination to iron for photodegradation of organic pollutants », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 41, no 14, Art. no 14, 2007.
- [20] B. A. Dekkiche, N. Seraghni, N. Debbache, I. Ghoul, et 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, no 2, Art. no 2, 2018.

- [21] M. E. Benssassi, L. Mammeri, T. Sehili, et M. Canle, « First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, p. 113132, 2021.
- [22] B. Wu, G. Zhang, L. Zhang, X. Song, S. Zhang, et B.-Z. Zhu, « Key factors in the ligand effects on the photo redox cycling of aqueous iron species », *Geochim. Cosmochim. Acta*, vol. 281, p. 1-11, 2020.
- [23] L. Wang, C. Zhang, F. Wu, N. Deng, E. M. Glebov, et N. M. Bazhin, « Determination of hydroxyl radicals from photolysis of Fe (III)-pyruvate complexes in homogeneous aqueous solution », *React. Kinet. Catal. Lett.*, vol. 89, no 1, p. 183-192, 2006.
- [24] I. Ghouli et N. Debbache, « Photodégradation des produits pharmaceutiques induite par les complexes organiques de fer(III) en solution aqueuse », PhD Thesis, 2020, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [25] B.A. Dekkiche et N. Debbache, « Réactivité des complexes organiques de fer(III) vis-à-vis de produits pharmaceutiques en solution aqueuse en présence de lumière naturelle et simulé », PhD Thesis, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة, 2020.

Chapitre V:

ETUDE PHOTOCHEMIQUE DU SYSTEME

Fe(III)-SA -CBZ

Chapitre V: Etude Photochimique Du Système Fe^{III}-SA/ CBZ

Dans cette étude, nous avons utilisé le système Fe^{III}-SA/UV pour induire la réaction de dégradation de polluant organique vu que ce système est capable de générer des HO[•] qui ont un pouvoir oxydant élevé. Pour cela nous avons choisi la carbamazépine (CBZ) comme polluant modèle puisque les mécanismes de sa dégradation par les HO[•] sont connus. Nous avons suivi l'évolution du mélange sous irradiation à 365 nm par spectrophotométrie et quantifié la disparition du substrat par HPLC. Le suivi de la formation du Fe(II) lors la réaction a été prise en compte. De plus, l'influence de certains paramètres tels que la source d'irradiation, le pH, la concentration initiale du substrat, le ratio molaire du complexe, l'effet du tertio-butanol ...etc ont été examinés par optimiser la réaction photochimique.

Dans les systèmes combinés complexe/CBZ/H₂O₂ et complexe/CBZ/PMS, l'introduction du peroxyde d'hydrogène ou PMS a modifié le comportement du mélange, donc l'étude de ce système de façon approfondie a été examinée. Nous détaillons dans la suite les paramètres de choix de ce mélange.

V.1 Etude du système simple Fe^{III}-SA / CBZ

V.1.1 Étude du mélange Fe^{III}-SA / CBZ sous irradiation à 365 nm

Lors de la mise en mélange des constituants complexe/substrat nous avons suivi son vieillissement en absence de lumière et à température ordinaire pour détecter d'éventuelles interaction entre les constituants de ce système. En effet, l'étude du mélange Fe^{III}-SA /CBZ (0,3 mM, 0,01mM, pH = 3,2) à l'obscurité, ne montre aucune interaction entre CBZ et le complexe Fe^{III}-SA, lorsque le mélange évolue en fonction du temps (**Figure V-1a**, **Figure V-2**). Par ailleurs, l'augmentation de la concentration du complexe Fe^{III}-SA (0,4 mM) ne semble avoir aucun effet sur la réaction thermique (**Figure V-1b**).

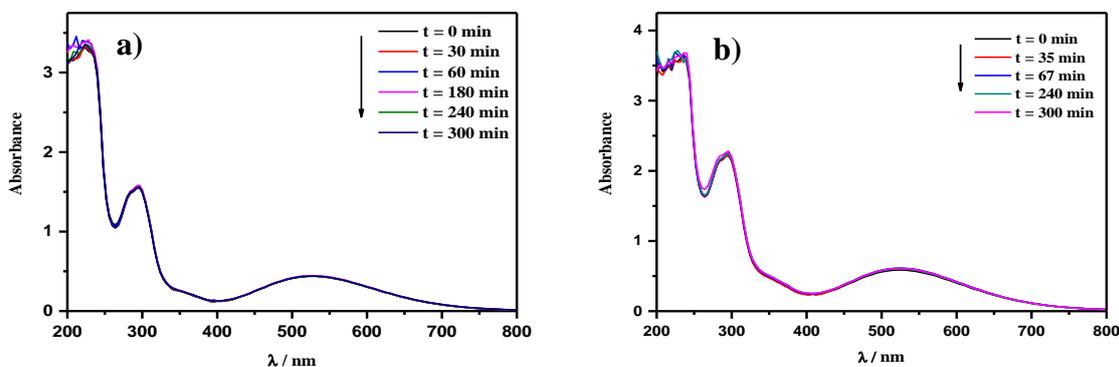


Figure V-1: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange Fe^{III}-SA /CBZ à l'obscurité et à température ambiante. a) Fe^{III}-SA / CBZ (0,3 mM, 0,01 mM). b) Fe^{III}-SA / CBZ (0,4 mM, 0,01 mM)

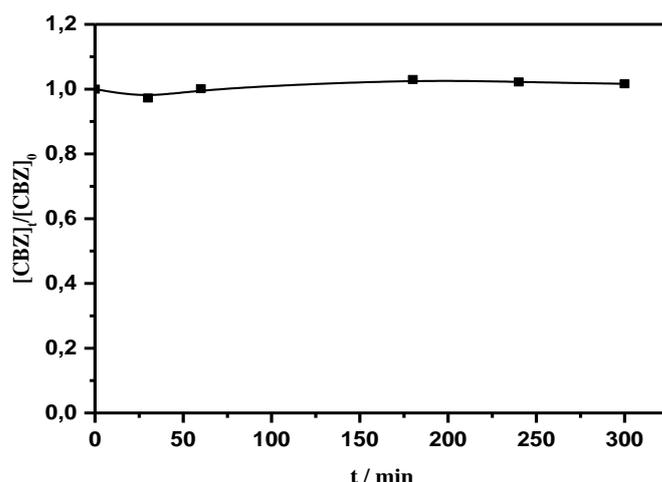


Figure V-2: Cinétique de la dégradation du CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA / CBZ (0.3 mM, 0,01 mM) à température ambiante et à l'obscurité.

En mettant le mélange Fe^{III}-SA / CBZ sous irradiation à 365 nm, une réaction a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-Vis et par HPLC.

▪ Suivi du mélange par Spectrophotométrie

Evolution du spectre UV-Vis du mélange Fe^{III}-SA / CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) en solution aqueuse lors d'irradiation à 365 nm a montré une diminution de l'absorbance sur tout le spectre ceci montre une interaction entre les constituants du mélange (**Figure V-3**).

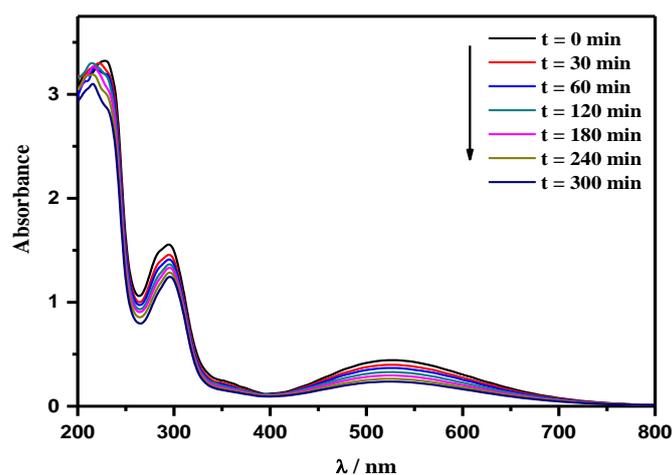


Figure V-3: Evolution du spectre UV-vis du mélange Fe^{III}-SA /CBZ (0.01 mM, 0.3 mM, pH = 3.2) sous irradiation à $\lambda = 365$ nm.

▪ Quantification de la disparition par HPLC

Les changements de concentration du CBZ ont été suivis par chromatographie liquide à haute performance HPLC. La **Figure V-4** représente la cinétique de disparition de CBZ en présence et en absence du complexe Fe^{III}-SA. En effet, la photolyse directe de CBZ sous irradiation à 365 nm en absence du complexe a montré une élimination de 4 % qui peut être attribuée à l'absorbance insignifiante de CBZ à cette longueur d'onde. Cependant dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ/UV, CBZ disparaît à un taux d'environ 17 % après 5 heures d'irradiation. L'origine de cette faible disparition peut être attribuée à la faible photolyse du complexe qui ne dépasse pas 50% au bout de 300 min. Par ailleurs, la quantité de Fe(II) formé lors du processus photolyse est 0,15 mM lors la réaction qui reste insuffisante pour dégrader le polluant.

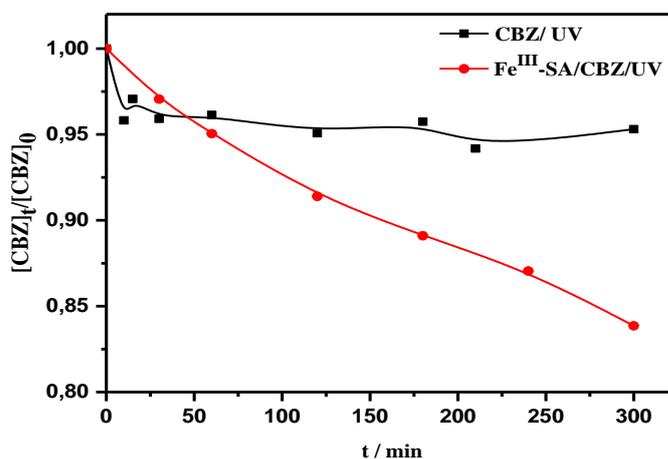


Figure V-4: Cinétique de dégradation de l'CBZ dans le système Fe^{III}-SA/CBZ/UV (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à 365 nm.

▪ Formation de Fe(II)

Le Fe(II) obtenu par photoréduction du Fe(III) lors de la phototransformation photoinduite du CBZ par complexe de Fe(III) est suivi par dosage à l'orthophénanthroline. La **Figure V-5** montre que la cinétique de formation du Fe(II) atteint un plateau au-delà de 250 minutes. Ceci a eu un impact régressant sur la cinétique de disparition de la CBZ, En effet, 47% du complexe Fe^{III}-SA est consommé après 300 min avec 0,12 mM de Fe(II) formé. Cette concentration représente en fait la résultante de toutes les réactions d'oxydoréduction du fer (cycle Fe³⁺/Fe²⁺) possibles dans de tels systèmes.

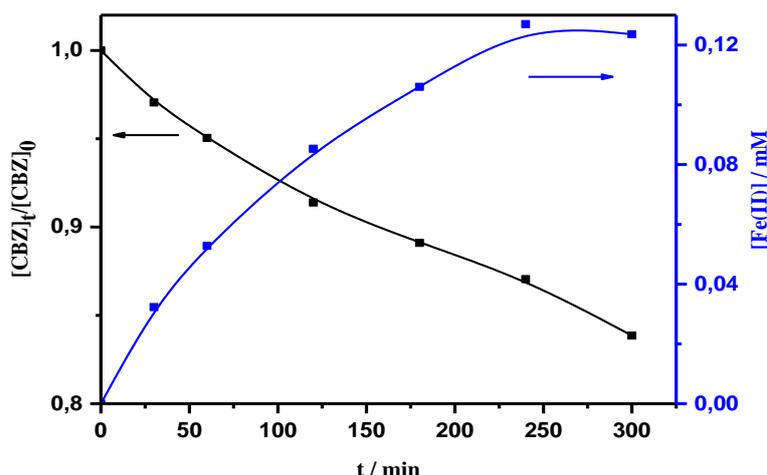
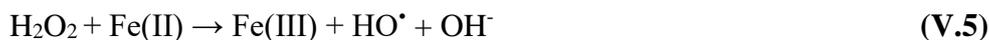
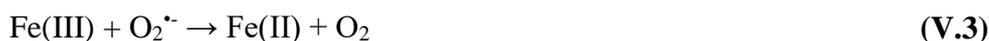


Figure V-5: Cinétique de la disparition du CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA /CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) et de la formation de Fe(II) en fonction du temps d'irradiation ; pH libre =3,2; λ=365 nm.

Ce résultat est en parfaite corrélation avec celui rapporté par **X. Ou** et al [1], où le taux de photodégradation de l'Atrazine (AZ) était faible dans une solution contenant à la fois du SA et du Fe(III) en raison de la quantité minimale de HO[•] formée par la réaction du Fe(II) avec H₂O₂. Cette voie peut être représentée par les réactions suivantes :



Puisque les radicaux hydroxyle sont générés par ce processus photochimique le suivi de ces derniers permet de confirmer l'efficacité du processus photochimique.

▪ Implication des radicaux HO[•]

Pour mettre en évidence la contribution des radicaux hydroxyle dans le mécanisme de dégradation de la CBZ induite par le complexe Fe^{III}-SA, l'ajout d'alcool tertiobutylique (t-BuOH) à 1% (v/v), largement connu comme un piègeur de radicaux hydroxyle (HO[•]) a été réalisé lors de l'irradiation du mélange [2].

A travers les résultats obtenus et illustrés sur la **Figure V-6**, il ressort que l'addition de t-BuOH au mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0.3mM ; 0.01mM) inhibe les processus photochimiques. L'inhibition de la réaction est étroitement liée à l'inhibition de la photolyse du complexe déjà démontré dans le chapitre précédent. Ce résultat montre que la photodégradation de la CBZ induite par le Fe^{III}-SA est assurée principalement les radicaux hydroxyle.

Ce résultats est en parfaite corrélation avec la formation du Fe(II), en présence de t-BuOH, obtenue en fonction du temps d'irradiation qui est très faible. Ces résultats peuvent être expliqués par le fait que le t-BuOH inhibe la photolyse du complexe.

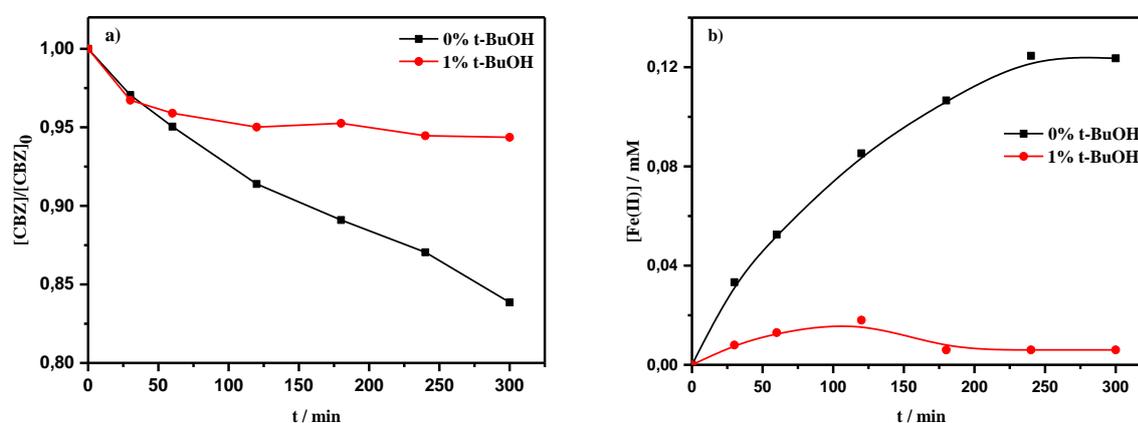


Figure V-6: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA / CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à $\lambda = 365$ nm en présence et en absence du t-BuOH. b) Formation de Fe (II).

V.1.2 Optimisation de la photodégradation de la CBZ

Les paramètres influençant la vitesse du processus photocatalytique comme le pH, la concentration du substrat, le ratio molaire du complexe et la nature du réacteur, ont été également optimisés dans cette partie.

V.1.2.1 Influence du pH initial

Des expériences ont été menées pour étudier l'effet du pH sur la photodégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01mM) sous irradiation à 365 nm où pH a été ajusté à la valeur souhaitée de 2-4. L'efficacité optimale de la photodégradation a été observée en milieu acide (**Figure V-7a**).

Le suivi de la formation de Fe (II) pendant l'irradiation du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) avec CBZ à différents pH montre un impact significatif de ce paramètre sur la cinétique de formation du Fe (II). Comme le montre la **Figure V-7b**, la teneur maximale en Fe (II) obtenue à un pH = 2,3 après 300 min d'irradiation correspond à environ 73 % de la concentration en fer

total. Cependant à pH 4,04, la formation de Fe(II) est quasi nulle ceci pourrait être dû à la précipitation de Fe(III) et au faible rendement quantique de la photolyse du Fe^{III}-SA dans ce milieu.

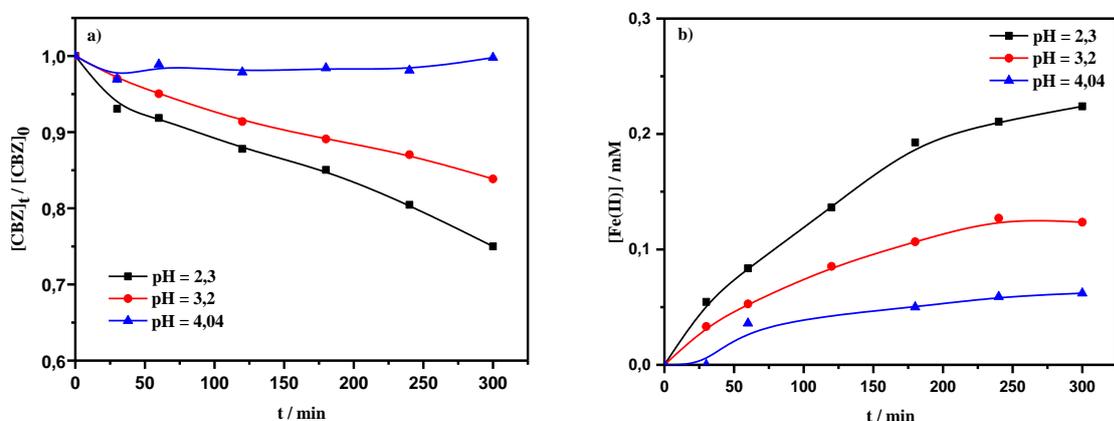


Figure V-7: a) Cinétique de la dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) à différents valeurs du pH sous irradiation à $\lambda = 365$ nm. b) Formation de Fe(II).

Ce fait peut être attribué aux conditions acides qui favorisent le cycle de réoxydation du Fe(III)/Fe(II) et la formation d'espèces d'oxygène actif, qui sont la cause principale de la dégradation de la CBZ.

Le **Tableau V-1** regroupant les taux d'élimination de CBZ et les concentrations du Fe(II) au palier en fonction du pH montre que la cinétique du processus photocatalytique est d'autant plus approuvée que le milieu est acide.

Tableau V-1: Taux d'élimination de CBZ et concentration du Fe(II) au palier en fonction du pH

pH	2,3	3,2	4,04
Taux d'élimination % á 300 min	25	17	<5%
[Fe(II)] / mM	0,22	0,12	0,01

V.1.2.2 Influence de ratio molaire du complexe

Le rapport molaire du complexe a été optimisé afin d'obtenir de meilleures conditions de fonctionnement pour la photodégradation de la CBZ. Des expériences ont été menées pour étudier le rapport Fe^{III}-SA fixé à 1:1 et 1:2 en fixant la concentration initiale de CBZ (0,01 mM). Comme le montre la **Figure V-8**, la photodégradation optimale est obtenue avec un ratio Fe^{III}-SA de 1:1.

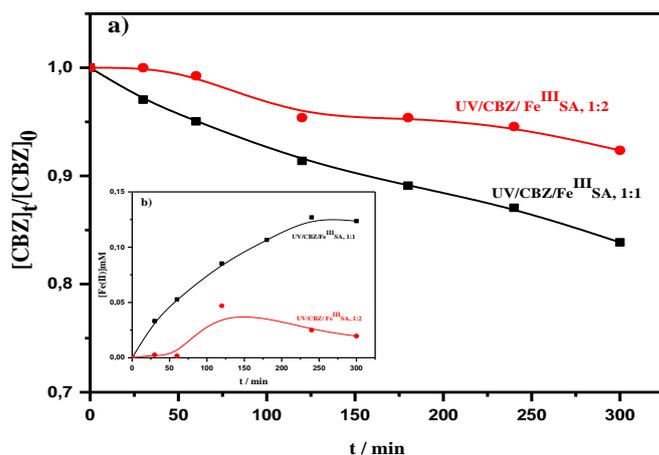


Figure V-8: Influence du rapport molaire du complexe Fe^{III}-SA sur la dégradation de la CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 :0,3 mM / 0,3 :0,6 mM, 0,01 mM) sous irradiation à $\lambda = 365$ nm. Insert : Formation de Fe(II).

Ces résultats peuvent être expliqués par :

- i) L'acide salicylique est souvent utilisé comme piège pour capturer HO[•] en raison de sa capacité à piéger HO[•] [3,4].
- ii) La compétition entre la CBZ et l'acide salicylique, retardera la vitesse de disparition, comme l'ont étudié [5–7].
- iii) L'excès de l'acide salicylique dans le rapport 1 :2 forme un complexe avec le Fe(II) généré pendant la réaction photo-redox intermoléculaire, et inhibe la formation de Fe(OH)²⁺_(aq), qui fournit une source supplémentaire des radicaux hydroxyle (HO[•]), ces résultats similaires ont été obtenus par Bessassi et al en utilisant le Fe(III)-Aspartate [8].

Le suivi de la formation de Fe(II) est montré dans la **Figure V-8b**, la cinétique de formation de Fe(II) est parfaitement corrélée avec la cinétique de dégradation de la CBZ. Pour un ratio molaire de Fe^{III}-SA (1:1), nous observons que la formation de Fe(II) est plus importante et qu'elle atteint un palier après 240 min.

V.1.2.3 Influence de la nature du réacteur

L'étude cinétique de la réaction photochimique du mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) dans les deux réacteurs présente des allures dissimilaires avec une cadence plus prononcée dans le réacteur R2 (**Figure V-9a**). En effet, le taux d'élimination du CBZ dans ce cas a atteint

80% après 300 min d'irradiation. L'intensité des lampes et leur positions (lampe interne, lampe externe) ont un effet sur le cours et l'orientation de la réaction.

La cinétique de formation de Fe(II) a la même allure dans les deux réacteurs. La quantité maximale de Fe(II) obtenue sous l'irradiation du réacteur R2 est égale à 0,27 mM et un palier est obtenu après 120 min. Cette valeur est supérieure à celle obtenue lors de l'irradiation du réacteur R1 (0,12 mM). De façon similaire la formation du Fe(II) est dépendante dans ce cas de l'intensité du flux de photons, du large spectre d'émission de la lampe du réacteur (R2) et de la nature du réacteur.

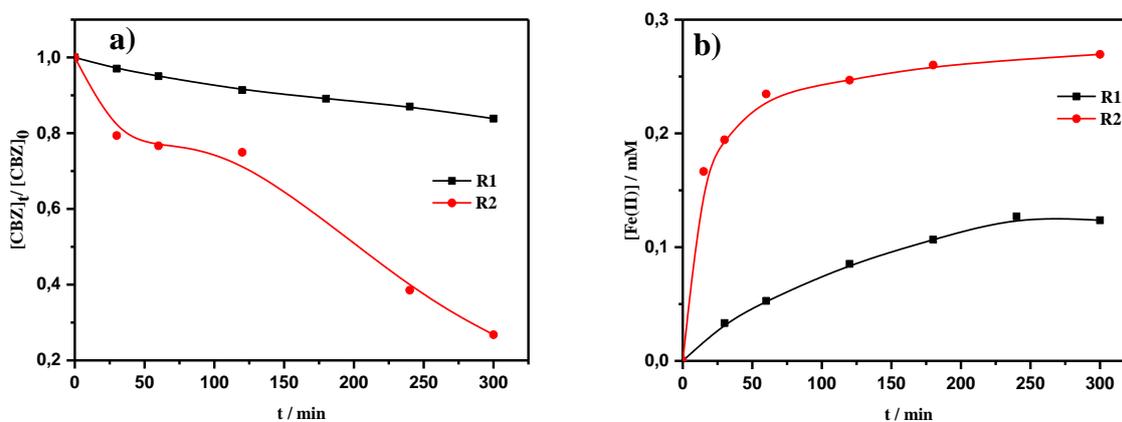


Figure V-9: a) Influence de l'intensité du réacteur sur la dégradation de la CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,2) sous irradiation à $\lambda = 365$ nm. b) Formation de Fe(II), R1: lampe externe, R2 : lampe interne.

Y. Mameri a observé un comportement différent dans le cas de la photodégradation du paracétamol par la Goethite, dont la cinétique de disparition évolue plus rapidement dans le réacteur R2, alors que pour l'Aspirine, la disparition de ce dernier est rapide dans le réacteur R1 au début de la réaction, puis cette tendance s'inverse après 10 heures [9].

I. Ghoul a étudié la phorodégradation du CBZ en présence du complexe Fe(III)-Citrate, les résultats obtenus montrent qu'aucun effet significatif n'a été observé pendant les 30 premières minutes. Pour des temps plus longs, le processus est légèrement freiné pour le réacteur R2 [10].

Pour mieux voir l'efficacité du réacteur R2 sur la dégradation de CBZ, le mélange Fe^{III}-SA/CBZ a été irradié à pH= 2,2. Les résultats obtenus montrent également une grande amélioration dans la dégradation de CBZ à ce pH (**Figure V-10**). L'effet du pH est alors confirmé quel que soit le réacteur.

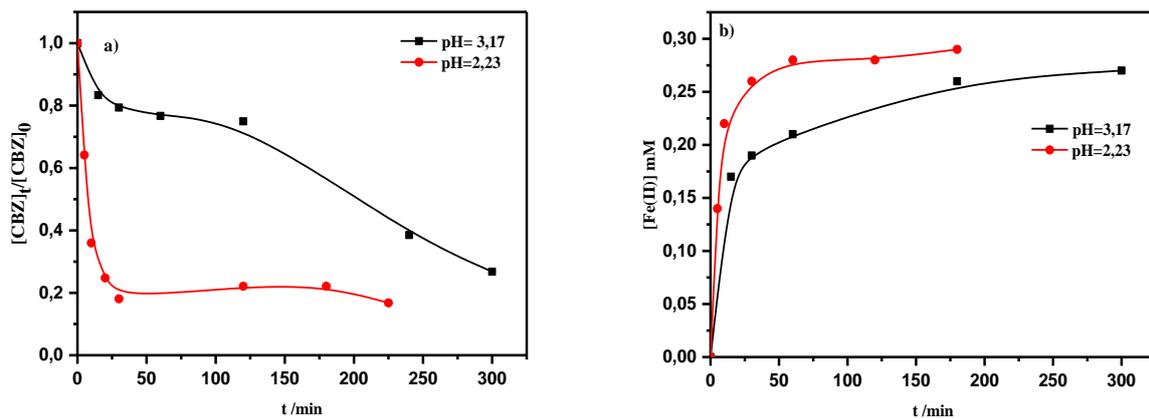


Figure V-10: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) sous irradiation $\lambda = 365$ nm (R2) à différents valeurs du pH. b) Formation de Fe(II).

V.1.2.4 Influence de la concentration initiale du CBZ

Une série d'expériences a été réalisée pour évaluer l'effet de la concentration initiale de CBZ sur l'efficacité de la réaction. Ces expériences ont été réalisées en faisant varier la concentration de CBZ de 0,005 à 0,02 mM en gardant la concentration du complexe constante (0,3 mM). Dans ce cas, Le taux de dégradation du substrat diminue lorsque sa concentration augmente (**Figure V-11**).

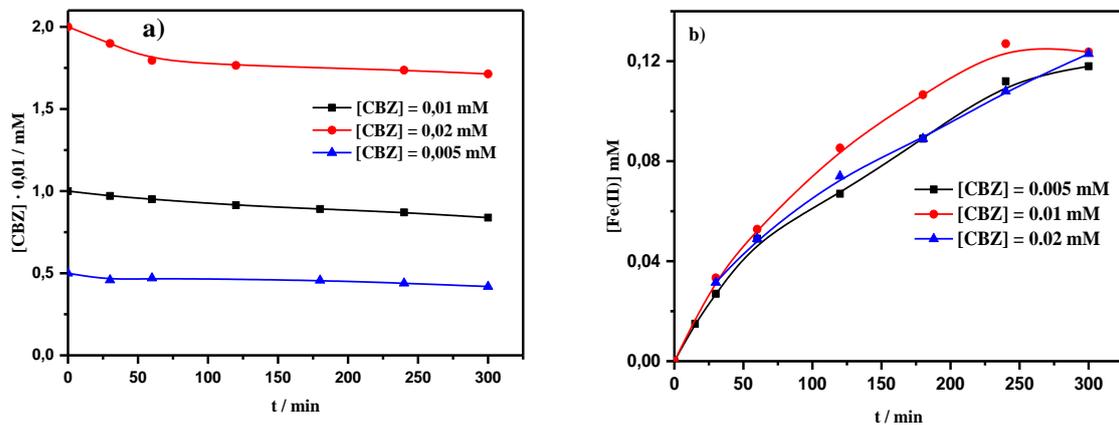


Figure V-11: a) Taux de dégradation de la CBZ dans le mélange CBZ/ Fe^{III}-SA à différentes concentrations de CBZ sous irradiation à 365 nm, b) Formation de Fe(II).

Les valeurs des constantes apparentes obtenues illustrent bien ce fait (**Tableau V-2**). Cette tendance s'explique simplement par le fait que lorsque les molécules du substrat sont en petit nombre, la compétition entre elles est naturellement plus faible.

Tableau V-2: Vitesses initiales déduites de la cinétique de la figure V.11.

Concentration du substrat / mM	0,005	0,01	0,02
$k_{app} \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	5,56	3,2	1,9

V.1.3 Étude de minéralisation

Le suivi du carbone organique total (COT) et du l'azote total (NT) est d'un intérêt primordial car ces paramètres nous informent sur la présence de l'ensemble de la matière de toute la matière organique qui comprend évidemment de CBZ.

Le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) a été analysé en fonction du temps d'irradiation par un analyseur TOC et NT. Après 6h d'irradiation seulement 25 % du CBZ est minéralisé comme il est montré sur la **Figure V-12**. Ceci peut être dû aux photoproduits réfractaires générés par la photolyse du Fe^{III}-SA ou générés par la photodégradation du CBZ. Ces intermédiaires ont besoin de plus de temps pour être éliminés.

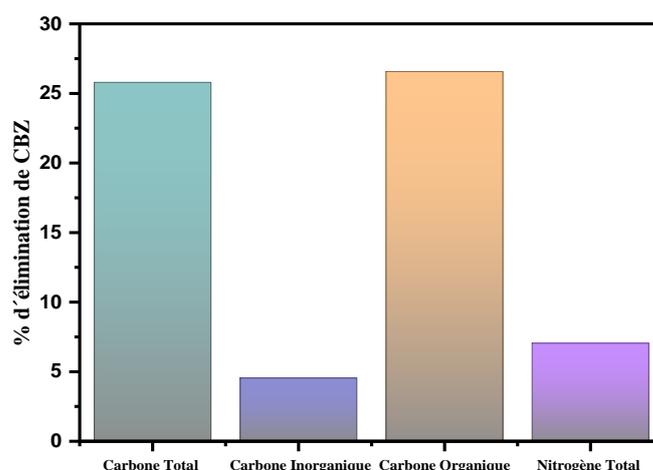


Figure V-12: Évolution du carbone et de l'azote en fonction du temps d'irradiation à 365 nm du mélange Fe^{III}-SA/ CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH=3,2).

V.1.4 Influence de la structure du produit pharmaceutique

L'effet de la structure du produit pharmaceutique a été également examiné. En effet, trois produits pharmaceutique ont été sélectionnés en raison de leur large utilisation: Carbamazépine (CBZ), Naproxène (NPX) et Ibuprofène (IBP) dont la structure n'aucun point commun. La comparaison entre les différents substituant est faite donc sur le cycle benzénique.

En présence du complexe Fe^{III}-SA, l'évolution du mélange en solution aqueuse sous irradiation à 365 nm pour chaque PP pris à part a montré que le pourcentage de disparition du NPX évolue mieux que celle observée avec l'IBP et le CBZ (**Figure V-13**). Les pourcentages de disparition sont similaires avec des vitesses d'élimination variant selon la nature de la molécule (**Tableau V-3**).

Tableau V-3: Pourcentage de dégradation du PP par le complexe Fe^{III}-SA sous irradiation à 365 nm, la constante de vitesse apparente.

PP	% Disparition	$K_{app} \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	R ²
NPX	32,34	5,8 ± 1	0,94
IBP	20,13	3,9 ± 1	0,98
CBZ	17	3,2 ± 1	0,99

Ceci est dû à l'attaque de HO[•] sur les sites préférentiels puisque ce dernier est le principal acteur du processus photocatalytique.

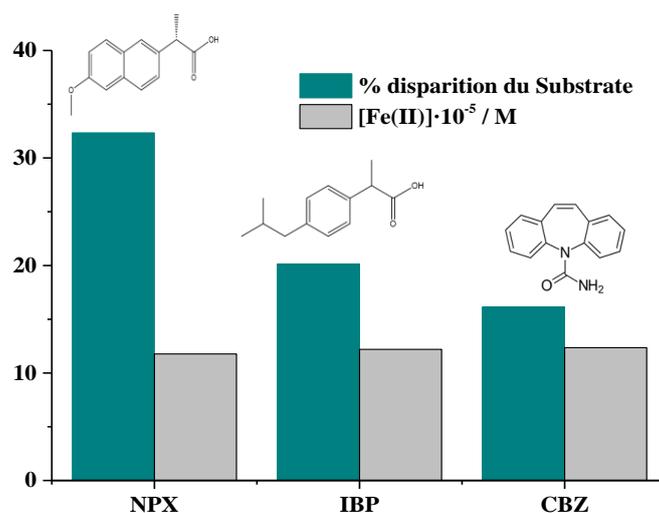


Figure V-13: Disparition de CBZ, NPX, IBP dans le mélange Fe^{III}-SA et formation de Fe(II) sous irradiation à 365 nm. [PP] = 0,01 mM, [Fe^{III}-SA] = 0,3 mM, free pH, T ca. 293 K.

V.1.5 Identification des photoproduits et mécanisme de dégradation

La photodégradation de CBZ (0,01 mM) en présence du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) sous irradiation à 365 nm (réacteur R2) a été étudiée dans les parties précédentes de ce travail.

La CBZ a été attaquée par les radicaux actifs, en particulier les radicaux HO[•]. LC-MS a été utilisée pour identifier les photoproduits intermédiaires générés après l'irradiation et proposer le mécanisme de dégradation. Huit intermédiaires ont été identifiés par LC-MS lors de la dégradation de CBZ en utilisant le système Fe^{III}-SA/CBZ, leurs chromatogrammes HPLC et leurs spectres de MS sont présentés dans le **tableau A2 (Annexe)**. Leur formule moléculaire correspondante, leur masse exacte calculée sont présentées dans le **Tableau V-4**.

Comme prévu, le pic le plus intense a été observé à $m/z = 237,10$ ($t_r = 13,55$ min) correspondant au composé CBZ ($[M-H]^+$). Ces photoproduits de transformation sont des structures proposées précédemment rapportées par d'autres auteurs.

L'addition de HO[•] à CBZ ($t_r = 13,55$ min) conduit à l'intermédiaire **P1** ($t_r = 12,55$ min, m/z ($[M-Z]^+$) = 253,09), T1 (10-hydroxy-10,11-dihydro-5H-11,13-dibenzo[b,f]azépine-5-carboxamide) et T2 (5-carbamoyl-10,11-dihydro-5H-dibenzo[b,f]azépine-10-yl-ium-11-olate) sont probablement formés par l'attaque de la double liaison oléfinique sur le noyau hétérocyclique central par des radicaux hydroxyle [11,12]. **P2** ($t_r = 11,09$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 271,10) sont produits par T1 oxydation supplémentaire via des radicaux hydroxyle pour attaquer le carbone du benzène et du cycle aromatique ou par hydrolyse de l'époxyde [13–15]. La perte du groupe amide de CBZ a conduit à la production de génération de **P4** ($t_r = 13,54$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 195,10) [16,17]. La contraction du cycle T3 (9-for-mylacridine-10(9H)-carboxamide) par perte du groupe –CONH₂ conduit à la formation de **P5** ($t_r = 15,34$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 207,07) (9-méthylacridine) et **P6** ($t_r = 15,27$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 180,08) a été produit par la perte du groupe aldéhyde de **P5** [18–22].

Ensuite, le **P1** a été encore dégradé en T4 par la perte de son groupe amide et le clivage du cycle azépine. **P3** ($t_r = 13,54$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 259,08) a été produit via une réaction d'hydroxylation de T4 [23–25] et à **P8**. **P7** ($t_r = 12,53$ min, m/z ($[M-H]^+$) = 253,09) résultait d'une réaction de cyclisation intramoléculaire de T5 probablement facilitée par la réaction de HO[•] avec le fragment NH₂ pour donner un radical N-centré [26] (**Schéma V-1**).

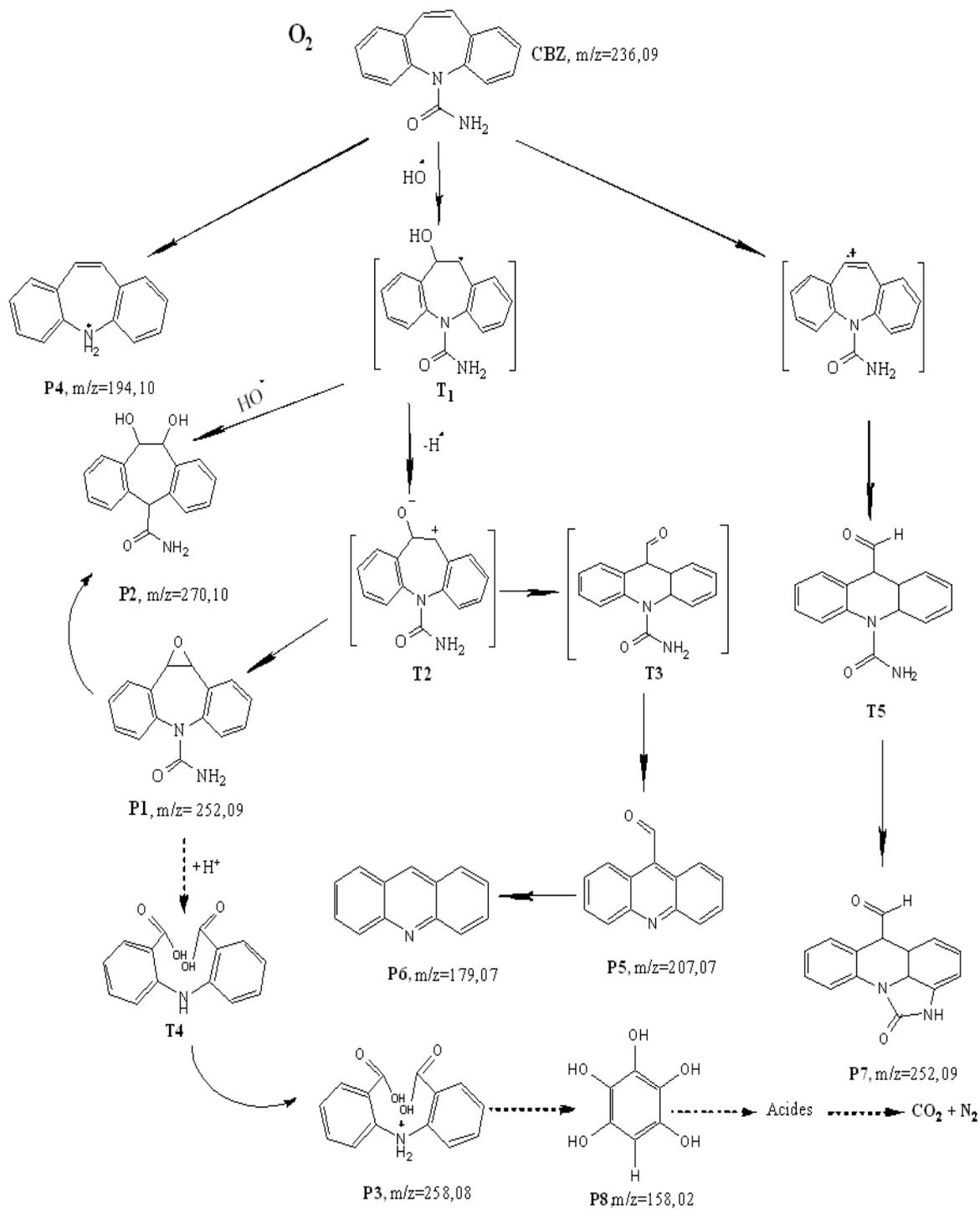


Schéma V-1: Mécanisme réactionnel proposé pour la photodégradation de la CBZ par le complexe Fe^{III}-SA.

V.2 Etude du système combiné Fe^{III}-SA/CBZ/H₂O₂

Comme nous l'avons vu dans la partie précédente la dégradation du CBZ induite par le complexe Fe^{III}-SA s'est déroulée avec une cadence lente comparativement aux procédés d'oxydation avancée impliquant les radicaux hydroxyle qui sont dans ce cas en quantité faible, l'ajout de H₂O₂ au système Fe^{III}-SA va encore améliorer la production de ces derniers par le procédé like-Fenton selon la réaction :



La présence du Fe(II), rapportée également dans la partie précédente, était conséquente et avait atteint un maximum considérable la réaction de Fenton opérera convenable si la valeur du pH est bien adaptée.

V.2.1 En absence de lumière

Avant d'entamer l'étude photochimique du système Fe^{III}-SA/CBZ/H₂O₂, il est nécessaire de vérifier la stabilité du mélange à l'obscurité et à température ambiante.

Comme nous l'avons vu précédemment, la dégradation du CBZ par le complexe du Fe^{III}-SA en absence d'irradiation lumineuse était négligeable. Le suivi du mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM, pH = 3,0) en présence de H₂O₂ (1,0 mM) à l'obscurité a été réalisé par UV-Visible. La **Figure V-14** montre une disparition de la bande caractéristique du complexe Fe^{III}-SA située à 526 nm et une apparition des points isobestiques situés vers 320 nm et 430 nm. Ce résultat montre clairement l'existence d'une nouvelle transformation des constituants du mélange en présence de H₂O₂.

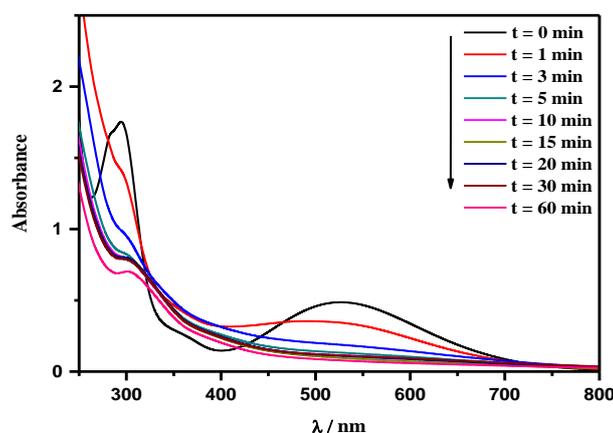


Figure V-14: Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe^{III}-SA/CBZ/H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM, pH = 3,2) à l'obscurité.

Pour quantifier la disparition du CBZ dans le système Fe^{III}-SA/CBZ/H₂O₂, le suivi de sa dégradation de par HPLC montre également que l'ajout de H₂O₂ au mélange Fe^{III}-SA/CBZ active la cinétique de la réaction, dans lequel une disparition complète de CBZ au bout de 10 minutes (**Figure V-15**).

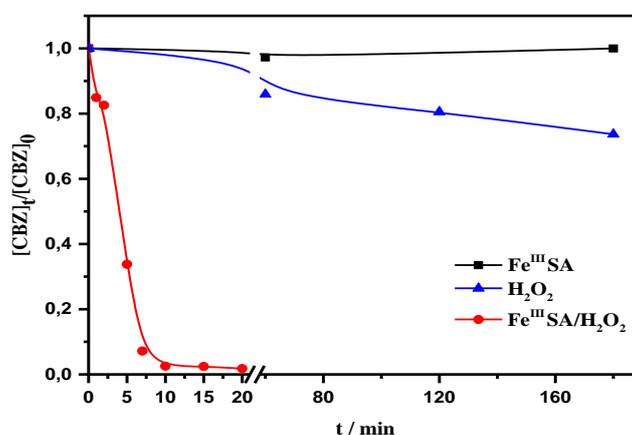
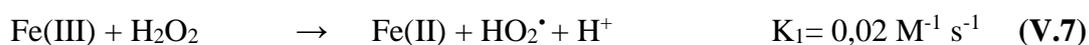


Figure V-15: Cinétique de dégradation de CBZ sous différentes conditions à l'obscurité, [Fe^{III}-SA]= 0,3 mM, [CBZ]= 0,01mM, [H₂O₂]= 1 mM.

Cela est dû à la production des radicaux hydroxyle HO[•] observés lors des réactions suivantes (**I.7** à **I.10**).

Les interactions entre les oxydants et le complexe Fe^{III}-SA peuvent s'expliquer par des réactions homogènes et analogues à celles qui se sont produites pour l'ion Fe(III) libre avec H₂O₂. En réalité, les anions radicaux superoxyde ou le radical hydroperoxyde avec Fe^{II}-SA pourraient être générés comme décrit dans les réactions suivantes (**V.9**) et (**V.10**). Dans le cycle de Haber-Wiess, la génération d'espèces Fe(II) constitue l'étape limitante, et tout facteur susceptible d'augmenter la constante de vitesse correspondante (**V.9**) accélérerait probablement la vitesse de formation du radical HO[•] (**V.10**) [27]. Ce résultat est observé dans le cas du complexe Fe(III)-EDDS et dans le cas du complexe Fe(III)-Matale [28].

En effet, deux conditions doivent être remplies simultanément, le complexe ferrique doit pouvoir être réduit à son état ferreux et le complexe ferreux doit pouvoir transférer un électron au H₂O₂. Ceci est autorisé thermodynamiquement lorsque les potentiels redox des complexes de fer sont dans la gamme -324 < E° < 460 mV [29].





V.2.1.1 Influence du pH

Pour confirmer l'efficacité du système Fe^{III}-SA/H₂O₂ (0,3 mM, 1 mM) en fonction du pH initial de la solution, une étude a été entreprise en modifiant sa valeur comprise entre 2-4. Les résultats obtenus en absence de lumière montrent que l'efficacité du processus est similaire pour toutes les valeurs du pH (**Figure V-16a**). Ce processus est conforté par le suivi de la formation de Fe(II) au cours des réactions dans le mélange, comme montre la **Figure V-16b** la quantité formée du Fe (II) est similaire pour les deux pH (2,2 et 3,2), par contre à pH = 4,03, la quantité du Fe(II) est moins importante et peut être attribuée par une précipitation du Fe(III). Ce résultat attendu peut s'expliquer principalement par la spéciation de complexe Fe^{III}-SA en fonction du pH.

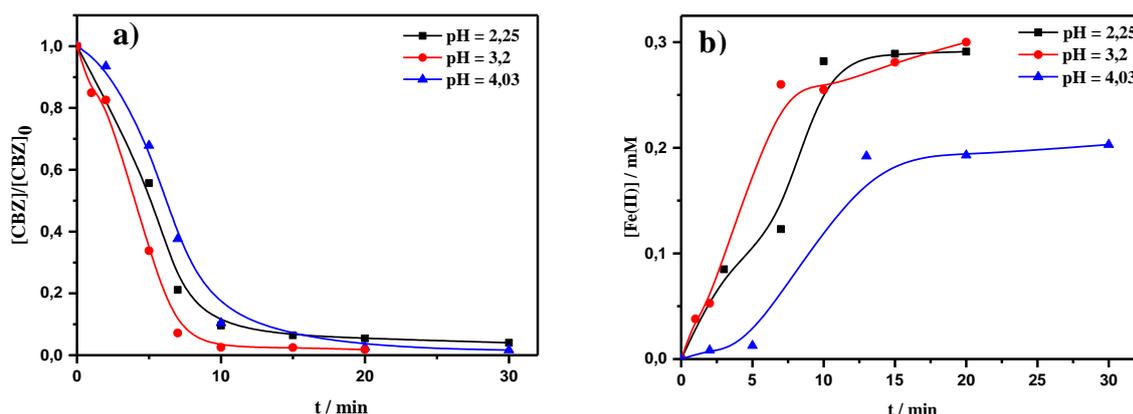


Figure V-16: a) Cinétique de dégradation du CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA / CBZ / H₂O₂ (0,3 mM; 0,01 mM; 1 mM) à l'obscurité en fonction du pH initial, b) Formation du Fe(II).

En effet, en supposant que ce processus peut être décrit par une cinétique apparente d'ordre 1, Les constantes de vitesse calculées et sont regroupé dans le **Tableau V-4**.

Tableau V-4: Constantes cinétiques apparentes et temps de demi-vie pour différentes valeurs du pH

pH	2,25	3,2	4,03
Kapp · 10⁻¹/min⁻¹	1,8	2,18	1,27
t_{1/2} /min	3,83	3,17	5,42
R²	0,95	0,946	0,91

V.2.1.2 Optimisation de la concentration de H₂O₂

La détermination de la dose optimale de H₂O₂ est très intéressante pour bien cerner le système combiné dans la décomposition de CBZ. Ainsi des expériences ont été effectuées sur des mélanges Fe^{III}-SA/CBZ (0,3mM ; 0,01mM) avec différentes concentrations en H₂O₂ comprises entre 0,1 et 2 mM à pH 3, 2. Le mélange a été suivi à l'obscurité et à température ambiante.

La **Figure V-17a** montre clairement l'efficacité de dégradation de CBZ dans le mélange augmente avec l'augmentation de la concentration en peroxyde d'hydrogène. Ceci est traduit par une augmentation de la production des radicaux hydroxyle qui augmente la vitesse de disparition de CBZ.

La formation du Fe(II) a été également suivie lors de la réaction et montre que Les cinétiques représentées dans la **Figure V-17b** sont bien corrélées avec les cinétiques de disparition du substrat.

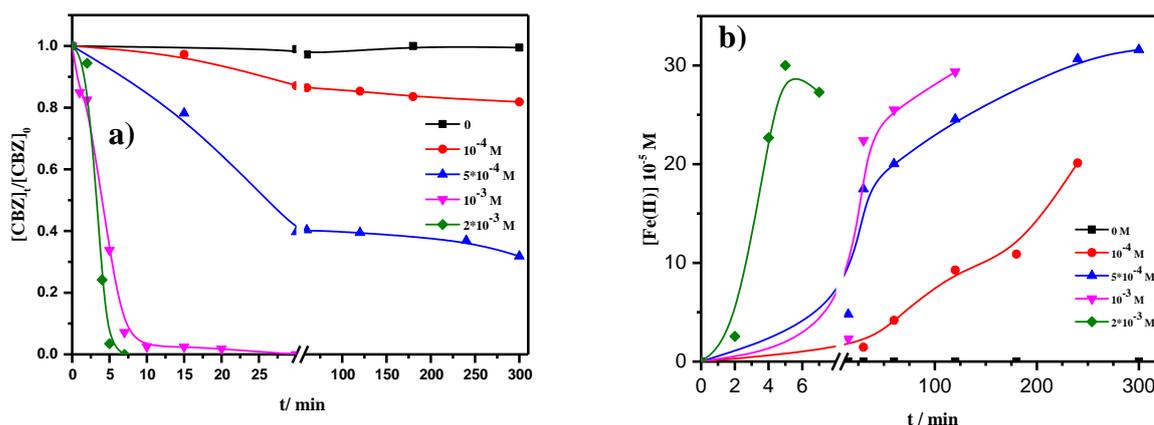


Figure V-17: a) Cinétique la dégradation de CBZ à l'obscurité dans le mélange Fe^{III}-SA/ CBZ / H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, pH libre) à différentes concentration de H₂O₂, b) Formation de Fe (II)

Les valeurs des constantes apparentes et des temps de demi-vies consignées dans le **Tableau V-5** confirment donc l'importante contribution de la transformation, même aux faibles concentrations de H₂O₂.

Tableau V-5: Constantes de vitesse de disparition du CBZ et temps de demi-vie dans le système Fe^{III}-SA /CBZ/H₂O₂ pour différentes concentrations de H₂O₂.

[H ₂ O ₂] /mM	0	0,1	0,5	1	2
$k_{app} \cdot 10^{-1} / \text{min}^{-1}$	-	0,31	0,48	2,26	2,84
$t_{1/2} / \text{min}$	-	22,6	14,4	3,06	2,43

V.2.1.3 Implication des radicaux HO[•] dans la photodégradation du CBZ

Afin d'étudier la contribution des radicaux hydroxyle dans la dégradation du CBZ par le système Fe^{III}-SA/H₂O₂ à l'obscurité, 1% (v/v) de *t*-BuOH ($k_{t\text{-BuOH}} = 6 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [2]) a été ajouté dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ/ H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM). La **Figure V-18a** met en exergue une inhibition totale de la dégradation de CBZ en présence de *t*-BuOH. De même pour la formation de Fe(II). Ce résultats confirme que le l'implication des radicaux HO[•] dans la dégradation de CBZ induite par le Complexe Fe^{III}-SA en présence du H₂O₂.

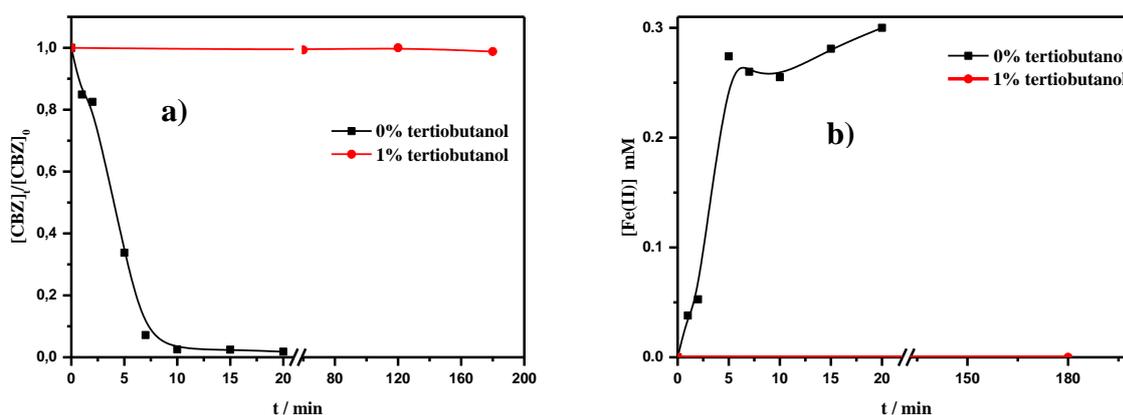


Figure V-18: Dégradation de l'CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ/H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM, pH = 3,2) à l'obscurité en présence et en absence du *t*-butanol.

V.2.2 En présence de lumière

Comme nous l'avons vu précédemment, le système Fe^{III}-SA/H₂O₂ est très efficace dans la dégradation du CBZ en absence de la lumière, dans ce qui suit on va tester l'influence de l'irradiation lumière à 365 nm sur le cours de la réaction.

Le suivi du mélange Fe^{III}-SA/CBZ/ H₂O₂ (0,3 mM ; 0,01mM ; 1mM) sous irradiation monochromatique à 365nm a été réalisé par HPLC, la **Figure V-19a** montre une amélioration faible du cours de la réaction en gardant la même allure. Ceci peut indiquer que le processus est identique en thermique qu'en photochimique puisque les radicaux hydroxyles sont les seuls opérateurs dans ce processus.

La cinétique de la formation de Fe(II) lors la réaction de dégradation de CBZ a été également suivie et montre que les cinétiques sont bien corrélées avec celles décrivant la disparition du CBZ (**Figure V-19b**). Le palier de disparition obtenu au temps $t = 6$ min correspond au plateau de la formation du Fe(II) observé dans la même période de temps.

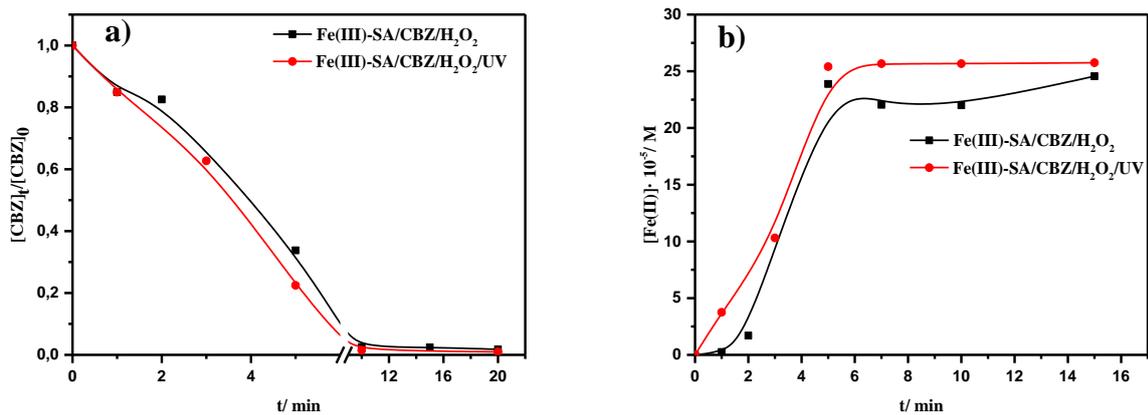


Figure V-19: a) Cinétique de dégradation de CBZ en présence et en absence de la lumière dans le mélange Fe^{III}-SA/ CBZ / H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 M), $\lambda= 365$ nm, b) Formation de Fe (II)

V.2.2.1 Effet de la concentration du peroxyde d'hydrogène

Nous nous sommes limités à l'effet de concentration du peroxyde puisque le processus photochimique a été établi comme un Fenton et like-Fenton et dont les paramètres optimisant la réaction comme le pH.

La dégradation de CBZ (0,01 mM) dans le système UV/ Fe^{III}-SA (0,3 mM) en présence des différentes concentrations de H₂O₂ a été examiné, les résultats représentés dans la **Figure V-20** font ressortir que l'augmentation de la concentration de H₂O₂ provoque une augmentation de taux de disparition du polluant, la lumière a un effet de synergie améliorant une fois de plus l'élimination des polluants par cette technique.

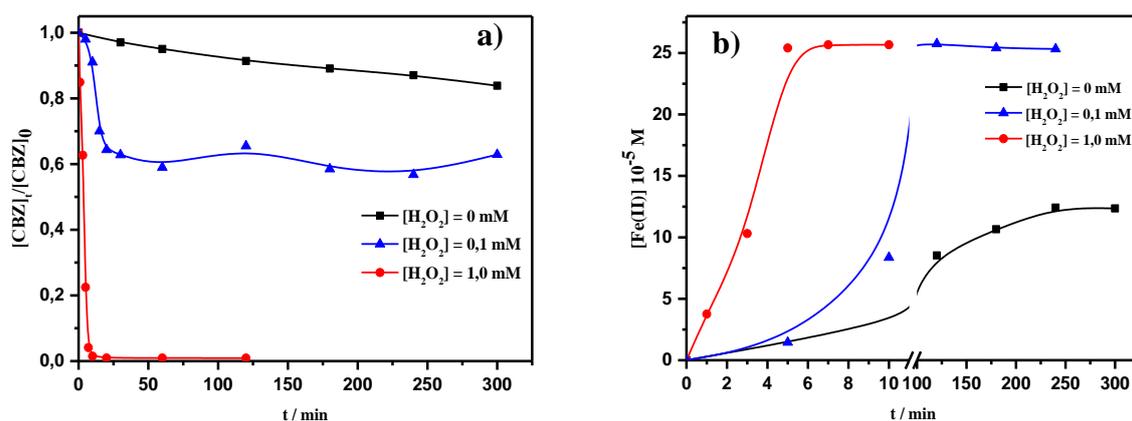


Figure V-20: a) Cinétique de la dégradation de CBZ à l'obscurité dans le mélange Fe^{III}-SA/ CBZ / H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, pH libre) à différentes concentration de H₂O₂ lors irradiation à 365 nm (R1), b) Formation de Fe (II)

V.2.2.2 Influence de la nature de réacteur

Pour vérifier l'influence de la nature du réacteur sur la vitesse de photodégradation de CBZ dans le système Fe^{III}-SA/CBZ/ H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1 mM). Les caractérisations de deux réacteurs utilisés ont été mentionnées dans la partie expérimentale. Les puissances lumineuses de ces réacteurs (R1 et R2) ont été mesurées à 365 nm.

D'après la **Figure V-21** une amélioration appréciable de la vitesse de disparition de CBZ est observé dans le cas de réacteur R2.

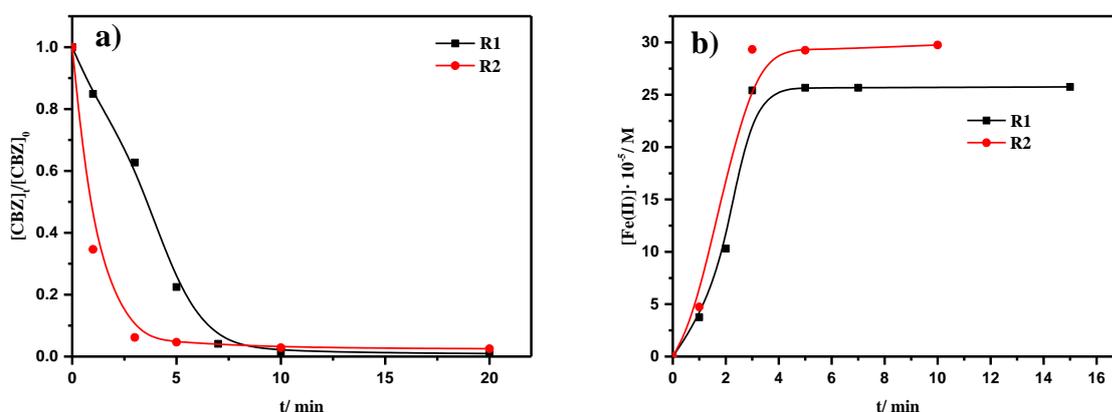


Figure V-21: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}- SA/CBZ/H₂O₂ (0,3 mM, 0,01 mM, 1,0 mM, pH = 3,2) en utilisant le R1 et R2.

De plus, les valeurs des constantes apparentes et des temps de demi-vies consignées dans le **Tableau V-6** confirment donc l'influence de la nature du réacteur. Pour la formation de Fe(II) la même tendance a été observée.

Tableau V-6: Constantes de vitesse de disparition du CBZ et temps de demi-vie dans le système Fe^{III}- SA/CBZ/H₂O₂ pour différents réacteurs.

Réacteurs	$K_{app} \cdot 10^{-1} / \text{min}^{-1}$	R^2	$t_{1/2} / \text{min}$
R1	2,36	0,94	2,92
R2	11,2	0,999	0,616

V.3 Etude du système combiné Fe^{III}-SA /CBZ/PMS

Les procédés d'oxydation avancée (POA) générant les radicaux sulfate ont fait l'objet d'une attention croissante ces dernières années en raison de leur grande capacité et adaptabilité à la dégradation des nouveaux contaminants. Le peroxymonosulfate de potassium (également

connu sous les noms de PMS, KMPS, monopersulfate de potassium, caroate de potassium) est largement utilisé comme agent oxydant (**Schéma V-2**). Il est stable lorsque le pH est inférieur à 6 ou est égal à 12. Lorsque le pH est égal à 9, il présente la plus faible stabilité où la moitié du HSO₅⁻ se décomposant en SO₅²⁻. Le PMS a une forte solubilité de > 250 g.L⁻¹ et est utilisé pour améliorer l'efficacité des produits de purification au chlore, appelé "choc sans chlore" peut éliminer les bactéries résistantes au chlore. Il est employé comme un virucide contre les microorganismes pathogènes tels que le virus entérique cytopathogène orphelin de bovins et le virus de l'hépatite A [30].

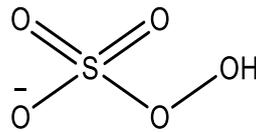


Schéma V-2: Structure de PMS

Le radical hydroxyle (HO[•]) est un oxydant fort non sélectif avec un potentiel redox de 2,8 V [22], alors que le persulfate (PS²⁻) et PMS sont aussi des oxydants forts, avec un potentiel redox de 2,01 V et 1,82 V, respectivement [31]. Le potentiel d'oxydation et la durée de vie de SO₄^{•-} sont respectivement de 2,5 à 3,1 V et de 30 à 40 μs [32].

Peroxymonosulfate (PMS) peut être activé par la chaleur, les alcalins, la lumière ultraviolet, le charbon actif, les métaux de transition (tels que Fe⁰, Fe²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Ag⁺), les ultrasons et le peroxyde d'hydrogène pour former le radical sulfate (SO₄^{•-}), qui est un oxydant fort et capable de dégrader efficacement les polluants émergents [33].

1. Activation thermique

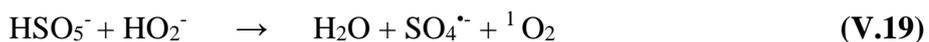
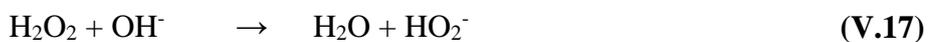
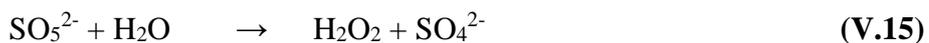
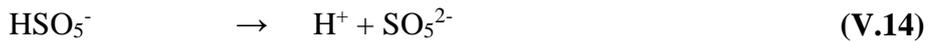
Les radicaux sulfate ont été formés par la fission de O-O provoquée par l'apport d'énergie de la haute température > 50 °C.



L'équation **V.12** est très rapide à une température plus élevée et le pH influence également sur sa transformation en radicaux sulfate puis en radicaux hydroxyle. Il a été signalé que le SO₄^{•-} est le radical prédominant à un pH < 7 alors que les deux radicaux (SO₄^{•-}, HO[•]) sont présents à un pH = 9. Le radical HO[•] est le radical prédominant à un pH = 12 [34].

2. Activation alcaline

Le pH joue un rôle sur la décomposition de PMS. Dans un milieu alcalin, le PMS peut être décomposé en radicaux sulfate, par la suite ces radicaux se transforment en radical hydroxyle. Le mécanisme du PMS quand l'activation est alcaline les séquences équationnelles suivantes :



3. Activation par des radiations

Les irradiations, notamment les ultraviolets, les rayons gamma et les ultrasons, peuvent activer le PMS [35]. Les rendements quantiques des radicaux sulfates diminuent avec l'augmentation de la longueur d'onde UV dans la gamme de 248 à 351 nm [36]. En comparaison, le rendement quantique du peroxymonosulfate est de 0,12 à la longueur d'onde de 248 nm. Dans une autre étude, le rendement quantique pour l' $\text{UV}_{254\text{ nm}}/\text{PMS}$ était de 0,52, lorsque le puits de radical sulfate en radicaux hydroxyle était pris en compte [36].

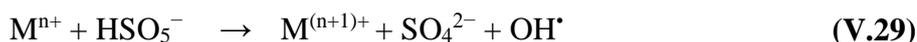
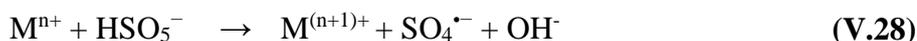
Deux mécanismes pourraient être impliqués pour l'activation de PMS, le premier consiste en une rupture de la liaison O-O par apport d'énergie ultraviolette et la seconde est que la molécule d'eau peut produire l'électron sous irradiation ultraviolette, ce qui active le PMS par conduction électronique, comme présenté dans les équations V.25-27 [33].



De nombreuses études ont démontré que l'activation du PS et du PMS par ultraviolet peut dégrader efficacement les contaminants organiques [35,37,38].

4. Activation par les Ions de métaux de transition et oxydes métalliques

Plusieurs auteurs ont montré que le PMS peut être activé par le métal de transition et l'oxyde métallique pour dégrader les contaminants organiques [35,37–40]. Le fer et son oxyde ont été les métaux les plus étudiés car ils sont les plus abondants dans l'environnement, relativement non toxiques et rentables par rapport aux autres métaux de transition [41]. Le mécanisme est la réduction du métal comme les *Eq V.28-29*:



Le PMS est activé par le Fe³⁺ qui agit comme un accepteur d'électron, mais en formant le radical pentoxyde de soufre (E=1,1V), qui a un potentiel redox beaucoup plus faible que les radicaux hydroxyle et les radicaux sulfate [42]. Le potentiel redox de (SO₅^{•-}/HSO₅⁻ (1.1 V) ou SO₅^{•-}/SO₅²⁻ (0.81 V)). La **Figure V-22** résume le mécanisme d'activation des ions métalliques et des oxydes métalliques pour le PMS.

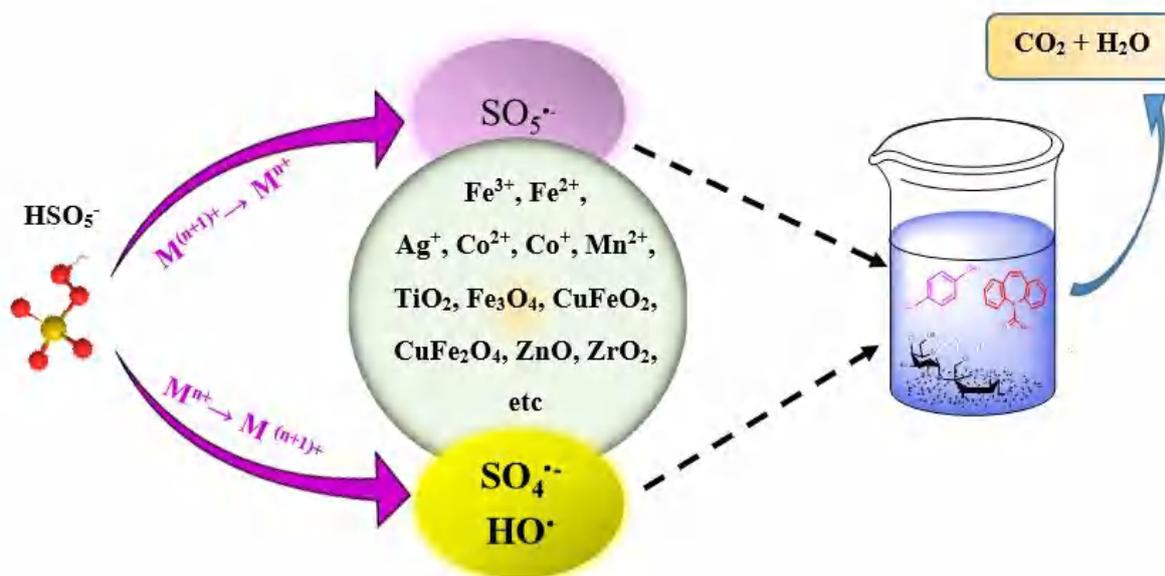


Figure V-22: Mécanisme d'activation des ions métalliques et des oxydes métalliques pour le PMS.

5. Activation par des Matériaux à base de carbone

Des matériaux à base de carbone ont également été étudiés pour l'activation du PMS, ils peuvent donner un électron au PMS pour former les radicaux réactifs décrits à travers l'équation *Eq V.30*:



6. Système d'activation hybride

Les méthodes d'activation hybrides ont reçu une attention croissante. Par exemple, **Yang et al** ont trouvé que l'utilisation de l'ultraviolet seul activait le PMS mais ne peut pas éliminer complètement le 2,4-D, mais la présence de Fe³⁺, UV/PMS a amélioré la capacité d'élimination du 2,4-D [43].

7. Autres méthodes d'activation

La benzoquinone peut activer le PMS, l'oxygène singlet a été formé par la décomposition du PMS en présence de benzoquinone [44]. Il est à noter que la benzoquinone est également un piègeur de radicaux superoxyde [45]. **Zhou et al.** [44] ont mentionné que l'élimination du sulfaméthoxazole a augmenté l'efficacité du PMS, en présence de 1,4-benzoquinone. La **Figure V-23** représente les différentes méthodes d'activation.

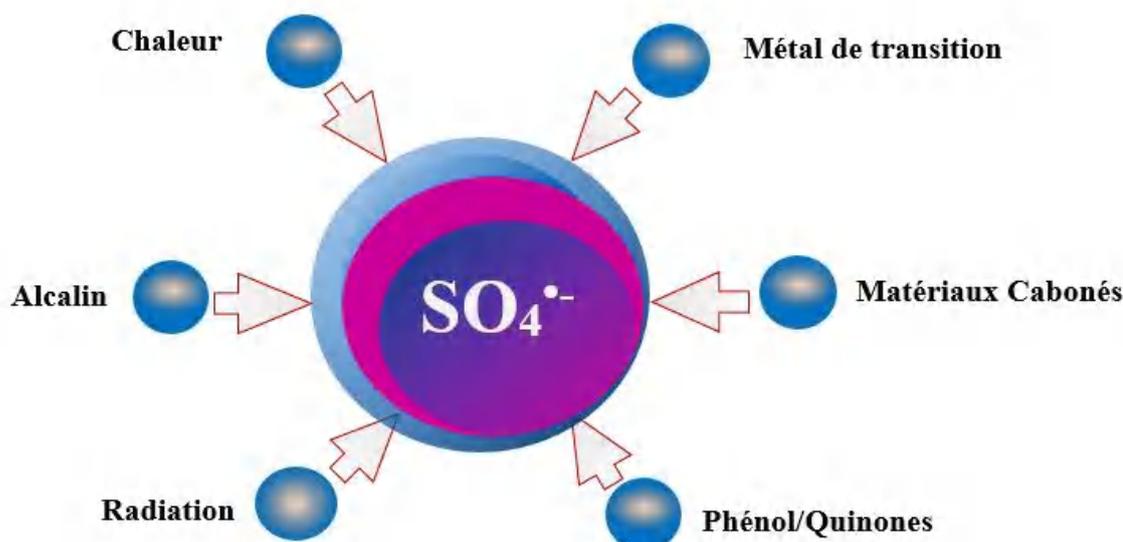


Figure V-23: Formation de radicaux sulfate par peroxymonosulfate activé par diverses méthodes.

Le **Tableau V-7** résume les espèces oxydantes intermédiaires générées par différentes méthodes d'activation.

Tableau V-7: Espèces oxydantes intermédiaires générées par différentes méthodes d'activation.

Méthodes Activée	Espèces oxydantes
	PMS (HSO ₅ ⁻)
Chaleur	SO ₄ ^{-•} , HO [•]
Milieu Alcalin	O ₂ ^{-•} , ¹ O ₂ , HO [•]
Radiation	SO ₄ ^{-•} , HO [•]
Métal de transition	HO [•] , SO ₄ ^{-•} , SO ₅ ^{-•}
Matériaux carbonés	SO ₄ ^{-•}
Phénol/ Quinones	¹ O ₂

Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique par ajout de PMS au complexe de Fer, nous allons présenter l'ensemble des résultats obtenus sur la dégradation de CBZ par les procédés Fe^{III}-SA/PMS en présence et en absence de lumière.

V.3.1 En absence de lumière

L'évolution du CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/PMS/ CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM) à l'obscurité a été examinée à différents temps de la réaction. Les spectres UV-Visible enregistrés en fonction du temps de vieillissement sont représentés sur la **Figure V-24**. Au cours de la réaction, on observe une disparition des bandes caractéristiques du complexe Fe^{III}-SA ($\lambda = 526$ nm et $\lambda = 297$ nm). Outre cela, la présence de points isobestiques situés à $\lambda = 275$ nm, $\lambda = 320$ nm, $\lambda = 400$ nm traduit une modification des constituants du mélange.

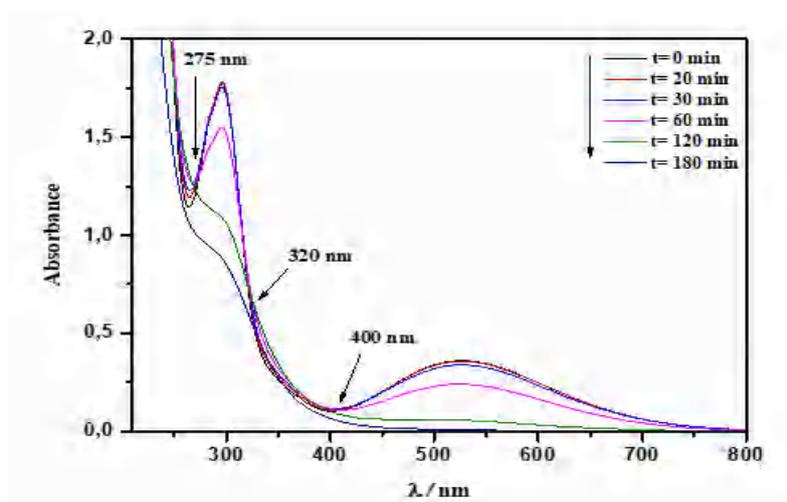


Figure V-24: Evolution du spectre UV-Visible du mélange Fe^{III}-SA/PMS/CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM) en absence de lumière.

La quantification de la disparition de CBZ dans ces conditions par HPLC montre que contrairement au système Fe^{III}-SA/CBZ le système Fe^{III}-SA/CBZ/PMS a montré une interaction provoquant la disparition du substrat en absence de lumière. La cinétique correspondant est très lente dans 30 premières minutes puis prend de l'élan dans la seconde phase jusqu'à une obtention d'une dégradation totale au bout de 180 min de la réaction (Figure V-25).

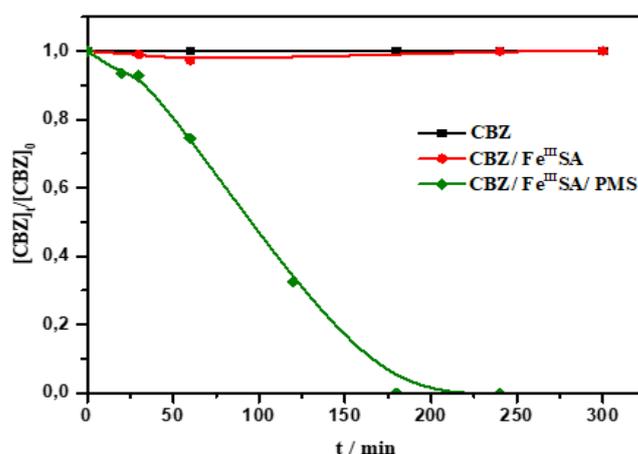


Figure V-25: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/Fe^{III}-SA /PMS (0,3 mM ; 0,01mM ; 5 mM) à l'obscurité.

Pour vérifier la contribution du PMS seul dans la disparition de CBZ nous avons également pris en considération le système PMS/CBZ (5 mM ; 0,01 mM ; pH= 2,9) à l'obscurité et à température ambiante. Les résultats représentés dans la Figure V-26 montrent que le spectre d'absorption du mélange a subi une légère variation en présence de PMS où une diminution de la bande située à 286 nm a été observée.

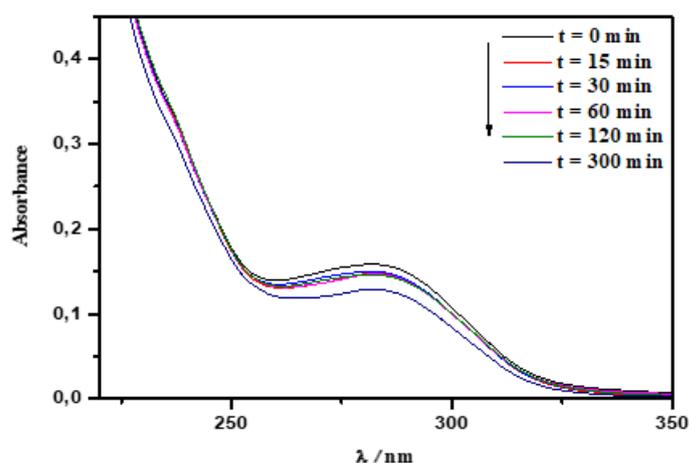


Figure V-26: Evolution du spectre d'absorption UV-Visible du mélange PMS /CBZ (5mM, 0,01 mM, pH = 2,9) à température ambiante et à l'obscurité.

Le suivi par HPLC montre une disparition de 21 % de CBZ au bout de 60 min et reste constante, cette expérience préliminaire a révélé que le PMS seul était capable de dégrader le CBZ en solution aqueuse (Figure V-27).

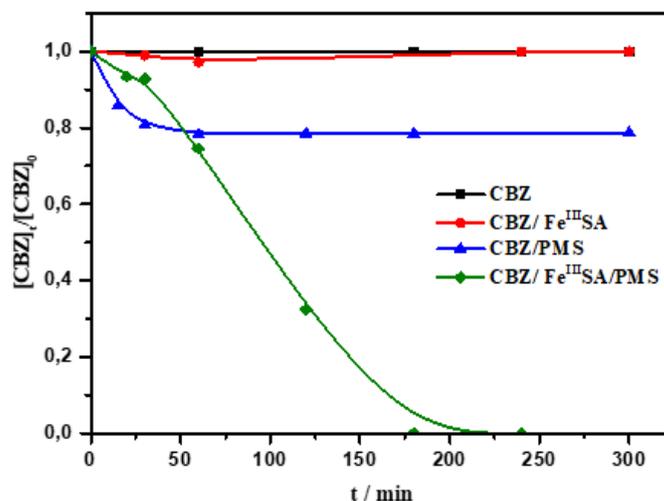


Figure V-27: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/Fe^{III}-SA /PMS (0,3 mM ; 0,01mM ; 5 mM) à l'obscurité.

Ceci peut être expliqué par l'oxydation directe du CBZ par PMS. En effet, le PMS a le potentiel d'oxyder directement les polluants organiques avec des espèces riches en électrons (dans notre cas le CBZ contient hétéroatomes N et O) [46] selon les réactions suivantes [47] :



Ainsi, plusieurs études montrent que les polluants organiques ont été impliqués dans la réactivité avec le PMS [48,49]. Ji et al (2018) ont montré dans des conditions de réaction de 15 mM sulfaméthoxazole (SMX), 1 mM PMS et pH = 7, plus de 65 % de SMX pourrait être transformé en 80 min [50].

▪ Etude mécanistique

Plusieurs auteurs ont montré que l'oxydation des contaminants organiques par le PMS s'effectue principalement par deux mécanismes réactionnels à savoir [47, 51]:

1. Mécanisme radicalaire (oxydation par un électron (Eq V.34 et V.35).
2. Mécanisme non radicalaire (oxydation par l'oxygène singulet ¹O₂ (Eq V.36 ou oxydation par deux électrons (Eqs V.31 à V.33).

Dans le but de déterminer le type de mécanisme dominant (un mécanisme non radicalaire ou un mécanisme radicalaire), l'oxydation du CBZ par PMS en solution aqueuse a été examinée en présence du méthanol (MeOH) comme piègeurs de radicaux est suggéré comme critère de distinction entre les réactions radicalaires et non radicalaires dans certains processus d'activation de PMS. MeOH peut piéger efficacement les radicaux SO₄^{•-} ($k_{SO_4^{\bullet-}, MeOH} = 3,2 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) et HO[•] ($k_{HO^{\bullet}, MeOH} = 9,7 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [47].

L'addition de Méthanol (MeOH) au mélange de CBZ/PMS (0,01 mM, 5mM) avec un ratio de 500/1 (MeOH/PMS) a été étudiée et reporté sur la **Figure V-28**.

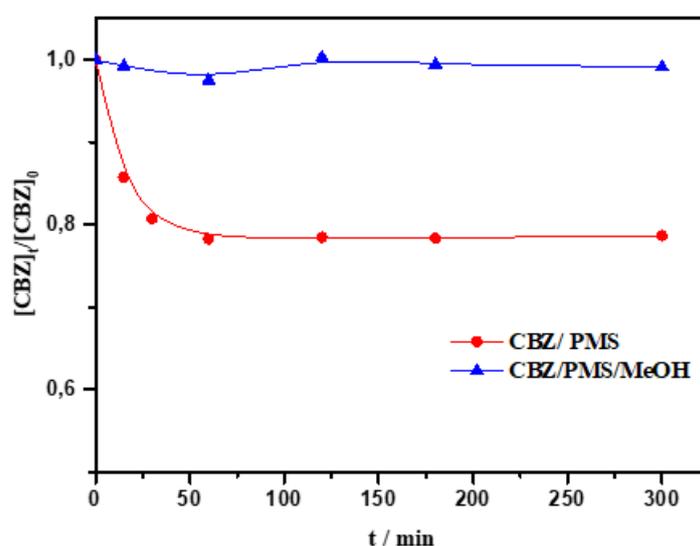


Figure V-28: Cinétiques de disparition du CBZ (0,01 mM) en présence de PMS (5 mM) à l'obscurité.

Les résultats obtenus montrent une inhibition totale de la réaction d'oxydation. Ce qui confirme l'hypothèse de l'oxydation du CBZ par le PMS utilisant exclusivement des radicaux. À travers ces résultats le PMS est un acteur non négligeable dans la transformation du CBZ en absence de lumière et devrait être pris en compte dans la suite de cette étude.

V.3.1.1 Influence du pH

Il a été rapporté que le pH de la solution peut affecter le mécanisme d'activation des oxydants (PMS, H₂O₂). Pour expliquer ce résultat le mécanisme d'action du PMS rapporté dans la bibliographie par **Ball et Edwards** [52] stipule que l'auto-décomposition du

peroxymonosulfate augmente avec l'augmentation du pH de la solution et est maximale à pH 9,0.

Des expériences en absence de lumière ont été réalisées sur le mélange Fe^{III}-SA /PMS/CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM). Le pH a été ajusté par l'ajout de NaOH et HClO₄ pour obtenir la gamme de 2-4 (rappelons qu'au-delà, une précipitation du complexe est observée). Comme le montre la **Figure V-29**, le pH influence de manière significative la dégradation du CBZ. En effet, cette dernière est optimisée à pH 3,0. Pour des valeurs plus élevée, la dégradation du CBZ diminue de manière significative, probablement en raison de la précipitation du fer. Cela concorde avec les résultats rapportés dans des études précédentes avec des systèmes Fenton. Les espèces ferreuses (Fe (II)) sont facilement solubles dans de larges plages de pH (2,0 à 9,0) tandis que Fe (III) précipite sous forme d'oxyhydroxydes ferriques à des valeurs de pH supérieur à 3,0 [41]. En plus aux modifications de la spéciation du fer ferreux et ferrique (qui affectent l'activité du catalyseur vis-à-vis de la génération de radicaux), la précipitation du catalyseur et l'autodissociation de l'oxydant sont également impliquées.

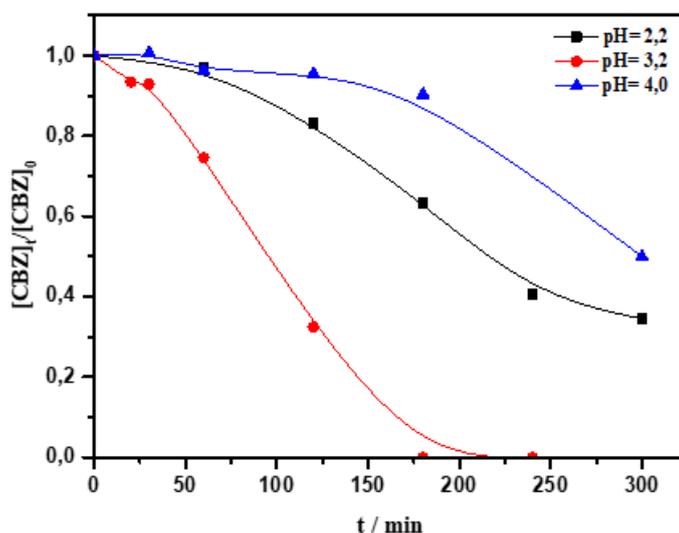


Figure V-29: Cinétique de dégradation du CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA /PMS/CBZ (0.3 mM; 0,01 mM; 5 mM) en fonction du pH initial.

Les constantes cinétiques ont été également calculées et sont en faveur de pH = 3,2.

pH	2,2	3,2	4,0
$k \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	1,6	8,3	-
R ²	0,961	0,965	-

On examinant le diagramme de spéciation du PMS, il s'avère que dans nos conditions l'espèce HSO₅⁻ est la plus prédominante (**Figure V-30**).

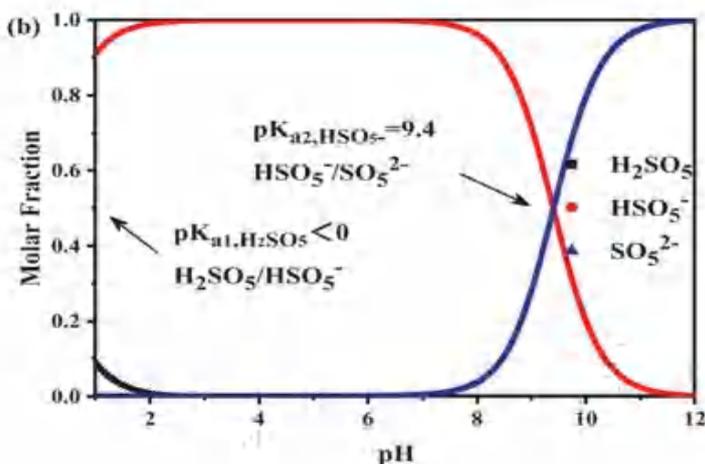
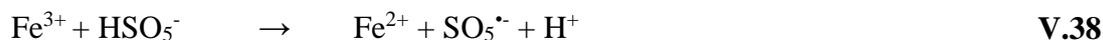


Figure V-30: Fraction molaire des espèces H₂SO₅, HSO₅⁻ et SO₅²⁻ de PMS [53].

Par ailleurs, nous avons examiné la formation du Fe(II) puisque ce dernier réagit sur le mécanisme de PMS par la génération du radical selon équations [54]:



Aucune formation de Fe(II) lors la réaction n'a été détecté ceci nous semble normale puisque l'équation V.39 est la plus prédominante puisque sa constante est très élevée.

V.3.1.2 Influence de la concentration de PMS

L'effet de la concentration de PMS sur la vitesse de dégradation de CBZ a été étudié à l'obscurité dans le mélange Fe^{III}-SA/ PMS/ CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) des concentrations de PMS comprises entre 0,1 Mm et 10 mM à pH 3.0 (**Figure V-31**). Les résultats montrent que l'efficacité du procédé augmente avec l'augmentation de la dose de PMS introduite initialement dans le milieu jusqu'à 5 mM. En augmentation de la concentration de PMS à 10⁻²M, un effet régressif a été observé.

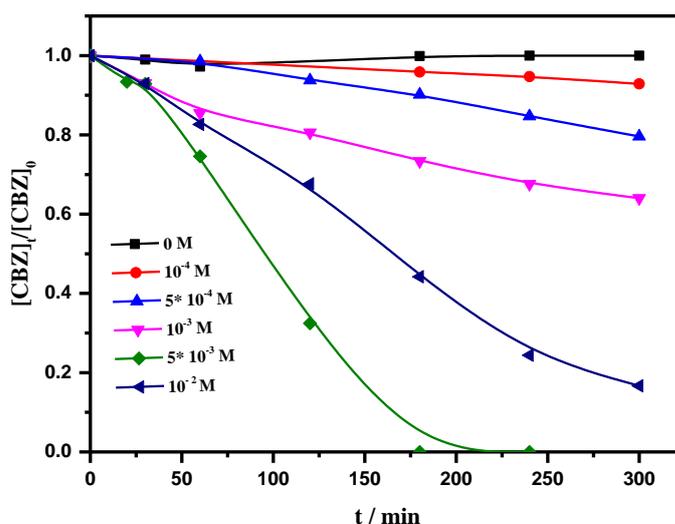


Figure V-31: Cinétiques de disparition de CBZ dans le mélange CBZ/ Fe^{III}-SA /PMS (0,01 mM; 0,3 mM) à différentes concentrations de PMS.

Ainsi les constantes apparentes (k_{app}) sont rassemblées dans le **Tableau V-8** illustrent ce font expliqué par la production supplémentaire des radicaux $SO_4^{\bullet-}$ qui proviennent probablement du PMS.

Tableau V-8: Constantes cinétiques apparentes de la disparition de CBZ pour différentes concentrations de PMS.

[PMS] / M	0	10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	10 ⁻³	5 × 10 ⁻³	10 ⁻²
$k_{app} \cdot 10^{-3} / \text{min}^{-1}$	-	-	-	3,23	8,3	4,1
R ²	-	-	-	0,988	0,96	0,992
$t_{1/2} / \text{min}$	-	-	-	214,65	82,59	168,57

V.3.1.3 Implication des radicaux hydroxyle

Afin de confirmer la contribution des radicaux hydroxyle dans la dégradation du CBZ par le système Fe^{III}-SA /PMS à l'obscurité, 1% / 2% (v/v) de t-BuOH a été ajouté dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ/PMS (0,3 mM, 0,01 mM, 5 mM). Les résultats obtenus montrent que la dégradation de CBZ par le système Fe^{III}-SA/ PMS est influencé par l'ajout de t-BuOH quel que soit la proportion de t-BuOH (**Figure V-32**).

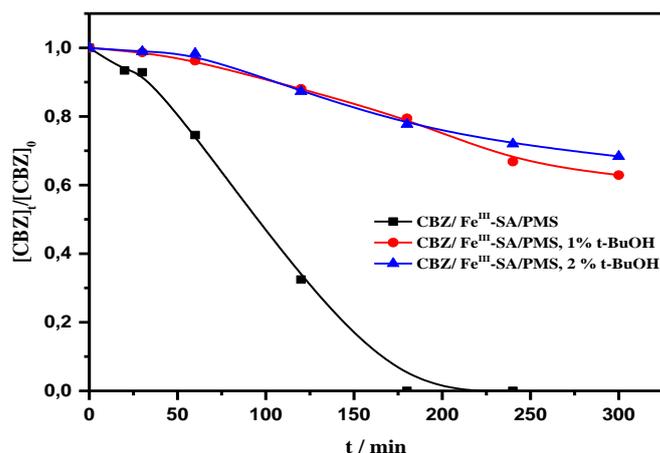


Figure V-32: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA /CBZ/PMS (0,3 mM, 0,01 mM, 5 mM) à l'obscurité en présence et en absence du t-BuOH.

On peut dire à travers ces résultats que les radicaux HO[•] sont majoritairement impliqués dans la dégradation du CBZ. En effet, 80 % de la dégradation proviennent de l'implication des radicaux HO[•]. Les 20 % de cette dégradation sont dus à l'oxydation du CBZ par un autre processus.

V.3.2 En présence de la lumière

De la même façon qu'à l'obscurité, nous avons étudié le mélange Fe^{III}-SA/PMS/CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM) sous irradiation à 365 nm. Les résultats obtenus illustrés dans la **Figure V-33** montrent une amélioration très importante en présence de la lumière. En effet, une disparition totale de CBZ est atteinte au bout de 120 min ($k_{app} = 8,3 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $R^2=0,96$) par rapport à 67,6% en absence de la lumière ($k_{app} = 1,2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$, $R^2=0,967$) durant le même temps.

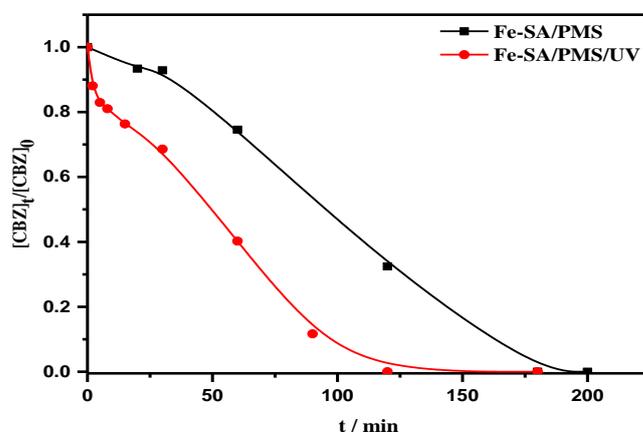
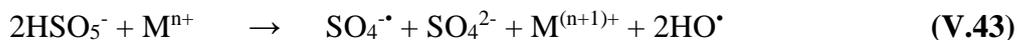


Figure V-33: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA /CBZ/PMS en présence et en absence de la lumière, [CBZ]= 0,01 mM, [Fe^{III}-SA] = 0,3 mM, [PMS]= 5,0 mM

Ceci est dû à l'implication de réactions supplémentaires attribuées à la présence de lumière comme il est reporté dans les séquences de réaction [55] :



V.3.2.1 Influence de la concentration de PMS

En s'inspirant de l'effet de la concentration de PMS dans le mélange Fe^{III}-SA / PMS / CBZ (0,3 mM, 5 mM, 0,01 mM) en absence de lumière nous nous sommes limités à deux concentrations pour vérifier l'effet de ce paramètre (**Figure V-34**).

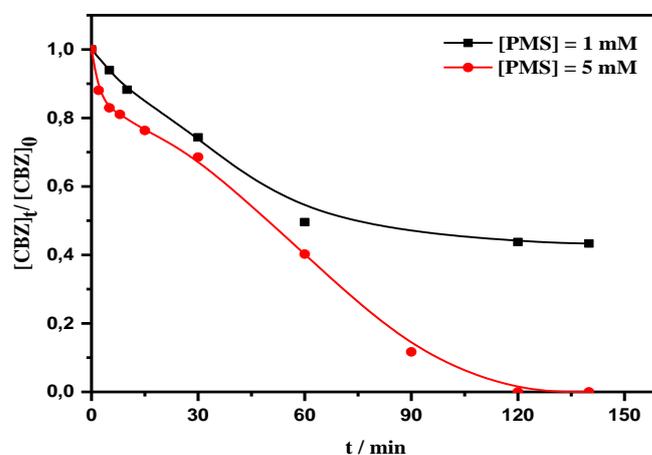


Figure V-34: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/PMS à différentes concentrations de PMS lors d'irradiation à 365 nm, [CBZ]= 0,01mM, [Fe^{III}-SA]= 0,3 mM.

Il s'avère que le phénomène déjà observé en thermique est confirmé en photochimique.

V.4 Conclusion

Le présent travail a porté essentiellement sur l'étude de la dégradation de carbamazépine (CBZ) photoinduite par les complexe organique Fe^{III}-SA en phase homogène. L'étude du mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) dans l'obscurité, ne montre aucune interaction entre CBZ et le complexe Fe^{III}-SA, lorsque le mélange est laissé à température ambiante.

Sous irradiation à 365 nm, la photolyse directe de CBZ est négligeable, cependant, le processus photochimique du mélange Fe^{III}-SA /CBZ/UVA a permis de voir que la dégradation CBZ dépendait de la valeur du pH, de la concentration initiale de CBZ, du rapport molaire du complexe, de la nature du réacteur. Le Fe(II) issu du transfert de charge lors de la photolyse de ces complexes a été suivi par dosage à l'orthophénentroline.

L'ajout de t-BuOH dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ inhibe les processus photochimiques. Ce résultat montre que la photodégradation de la CBZ induite par le Fe^{III}-SA fait intervenir principalement les radicaux hydroxyle.

Pour suivre la persistance des intermédiaires réactionnels, nous avons suivi la minéralisation du mélange Fe^{III}-SA / CBZ et à pH libre. Les résultats montrent que les intermédiaires mettent plus de temps que le produit pare. L'étude analytique réalisée par HPLC-MS a permis d'identifier huit sous-produits issus de la photodégradation du CBZ photoinduite par le complexe Fe^{III}-SA, d'où un mécanisme de dégradation a été proposé.

L'addition de H₂O₂ et PMS montrent une interaction provoquant la disparition du substrat en absence de lumière. En effet, une dégradation totale de CBZ a été observé après 10 min et après 180 min en présence du complexe Fe^{III}-SA/ H₂O₂ et Fe^{III}-SA/ PMS respectivement. En plus, l'augmentation de la concentration de H₂O₂ améliore la réaction de Fenton contrairement l'augmentation de la concentration de PMS jusqu'à une concentration 10⁻² M un effet régressif a été observé. L'étude photochimique du système Fe^{III}-SA /CBZ/H₂O₂ et Fe^{III}-SA/CBZ/PMS a montré une amélioration du processus due à la formation supplémentaire d'espaces réactives.

V.5 Références

- [1] X. Ou, C. Wang, F. Zhang, X. Quan, Y. Ma, et H. Liu, « Complexation of iron by salicylic acid and its effect on atrazine photodegradation in aqueous solution », *Front. Environ. Sci. Eng. China*, vol. 4, no 2, Art. no 2, juin 2010.
- [2] G. V. Buxton, C. L. Greenstock, W. P. Helman, et A. B. Ross, « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals ($\cdot\text{OH}/\cdot\text{O}$ - in aqueous solution », *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 17, no 2, p. 513-886, 1988.
- [3] Y. Yoshimura et al., « Detection of hydroxyl radicals with salicylic acid », *Anal. Sci.*, vol. 5, no 2, p. 161-164, 1989.
- [4] X. Quan, Y. Zhang, S. Chen, Y. Zhao, et F. Yang, « Generation of hydroxyl radical in aqueous solution by microwave energy using activated carbon as catalyst and its potential in removal of persistent organic substances », *J. Mol. Catal. Chem.*, vol. 263, no 1-2, p. 216-222, 2007.
- [5] S. J. George, R. Gandhimathi, P. V. Nidheesh, et S. T. Ramesh, « Electro-Fenton Oxidation of Salicylic Acid from Aqueous Solution: Batch Studies and Degradation Pathway », *Clean-Soil Air Water*, vol. 42, no 12, p. 1701-1711, 2014.
- [6] B. Garza-Campos, E. Brillas, A. Hernández-Ramírez, A. El-Ghenymy, J. L. Guzmán-Mar, et E. J. Ruiz-Ruiz, « Salicylic acid degradation by advanced oxidation processes. Coupling of solar photoelectro-Fenton and solar heterogeneous photocatalysis », *J. Hazard. Mater.*, vol. 319, p. 34-42, 2016.
- [7] M. K. Arfanis, P. Adamou, N. G. Moustakas, T. M. Triantis, A. G. Kontos, et P. Falaras, « Photocatalytic degradation of salicylic acid and caffeine emerging contaminants using titania nanotubes », *Chem. Eng. J.*, vol. 310, p. 525-536, 2017.
- [8] M. E. Benssassi, L. Mammeri, T. Sehili, et M. Canle, « First Evidence of a Photochemical Process Including an Iron-Aspartate Complex and its Use for Paracetamol Elimination from Aqueous Solution », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, p. 113132, 2021.
- [9] Y. Mameri et N. Debbache, « Comportements thermique et photochimique du paracétamol et de l'aspirine par la goethite en solution aqueuse en phase hétérogène », PhD Thesis, 2018, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [10] I. Ghoul et N. Debbache, « Photodégradation des produits pharmaceutiques induite par les complexes organiques de fer(III) en solution aqueuse », PhD Thesis, 2020, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة.
- [11] I. Ghoul et al., « Fe (III)-citrate enhanced sunlight-driven photocatalysis of aqueous Carbamazepine », *J. Photochem. Photobiol. Chem.*, vol. 378, p. 147-155, 2019.
- [12] M. P. Rayaroth, K. P. Prasanthkumar, Y.-G. Kang, C.-S. Lee, et Y.-S. Chang, « Degradation of carbamazepine by singlet oxygen from sulfidized nanoscale zero-valent iron – citric acid system », *Chem. Eng. J.*, vol. 382, p. 122828, févr. 2020.
- [13] H. Guo et al., « Carbamazepine degradation by heterogeneous activation of peroxymonosulfate with lanthanum cobaltite perovskite: Performance, mechanism and toxicity », *J. Environ. Sci.*, vol. 91, p. 10-21, 2020.
- [14] L. Bu et al., « Insight into carbamazepine degradation by UV/monochloramine: reaction mechanism, oxidation products, and DBPs formation », *Water Res.*, vol. 146, p. 288-297, 2018.
- [15] Y. Jin et al., « Hydroxyl and sulfate radicals formation in UVA/FeIII-NTA/S2O8²⁻ system: Mechanism and effectiveness in carbamazepine degradation at initial neutral pH », *Chem. Eng. J.*, vol. 368, p. 541-552, juill. 2019.
- [16] S. Sun, H. Yao, W. Fu, F. Liu, X. Wang, et W. Zhang, « Enhanced degradation of carbamazepine in FeOCl based Photo-Fenton reaction », *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no 1, p. 104501, 2021.
- [17] Y. F. Rao, L. Qu, H. Yang, et W. Chu, « Degradation of carbamazepine by Fe(II)-activated persulfate process », *J. Hazard. Mater.*, vol. 268, p. 23-32, mars 2014.
- [18] J. D. García-Espinoza, P. Mijaylova-Nacheva, et M. Avilés-Flores, « Electrochemical carbamazepine degradation: effect of the generated active chlorine, transformation pathways and toxicity », *Chemosphere*, vol. 192, p. 142-151, 2018.
- [19] J. Wu et al., « Efficient degradation of carbamazepine by organo-montmorillonite supported nCoFe2O4-activated peroxymonosulfate process », *Chem. Eng. J.*, vol. 368, p. 824-836, 2019.
- [20] C. Martínez, M. Canle L., M. I. Fernández, J. A. Santaballa, et J. Faria, « Kinetics and mechanism of aqueous degradation of carbamazepine by heterogeneous photocatalysis using nanocrystalline TiO₂, ZnO and multi-walled carbon nanotubes–anatase composites », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 102, no 3, Art. no 3, févr. 2011.
- [21] Y. Hong, H. Zhou, Z. Xiong, Y. Liu, G. Yao, et B. Lai, « Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by CoMgFe-LDO for degradation of carbamazepine: Efficiency, mechanism and degradation pathways », *Chem. Eng. J.*, vol. 391, p. 123604, 2020.
- [22] S. Wang et J. Wang, « Carbamazepine degradation by gamma irradiation coupled to biological treatment », *J. Hazard. Mater.*, vol. 321, p. 639-646, 2017.

- [23] R. Zou, K. Tang, I. Angelidaki, H. R. Andersen, et Y. Zhang, « An innovative microbial electrochemical ultraviolet photolysis cell (MEUC) for efficient degradation of carbamazepine », *Water Res.*, vol. 187, p. 116451, 2020.
- [24] L. Xu, J. Niu, H. Xie, X. Ma, Y. Zhu, et J. Crittenden, « Effective degradation of aqueous carbamazepine on a novel blue-colored TiO₂ nanotube arrays membrane filter anode », *J. Hazard. Mater.*, vol. 402, p. 123530, 2021.
- [25] J. Deng et al., « Mesoporous manganese Cobaltite nanocages as effective and reusable heterogeneous peroxymonosulfate activators for Carbamazepine degradation », *Chem. Eng. J.*, vol. 330, p. 505-517, 2017.
- [26] M. M. Ahmed et S. Chiron, « Solar photo-Fenton like using persulphate for carbamazepine removal from domestic wastewater », *Water Res.*, vol. 48, p. 229-236, 2014.
- [27] F. Haber et J. Weiss, « The catalytic decomposition of hydrogen peroxide by iron salts », *Proc. R. Soc. Lond. Ser. -Math. Phys. Sci.*, vol. 147, no 861, p. 332-351, 1934.
- [28] B.A. Dekkiche et N. Debbache, « Réactivité des complexes organiques de fer(III) vis-à-vis de produits pharmaceutiques en solution aqueuse en présence de lumière naturelle et simulé », PhD Thesis, جامعة الإخوة منتوري قسنطينة, 2020.
- [29] W. Huang, « Homogeneous and heterogeneous Fenton and photo-Fenton processes: impact of iron complexing agent ethylenediamine-N, N'-disuccinic acid (EDDS) », PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2012.
- [30] H. Martin et al., « Comparison of the virucidal efficiency of peracetic acid, potassium monopersulfate and sodium hypochlorite on hepatitis A and enteric cytopathogenic bovine orphan virus », *J. Appl. Microbiol.*, vol. 115, no 4, p. 955-968, 2013.
- [31] A. Ghauch et A. M. Tuqan, « Oxidation of bisoprolol in heated persulfate/H₂O systems: kinetics and products », *Chem. Eng. J.*, vol. 183, p. 162-171, 2012.
- [32] W. Ren et al., « Effect of sulfate radical oxidation on disintegration of waste activated sludge », *Int. Biodeterior. Biodegrad.*, vol. 104, p. 384-390, 2015.
- [33] J. Wang et S. Wang, « Activation of persulfate (PS) and peroxymonosulfate (PMS) and application for the degradation of emerging contaminants », *Chem. Eng. J.*, vol. 334, p. 1502-1517, 2018.
- [34] S. Yang et al., « Degradation efficiencies of azo dye Acid Orange 7 by the interaction of heat, UV and anions with common oxidants: persulfate, peroxymonosulfate and hydrogen peroxide », *J. Hazard. Mater.*, vol. 179, no 1-3, p. 552-558, 2010.
- [35] F. Ghanbari et M. Moradi, « Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants », *Chem. Eng. J.*, vol. 310, p. 41-62, 2017.
- [36] H. Herrmann, « On the photolysis of simple anions and neutral molecules as sources of O[•]-OH, SO_x and Cl in aqueous solution », *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 9, no 30, p. 3935-3964, 2007.
- [37] P. Devi, U. Das, et A. K. Dalai, « In-situ chemical oxidation: principle and applications of peroxide and persulfate treatments in wastewater systems », *Sci. Total Environ.*, vol. 571, p. 643-657, 2016.
- [38] L. W. Matzek et K. E. Carter, « Activated persulfate for organic chemical degradation: a review », *Chemosphere*, vol. 151, p. 178-188, 2016.
- [39] C.-H. Yen, K.-F. Chen, C.-M. Kao, S.-H. Liang, et T.-Y. Chen, « Application of persulfate to remediate petroleum hydrocarbon-contaminated soil: feasibility and comparison with common oxidants », *J. Hazard. Mater.*, vol. 186, no 2-3, p. 2097-2102, 2011.
- [40] P. Hu et M. Long, « Cobalt-catalyzed sulfate radical-based advanced oxidation: a review on heterogeneous catalysts and applications », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 181, p. 103-117, 2016.
- [41] A. Rastogi, S. R. Al-Abed, et D. D. Dionysiou, « Sulfate radical-based ferrous-peroxymonosulfate oxidative system for PCBs degradation in aqueous and sediment systems », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 85, no 3-4, p. 171-179, 2009.
- [42] Y. Ding, H. Tang, S. Zhang, S. Wang, et H. Tang, « Efficient degradation of carbamazepine by easily recyclable microscaled CuFeO₂ mediated heterogeneous activation of peroxymonosulfate », *J. Hazard. Mater.*, vol. 317, p. 686-694, 2016.
- [43] Q. Yang, H. Choi, Y. Chen, et D. D. Dionysiou, « Heterogeneous activation of peroxymonosulfate by supported cobalt catalysts for the degradation of 2, 4-dichlorophenol in water: the effect of support, cobalt precursor, and UV radiation », *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 77, no 3-4, p. 300-307, 2008.
- [44] Y. Zhou et al., « Activation of peroxymonosulfate by benzoquinone: a novel nonradical oxidation process », *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no 21, p. 12941-12950, 2015.
- [45] D. Siegel et al., « NAD (P) H: quinone oxidoreductase 1: role as a superoxide scavenger », *Mol. Pharmacol.*, vol. 65, no 5, p. 1238-1247, 2004.
- [46] J. Chen et al., « Selective oxidation of tetracyclines by peroxymonosulfate in livestock wastewater: kinetics and non-radical mechanism », *J. Hazard. Mater.*, vol. 386, p. 121656, 2020.
- [47] Y. Ding et al., « Nonradicals induced degradation of organic pollutants by peroxydisulfate (PDS) and peroxymonosulfate (PMS): Recent advances and perspective », *Sci. Total Environ.*, vol. 765, p. 142794, 2021.

- [48] Y. Zhou et al., « Transformation of tetracycline antibiotics during water treatment with unactivated peroxymonosulfate », *Chem. Eng. J.*, vol. 379, p. 122378, 2020.
- [49] Y. Wu, Y. Wang, T. Pan, et X. Yang, « Oxidation of tetrabromobisphenol A (TBBPA) by peroxymonosulfate: The role of in-situ formed HOBr », *Water Res.*, vol. 169, p. 115202, 2020.
- [50] Y. Ji et al., « Non-activated peroxymonosulfate oxidation of sulfonamide antibiotics in water: kinetics, mechanisms, and implications for water treatment », *Water Res.*, vol. 147, p. 82-90, 2018.
- [51] M. Jiang et al., « Transformation of antimicrobial agent sulfamethazine by peroxymonosulfate: Radical vs. nonradical mechanisms », *Sci. Total Environ.*, vol. 636, p. 864-871, 2018.
- [52] D. L. Ball et J. O. Edwards, « The kinetics and mechanism of the decomposition of Caro's acid. I », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 78, no 6, p. 1125-1129, 1956.
- [53] Y. Zhang, B. Wang, X. Hu, et H. Li, « Non-activated peroxymonosulfate oxidation of p-aminobenzoic acid in the presence of effluent organic matter », *Chem. Eng. J.*, vol. 384, p. 123247, 2020.
- [54] C. Liu, « Enhancement of dewaterability and heavy metals solubilization of waste activated sludge conditioned by natural vanadium-titanium magnetite-activated peroxymonosulfate oxidation with rice husk », *Chem. Eng. J.*, vol. 359, p. 217-224, 2019.
- [55] C. Tan, Y. Dong, D. Fu, N. Gao, J. Ma, et X. Liu, « Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: kinetics and mechanism of radical generation », *Chem. Eng. J.*, vol. 334, p. 1006-1015, 2018.

Chapitre VI:
Importance Environnementale

Chapitre VI: Importance environnementale

Pour mieux vérifier la faisabilité du système complexe/CBZ sous irradiation naturelle, un réacteur d'irradiation (Suntest) a été utilisé. Il permet de prévoir le comportement photochimique de CBZ dans l'environnement, mais de façon nettement accélérée, car l'intensité lumineuse est beaucoup plus importante. Dans une seconde étape, des expériences ont été réalisées sous irradiation solaire. Dans les mêmes conditions, le mélange CBZ/ Fe^{III}-SA (0,01 mM, 0,3 mM) a été exposé à la lumière naturelle en journée ensoleillée (T= 42,4 °C) le mois de Juillet 2019 à Constantine (Algérie, Latitude 36° 22N, longitude 6° 40E). L'intensité lumineuse à 365nm a été mesurée et le chevauchement entre les deux spectres montre que le mélange absorbe une partie de l'irradiation rendant ainsi le processus photocatalytique de ce système est réalisable dans le milieu naturel (**Figure VI-1**).

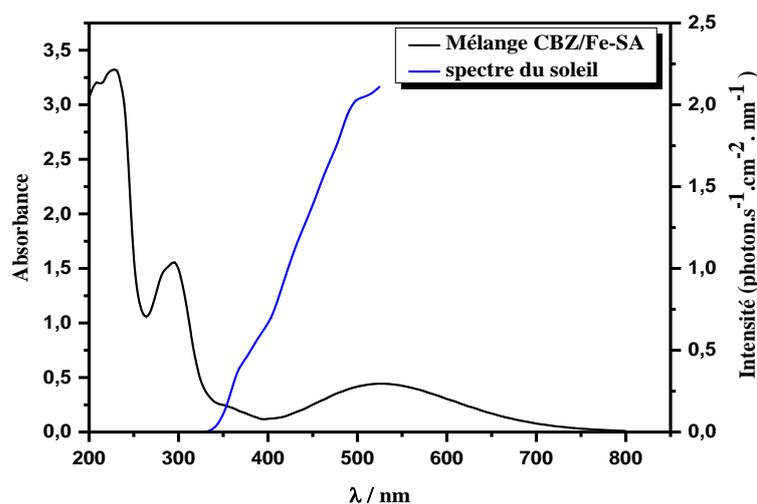


Figure VI-1: Recouvrement du spectre solaire avec les spectres d'absorption des mélanges Fe^{III}-SA/CBZ

L'influence de certains métaux qui se trouvent dans l'environnement sur la photoréactivité du complexe Fe^{III}-SA, comme Ca²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺ a été examinée.

VI.1 Etude du mélange Fe^{III}-SA/CBZ sous irradiation solaire

VI.1.1 Photolyse du complexe Fe^{III}-SA en solution aqueuse

Afin de simuler au mieux les conditions d'irradiation naturelle. L'effet de la source d'irradiation a été étudié à deux longueurs d'onde artificielle et naturelle. Des solutions contenant Fe^{III}-SA (0,3 mM) ont été irradiées dans un réacteur Suntest. Les résultats obtenus

sont représentés sur la **Figure VI-2**. Une remarque est à faire: une disparition de 80% du complexe est observée après 180 min sous irradiation Suntest. Les cinétiques de formation de Fe(II) présentent la même allure avec des concentrations au palier similaire 0,12 mM et 0,26 mM lors de l'irradiation à 365 nm et Suntest respectivement (**Figure VI-2b**). Ce résultat est expliqué par la forte énergie du Suntest qui a accéléré le phénomène.

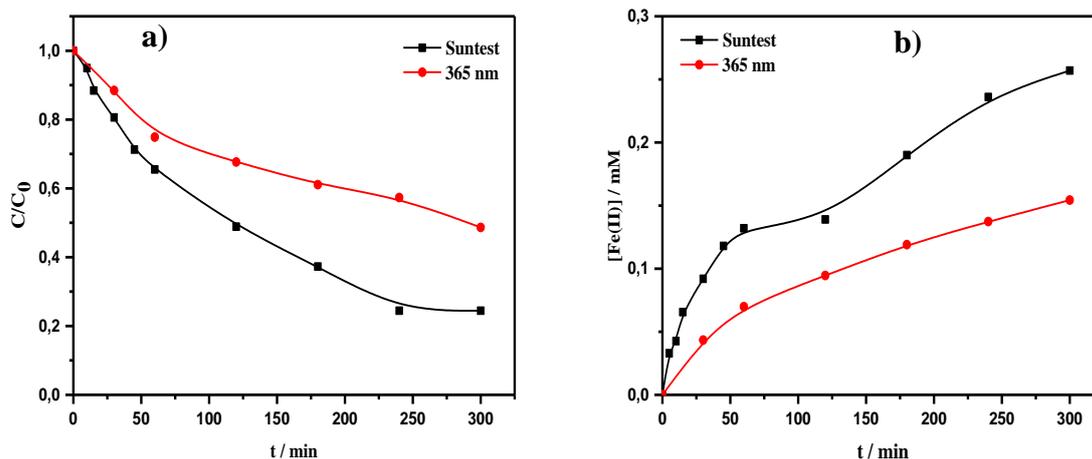


Figure VI-2: a) Cinétique de disparition du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM ; pH=3,0) sous irradiation Suntest à différentes températures. b) Formation du Fe(II).

Une solution aqueuse contenant le complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM) a été exposée à la lumière solaire au niveau d'une plateforme du laboratoire LSTE durant une journée ensoleillée le mois de Juillet 2019. La solution a été maintenue sous agitation magnétique durant toute la période d'exposition à la lumière solaire.

En comparant les cinétiques de disparition en lumière naturelle et artificielle, il s'avère que l'allure des cinétiques est différente. En effet, pour les 60 premières minutes les cinétiques des disparitions du complexe dans le Suntest et sous irradiation solaire sont presque superposés contrairement pour la lampe 365 nm qui se singularisent par une cadence plus lente. Pour des temps plus long, la cinétique sous irradiation solaire est plus rapide où la disparition totale du complexe Fe^{III}-SA est obtenue après 180 min de réaction (**Figure VI-3**).

Conjointement, nous avons suivi les cinétiques de formation du Fe(II) dans les mêmes conditions expérimentales. D'après la **Figure VI-3b**, la cinétique de formation de Fe(II) sont parfaites corrélation avec les cinétiques de photolyse où la même tendance a été observé. Outre cela la quantité maximale de Fe(II) (0,3 mM) est obtenue sous l'irradiation solaire.

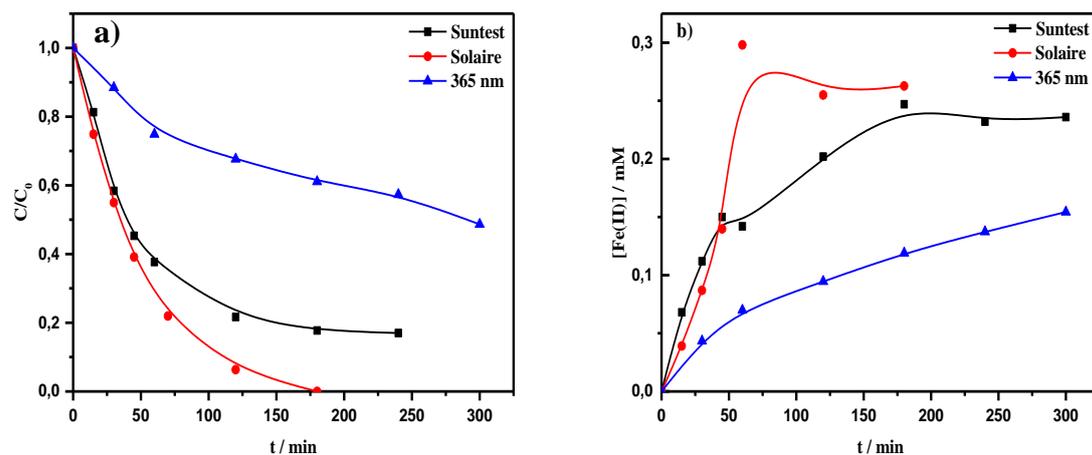


Figure VI-3: a) Cinétiques de disparition du complexe Fe^{III}-SA (0,3 mM ; pH=3,0) sous irradiation naturelle et artificielle, b) Formation de Fe(II)

VI.1.2 Photodégradation de CBZ induite par le complexe Fe^{III}-SA sous irradiation naturelle

Le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,01 mM, 0,3 mM) a été irradié dans Suntest. Les résultats obtenus sont représentés par la **Figure VI-4**, les remarques sont à faire :

- On a bien noté que la photolyse de CBZ sous irradiation Suntest à $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ est quasi nulle.
- le Suntest améliore la cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ. En effet, une dégradation de 32% de CBZ a été obtenue $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- L'effet de température a été étudié et montre que la température améliore ceci est attribué à la réaction thermique (en absence de lumière) puisque la photodégradation ne fait intervenir que des photons. Cependant, 53 % de CBZ a disparu au bout de 300 min tant que la température a égalé $42\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Même constatations pour la formation du Fe(II).

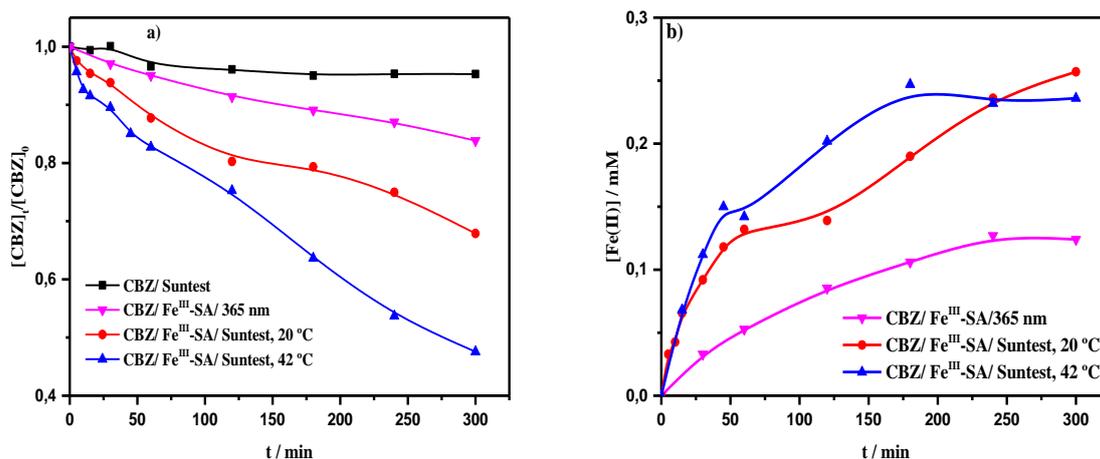


Figure VI-4: a) Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/ CBZ (0,3 mM, 0,01 mM) dans le réacteur Suntest. b) Formation de Fe(II).

Une étude comparative en milieu naturel et artificiel de la dégradation du CBZ a été réalisée. En effet, le soleil a été pris comme source naturelle d'irradiation. Cependant, un point important doit être soulevé qui concerne la température de la solution irradiée naturellement est de l'ordre de 42 °C. Les résultats consignés dans la **Figure VI-5** montrent la disparition de CBZ de l'ordre lampe UV < Solaire < Suntest. Ce résultat est expliqué dans le cas du solaire par la photolyse rapide du complexe où le Fe(III) est totalement converti en Fe(II) en moins d'une heure.

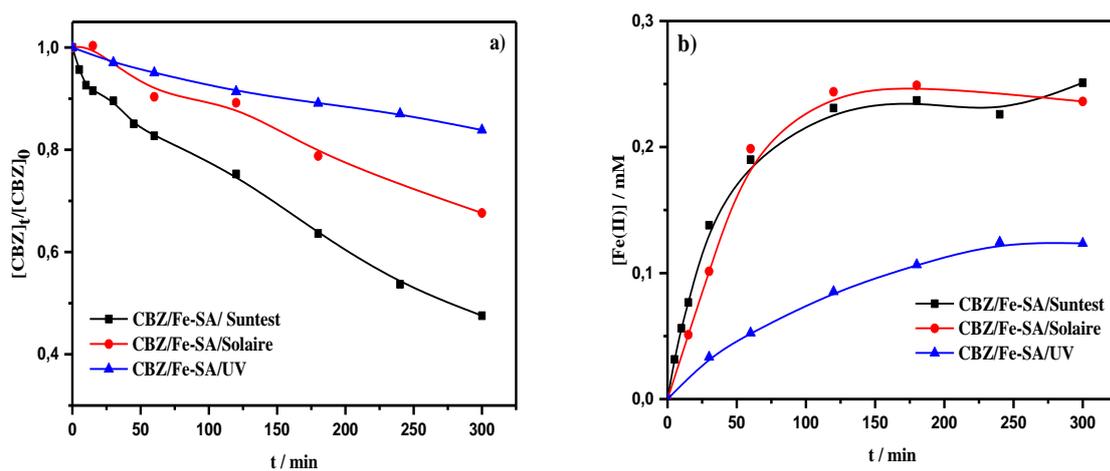


Figure VI-5: Cinétiques de dégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 mM; 0,01 mM, pH=3,2) à différentes sources d'irradiation.

Ce phénomène a été observé par N. Seraghni [1] lors de la photodégradation de m-crésol par le complexe Fe(III)-citrate en présence de lumière solaire, et elle l'a aussi expliqué par la consommation totale du complexe en moins de 20 min qui se répercute sur le taux d'abattement du substrat pour des durées prolongées d'irradiation. Ensuite elle a confirmé ceci par l'ajout d'une dose supplémentaire du complexe Fe(III)-citrate et le polluant a complètement disparu.

VI.2 Influence des ions métalliques

L'étude de l'effet de ces traces cationiques sur la dégradation de la CBZ est très intéressante pour mieux comprendre son devenir dans l'environnement aquatique. La présence d'ions bivalents (Cu(II), Ca(II), Mg(II)) dans l'environnement peut avoir une influence sur le processus photocatalytique [2] Nous avons réalisé une série d'expériences sur des mélanges Fe^{III}-SA /CBZ/UVA (0,3 mM, 0,01 mM, à pH naturel) et en présence de 0,02 mM de cation(II), ajouté séparément.

VI.2.1 Système simple (Fe^{III}-SA/CBZ)

Lors de l'irradiation du mélange dans les mêmes conditions expérimentales, la présence d'ions métalliques a inhibé la photodégradation de la carbamazépine à pH 3,0. Les pourcentages de disparition de CBZ après 5 heures d'irradiation est 17 ; 13,13 ; 10,3 ; 7,6 en absence et en présences des cations Ca²⁺, Mg²⁺ et Cu²⁺ respectivement. De plus la quantité de Fe (II) lors la réaction est presque égale en présence de tous les cations (**Figure VI-6**).

L'effet d'inhibition a suivi l'ordre de Cu²⁺ > Mg²⁺ > Ca²⁺ qu'il soit en termes de disparition en CBZ ou en termes de formation de Fe(II). Ainsi, l'effet d'inhibition peut être dû à la complexation compétitive de ces ions métalliques avec le SA entraînant ainsi une diminution de la photoréactivité du complexe Fe^{III}-SA. Puisque la photoréactivité des complexes de cuivre est inférieure à celle des complexes de fer [3,4].

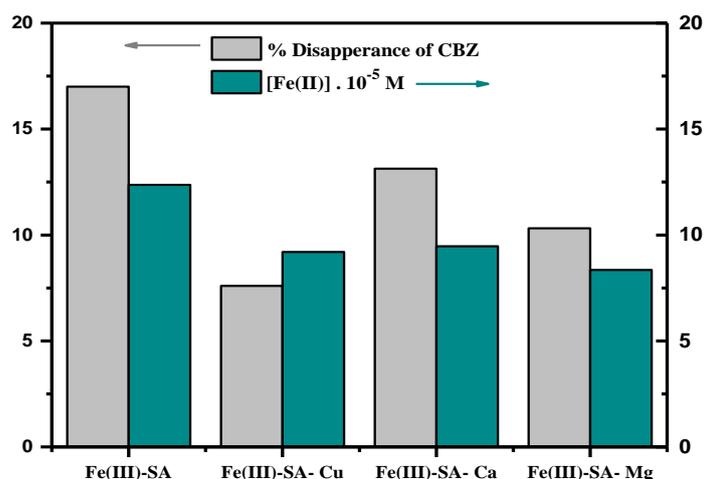


Figure VI-6: Photodégradation de CBZ dans le mélange Fe^{III}-SA/CBZ (0,3 Mm, 0,01mM, pH=3,2) avec différents ions métalliques (0,02 mM)

D'autre part, dans le cas de Ca (II), Mg (II) les constantes de complexation à l'équilibre avec l'acide salicylique sont faibles comparées à celles de Cu (II). Ceci minimise la compétition de complexation entre le ligand et les métaux Ca (II) et Mg (II) donc la photoréactivité du complexe dans ce cas est faiblement affectée (**Tableau VI-1**).

Tableau VI-1: Constantes de stabilité pour la formation de complexes métalliques avec l'acide salicylique.

Ions métalliques	Cu ²⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
Log β (ML)	10,6 [5-7]	5,77 [5]	4,7 [8, 9]

VI.2.2 Système combiné (Fe^{III}-SA /CBZ/H₂O₂)

Dans ce système la réaction est très rapide de l'ordre de quelques minutes ce qui rend l'étude difficile.

VI.2.3 Système combiné (Fe^{III}-SA /CBZ/PMS)

Nous avons réalisé une série d'expérience où des solutions contenant un mélange Fe^{III}-SA/CBZ/PMS (0,3 mM, 0,01 mM, 5 mM) en présence de 0,2 mM des cations métalliques. Nous avons choisis dans ce cas de substituer le Mg(II) et Ca(II) par le Cobalt et Manganèse puisque ces derniers activent le PMS contrairement à Mg et Ca.

Nous avons d’abord suivi le mélange à température ambiante et à l’obscurité puisque une interaction des constituants du mélange a été observé. L’ajout de cation 0,2 mM au mélange a donné une interaction différente où la **Figure VI-7** montre que le Co(II) au même titre que le Cu(II) accélère la réaction alors qu’un effet inhibiteur a été constaté pour le Mn (II). La faible cinétique obtenue pour le Mn (II) est attribué à l’oxydation de CBZ pour PMS seul. Un résultat semblable a été trouvé par **Chaoqun Tan et al (2018) [10]** où ils ont constaté une inhibition presque totale dans la dégradation de Chloramphénicol en utilisant le système Fe⁰/PMS en présence de Mn (k= 0,024 min⁻¹). Les cations Mn²⁺ réagissent les radicaux sulfate pour donner les ions sulfate contrairement les cations Co²⁺ qui donnent les radicaux SO₄^{•-} selon les équations (**Eq VI.1 à VI.3**).

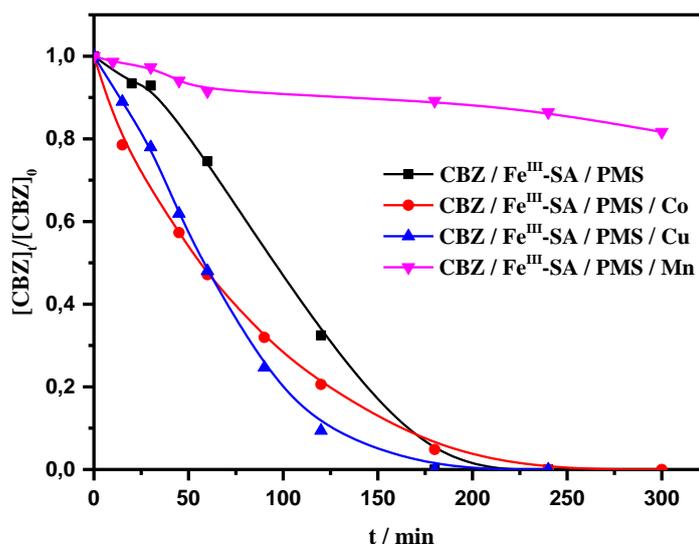
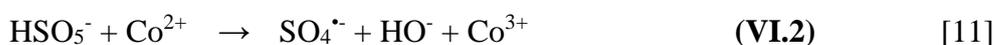
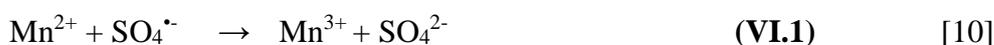


Figure VI-7: Cinétique de dégradation de CBZ par le système Fe^{III}-SA / PMS (0,3 mM ; 5 mM) en présences de différents cations métalliques à l’obscurité.

Beaucoup d’auteurs ont mentionné que le Co(II) est le meilleur candidat qui active le PMS en présence de lumière [12–14], nous nous sommes limités à cet ion dans le processus photochimique où le même mélange a été exposé à une irradiation à 365 nm (**Figure VI-8**). Les résultats obtenus confirment cette observation. En effet la réaction a été nettement accélère avec des constante de vitesse ($k_{\text{FeSA/PMS/Co}} = 0,012 \text{ min}^{-1} < k_{\text{FeSA/PMS/Co/UV}} = 0,029 \text{ min}^{-1}$).

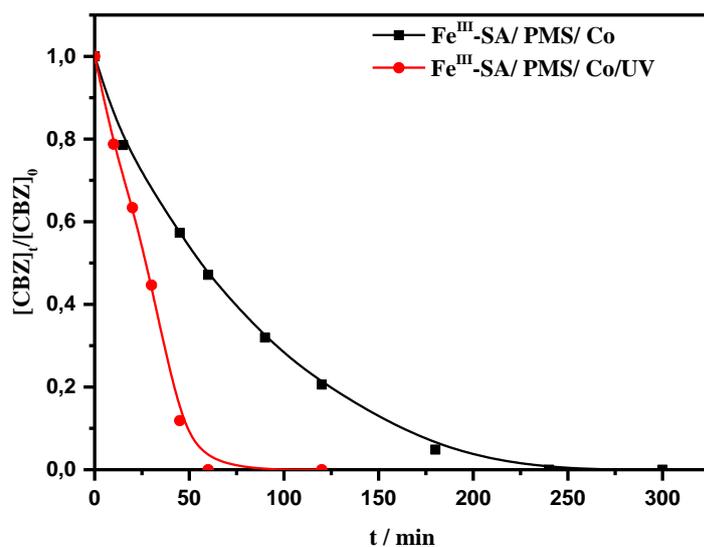


Figure VI-8: Cinétique de dégradation de CBZ dans le mélange CBZ/ Fe^{III} -SA/PMS/Co (0.01 mM, 0.3 mM, 5.0 mM, 0.02 mM) en absence et en présence de lumière

VI.3 Conclusion

Pour une approche environnementale du devenir de CBZ en solution aqueuse et en présence du complexe organique Fe^{III} -SA couplé à la lumière solaire nous avons pu faire ressortir les points suivants.

✓ Sous irradiation solaire, la CBZ pourrait être efficacement photodégradée par le système Fe^{III} -SA en solution aqueuse avec une cadence plus accentuée. Qu'il soit en photolyse ou en photocatalyse la quantité de $\text{Fe}(\text{II})$ formée est plus importante quand le soleil est utilisé comme source d'irradiation.

✓ les éléments essentiels se trouvant dans les eaux naturelles ont été examinés et révèlent que les cations métalliques ont également une interaction négative où ils inhibent la disparition de CBZ dans le système simple (Fe^{III} -SA/CBZ) sous irradiation lumineuse. l'effet d'inhibition a suivi l'ordre de $\text{Cu}^{2+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ qu'il soit en termes de disparition en CBZ ou en termes de formation de $\text{Fe}(\text{II})$.

✓ Dans le système combiné (Fe^{III} -SA/CBZ)/PMS, l'ajout des ions métalliques (Cu^{2+} , Co^{2+}) accélère la réaction par contre l'ajout de Mn^{2+} inhibe le déroulement de la réaction.

✓ En présence de lumière, l'ajout d'ion métallique Co^{2+} au système Fe^{III} -SA/CBZ/PMS améliore la dégradation de CBZ tandis que une disparition totale de CBZ après une heure d'irradiation dans le système Fe^{III} -SA/CBZ/PMS/UV.

VI.4 Références

- [1] N. Seraghni, « Contribution des complexes organiques de Fe (III) dans la photodegradation de polluants organiques en solution aqueuse en lumière naturelle et simulée », 2016.
- [2] B.A. Dekkiche et N. Debbache, « Réactivité des complexes organiques de fer(III) vis-à-vis de produits pharmaceutiques en solution aqueuse en présence de lumière naturelle et simulé », PhD Thesis, جامعة الإخوة منتوري, قسنطينة, 2020.
- [3] N. Seraghni, I. Ghoul, I. Lemmize, A. Reguig, N. Debbache, et T. Sehili, « Use of oxalic acid as inducer in photocatalytic oxidation of cresol red in aqueous solution under natural and artificial light », Environ. Technol., vol. 39, no 22, p. 2908-2915, 2018.
- [4] Y. Chen, Z. Liu, Z. Wang, M. Xue, X. Zhu, et T. Tao, « Photodegradation of propranolol by Fe (III)-citrate complexes: kinetics, mechanism and effect of environmental media », J. Hazard. Mater., vol. 194, p. 202-208, 2011.
- [5] P. F. Brun et K. H. Schröder, « Complexation with salicylic acid copper (II) and calcium complexes », J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem., vol. 66, no 1, p. 9-20, 1975.
- [6] D. D. Perrin, « Stability of metal complexes with salicylic acid and related substances », Nature, vol. 182, no 4637, p. 741-742, 1958.
- [7] Y. Murakami et M. Takagi, « Stability Order in Metal Chelate Compounds. II. 5-(p-Sulfophenylazo)-salicylate Complexes », Bull. Chem. Soc. Jpn., vol. 37, no 2, p. 268-272, 1964.
- [8] S. V. Lamaka, D. Höche, R. P. Petrauskas, C. Blawert, et M. L. Zheludkevich, « A new concept for corrosion inhibition of magnesium: Suppression of iron re-deposition », Electrochem. Commun., vol. 62, p. 5-8, 2016.
- [9] A. D. John, « Lange's handbook of chemistry », 1999.
- [10] C. Tan, Y. Dong, D. Fu, N. Gao, J. Ma, et X. Liu, « Chloramphenicol removal by zero valent iron activated peroxymonosulfate system: kinetics and mechanism of radical generation », Chem. Eng. J., vol. 334, p. 1006-1015, 2018.
- [11] H. Li, C. Shan, W. Li, et B. Pan, « Peroxymonosulfate activation by iron (III)-tetraamidomacrocyclic ligand for degradation of organic pollutants via high-valent iron-oxo complex », Water Res., vol. 147, p. 233-241, 2018.
- [12] G. P. Anipsitakis et D. D. Dionysiou, « Radical generation by the interaction of transition metals with common oxidants », Environ. Sci. Technol., vol. 38, no 13, p. 3705-3712, 2004.
- [13] Y. Zhang, J. Liu, A. Moores, et S. Ghoshal, « Transformation of 6: 2 fluorotelomer sulfonate by cobalt (II)-activated peroxymonosulfate », Environ. Sci. Technol., vol. 54, no 7, p. 4631-4640, 2020.
- [14] F. Ghanbari et M. Moradi, « Application of peroxymonosulfate and its activation methods for degradation of environmental organic pollutants », Chem. Eng. J., vol. 310, p. 41-62, 2017.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons étudié le comportement des acides carboxyliques (AC) et leur complexes organiques correspondants sous l'effet de la lumière artificielle par le biais des lampes et naturelle en utilisant le soleil comme source d'irradiation. Leurs utilisations dans les procédés d'oxydation avancée pour photoinduire dégradation d'un polluant organique (CBZ) en solution aqueuse ont été encourageantes.

Les acides organiques confirment leur viabilité à produire du peroxyde d'hydrogène lorsqu'ils sont exposés à une irradiation à 365 nm. Ce processus était en grande partie lié à la structure des acides organiques où l'acide oxalique utilisé dans cette étude était le plus efficace. Lors de la photolyse des acides carboxyliques, H_2O_2 est généré par la réaction de $O_2^{\cdot-}$ et HO_2^{\cdot} , et sa quantification était un élément important pour comprendre mécanisme d'action de ces espèces. Ce processus semble dépendre fortement de divers facteurs, y compris la valeur initiale du pH, la source lumineuse d'irradiation et la concentration de l'acide. La dégradation de la CBZ photoinduite par ces acides lors de l'irradiation du mélange CBZ-AC à 365nm a montré des différences comportementales des acides utilisés où la réaction en présence d'acide oxalique (OX) est fortement améliorée par rapport aux autres acides. La meilleure formation de H_2O_2 et HO^{\cdot} est en parfait corrélation avec ce fait.

La photolyse de complexe organique de Fe(III)-Salicylate a été étudiée en présence de lumière naturelle et simulée. Ce type de complexe peut se former dans le milieu naturel en raison de la présence de tels acides et du fer en milieu aquatique. Ces complexes peuvent donc influencer le devenir des polluants dans l'environnement.

Dans nos conditions expérimentales, nous avons démontré que Fe(III) était complexé par l'acide salicylique (avec un rapport 1:1 et une constante de stabilité élevée ($\log \beta = 15,5$)). Certaines études dans la littérature ont proposé une stoechiométrie de 1:1. La stabilité de ce complexe Fe^{III} -SA dans les solutions aqueuses à l'obscurité et à température ambiante (pH = 3,0, concentration du complexe 0,3 mmol.L⁻¹) a été établie.

Lors de l'irradiation à 365 nm, ce complexe subit une photolyse conduisant à la formation de HO^{\cdot} . Ces radicaux sont bien connus pour être très réactifs pouvant oxyder les polluants organiques.

Plusieurs paramètres ont été optimisés où le pH est évalué entre 2 et 4, la concentration de 0,2 à 0,4 mM, le ratio estimé à 1:1. En revanche, la source d'irradiation a une influence au même titre que la nature du réacteur.

L'utilisation de ce complexe comme photocatalyseur dans la dégradation de PP nécessite son introduction avec une concentration proche de celle trouvée dans l'environnement. En effet, lors de la mise en mélange des différents constituants CBZ-Fe^{III}SA, une étude en absence de la lumière a été réalisée pour déterminer la présence d'éventuelles interactions thermiques. En effet aucune interaction n'a été observée lors du vieillissement de la solution contenant ces mélanges.

Le Fe(II) photogénéré au cours du processus photocatalytique a également été suivi et montre une cinétique de formation en parfait accord avec la cinétique de disparition du substrat. L'effet inhibiteur observé lors de l'ajout de *tert*-butanol confirme l'implication des radicaux hydroxyle. La réaction photochimique est influencée par plusieurs paramètres en particulier le pH puisqu'il régit la spéciation du complexe, le taux de dégradation de la carbamazépine était considérablement réduit avec l'augmentation du pH de 2,0 à 4,0. L'optimisation des principaux paramètres de réaction (tels que le pH, la concentration du substrat, le rapport molaire du complexe, la nature du réacteur) a été réalisée sur la dégradation de la CBZ.

Le suivi du COT montre que la durée de vie des intermédiaires réactionnels est beaucoup plus importante que le produit de départ. Huit sous-produits de phototransformation de CBZ ont été identifiés par HPLC-MS et le mécanisme de réaction correspondant est proposé.

Dans le but d'améliorer les cinétiques de réactions du système complexe/CBZ, nous avons introduit du H₂O₂ et PMS. En absence de lumière les deux systèmes complexe/CBZ/H₂O₂ et complexe/CBZ/PMS ont montré une interaction très importante provoquant la disparition du substrat. En effet, une disparition totale du substrat en présence de H₂O₂ au bout 10 min de la réaction à l'obscurité contrairement en présence de PMS la réaction prend 180 min pour une disparition totale du CBZ. L'étude photochimique du système complexe/CBZ/H₂O₂ et complexe/CBZ/PMS a montré une amélioration du processus photocatalytique par une formation supplémentaire de HO• générés par la conjugaison de la réaction de Fenton et photo-Fenton modifié. Cette amélioration s'accroît avec l'augmentation de la dose de H₂O₂ et PMS.

Pour une approche environnementale du sort de CBZ quand il subit l'action simultanée de complexe organique et de la lumière, nous avons étudié l'effet des ions métalliques sur la cinétique de dégradation de CBZ.

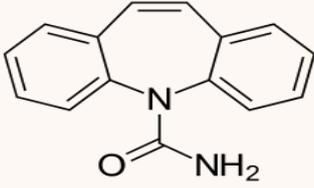
Sous irradiation solaire, la CBZ pourrait être efficacement photodégradée par le système Fe^{III}-SA en raison de la formation du radical hydroxyle hautement oxydant.

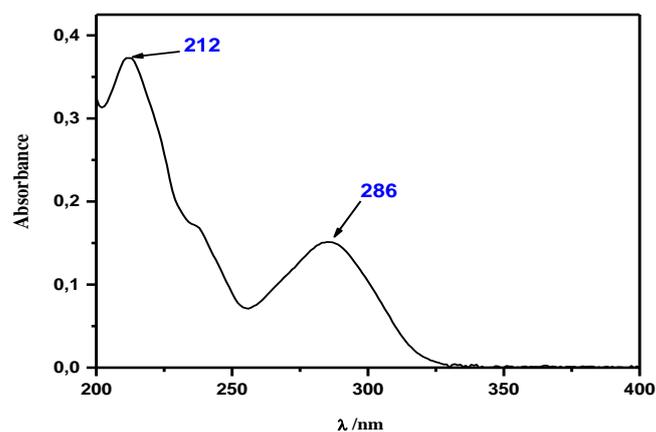
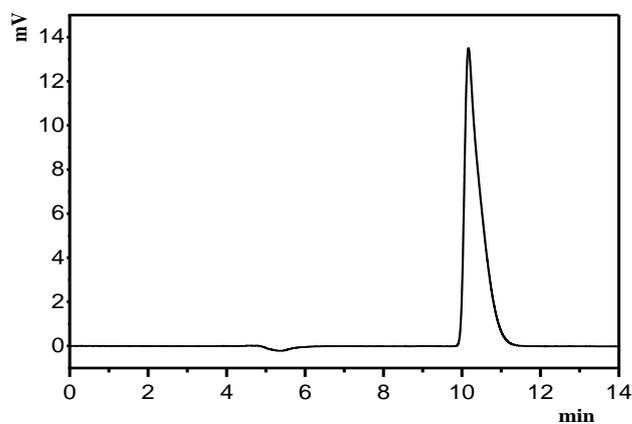
La conclusion principale de cette thèse est que les complexes organiques de Fe(III) représentent une classe d'espèces pouvant jouer un rôle très important dans l'environnement pour la transformation et le devenir de la matière organique dans les milieux aquatiques.

ANNEXE

ANNEXE

Tableau A1. Principales propriétés physico-chimiques des produits pharmaceutiques étudiés

Structure	
Formule brute	$C_{15}H_{12}N_2O$
Masse molaire	236,2686 g/mol
Solubilité	17.7 mg/l [1]
pKa	2,3 [2] et 13,9 [3]

**Figure A1.** Spectre UV-Visible d'une solution du CBZ (0,01 mM, $pH_{libre} = 6,2$)**Figure A2.** Chromatogramme du CBZ (0,01mM, $pH=6,2$) Conditions d'éluion H_2O / ACN (60/40), $\lambda_{détection} = 286$ nm.

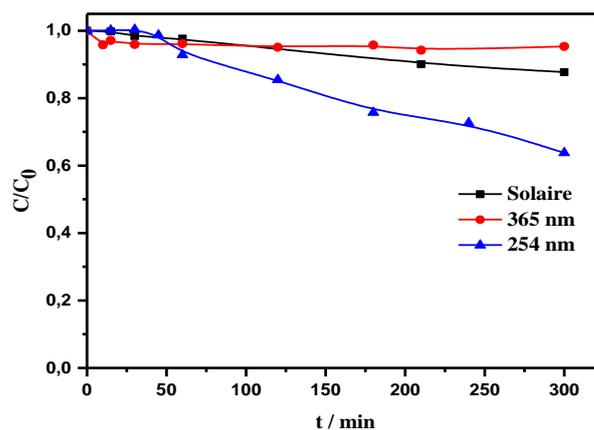


Figure A3. Cinétique de disparition du CBZ par photolyse directe sous différentes sources d'irradiation

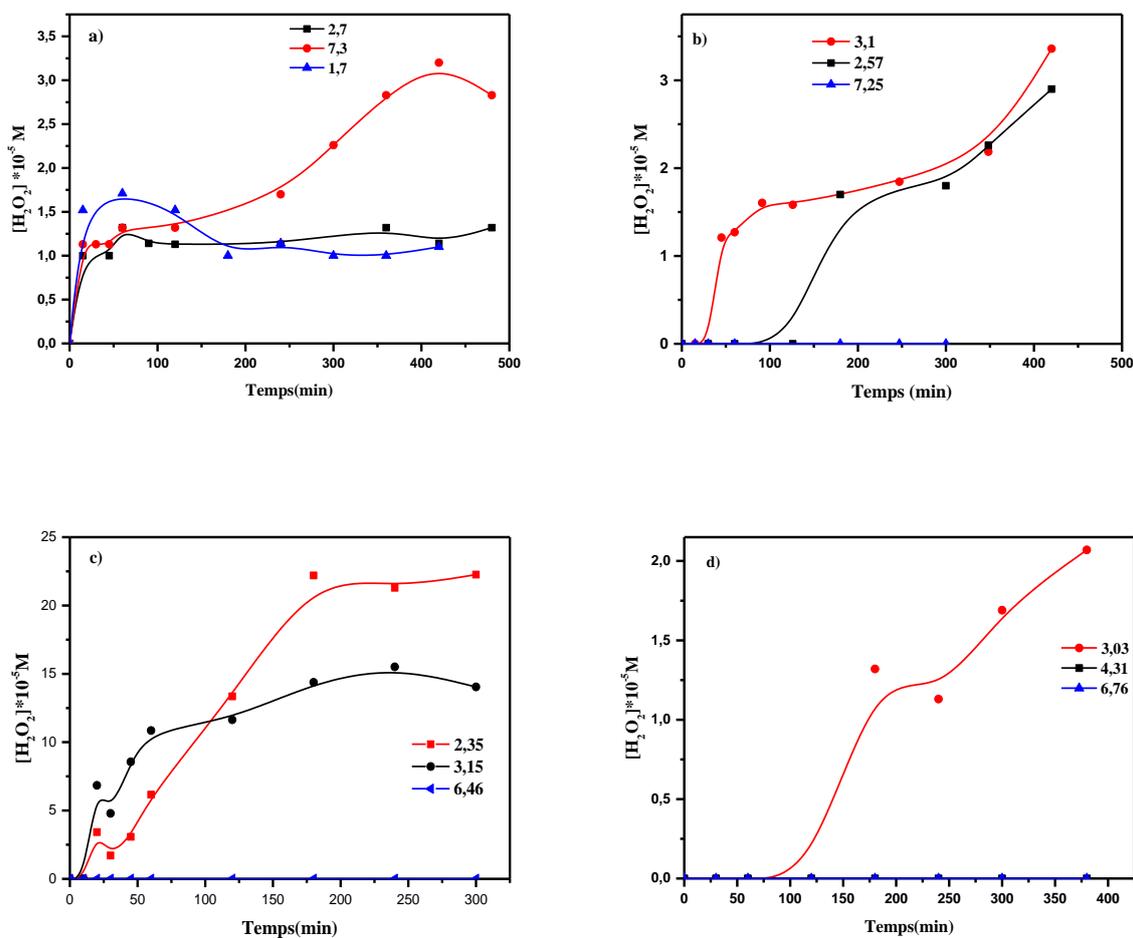


Figure A4. Formation de H_2O_2 lors la photolyse des acides en fonction du pH lors l'irradiation à 365 nm, **a)** SA, **b)** BE, **c)** OX, **d)** MA, $[Acide] = 5 mM$.

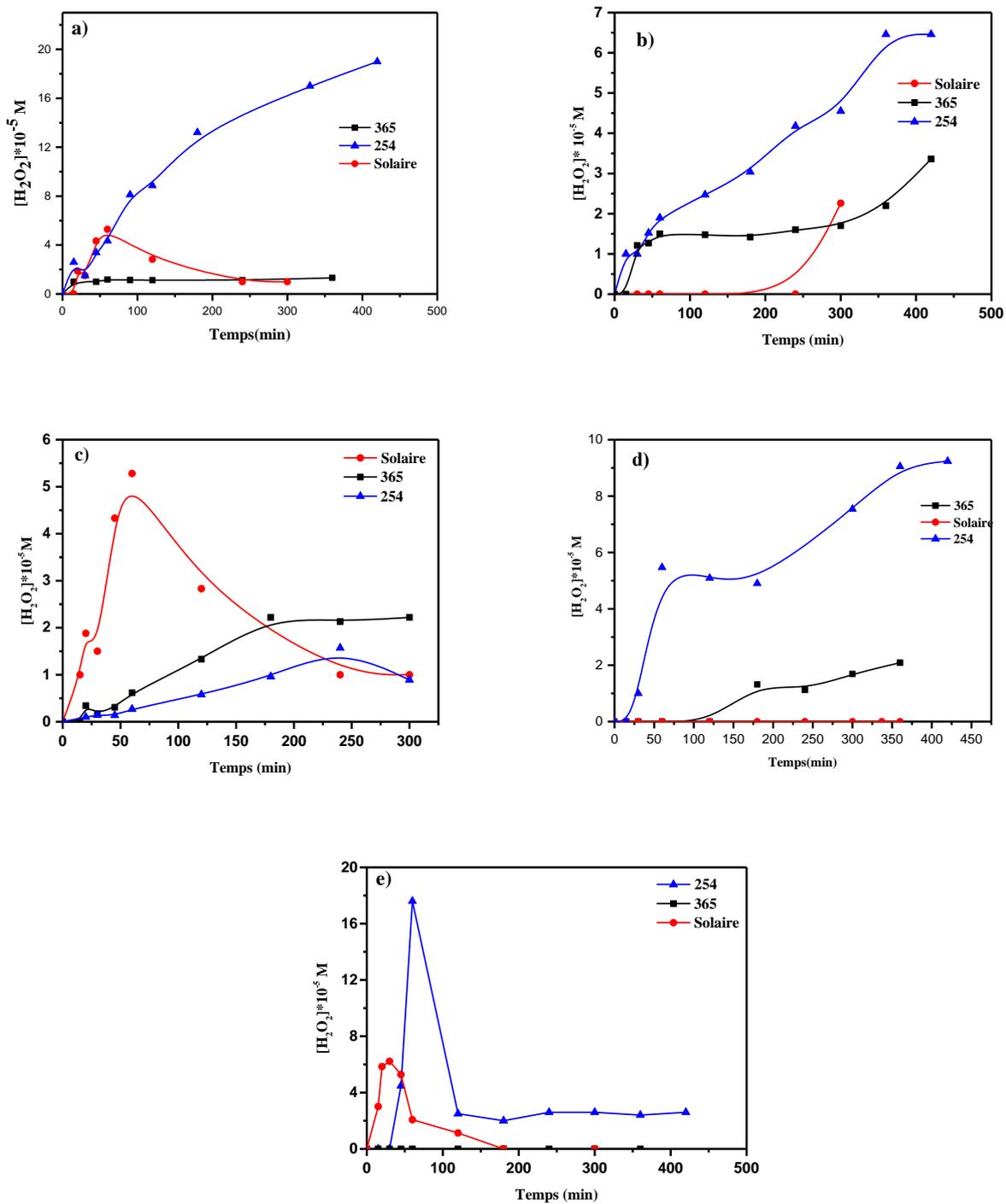
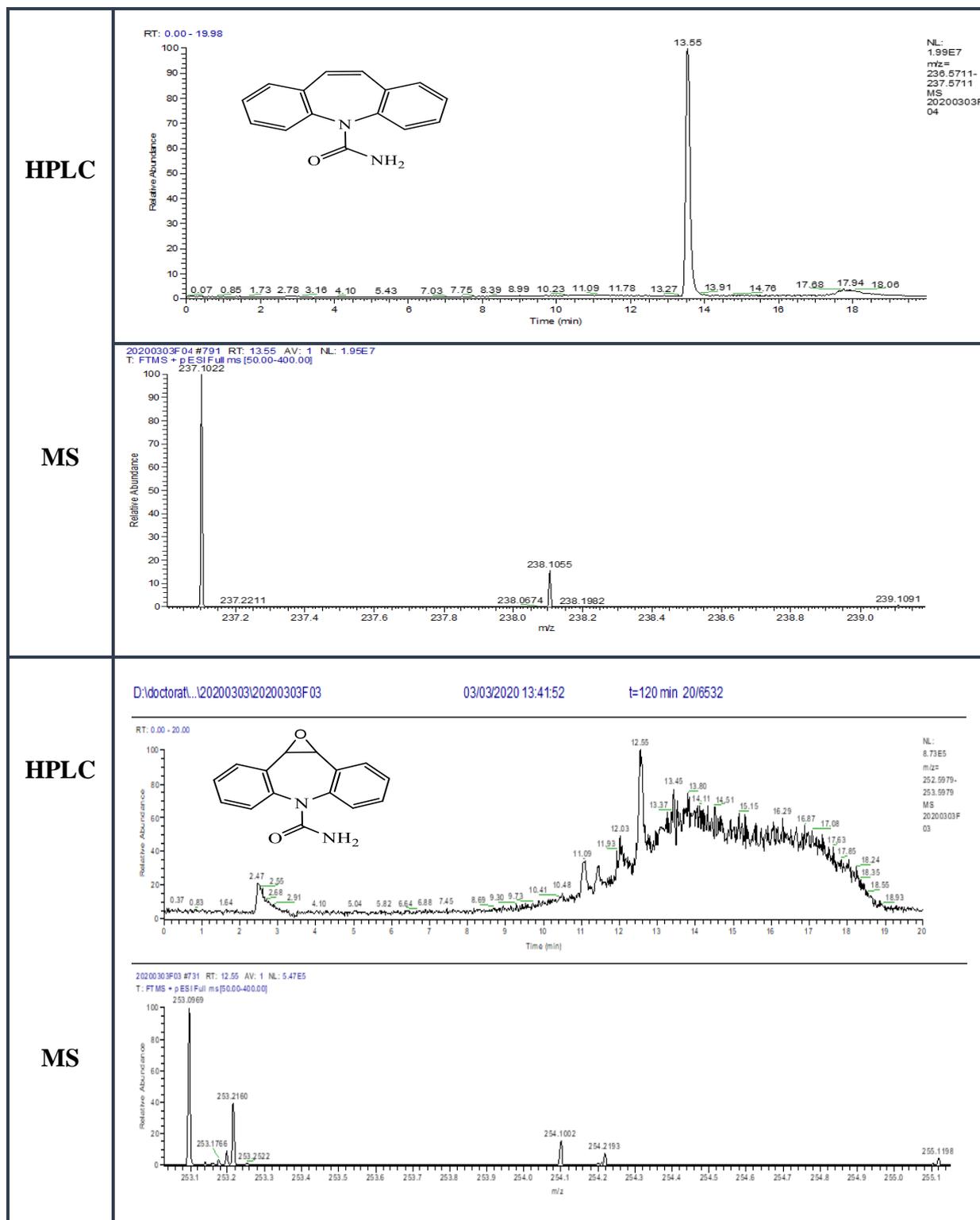
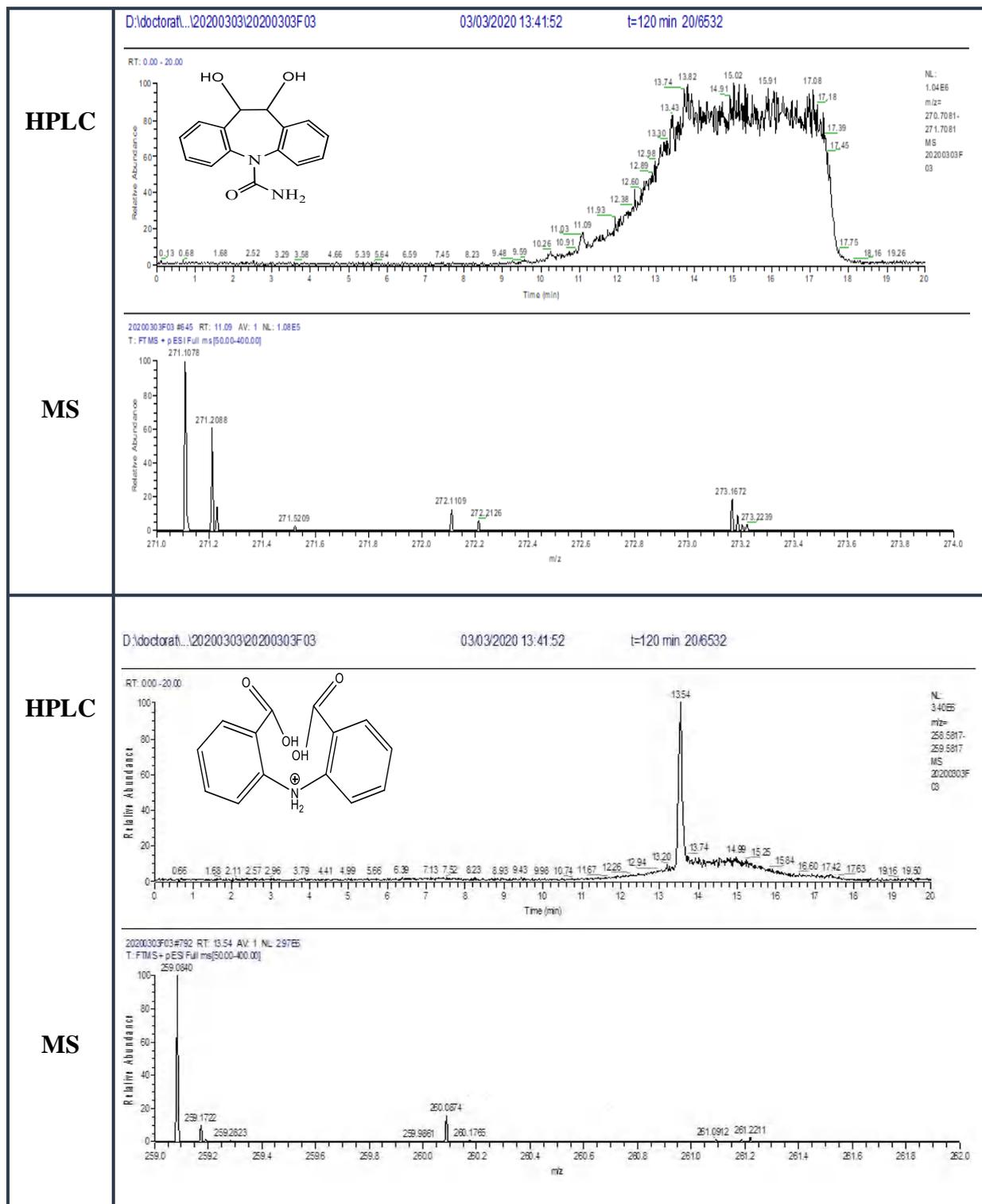
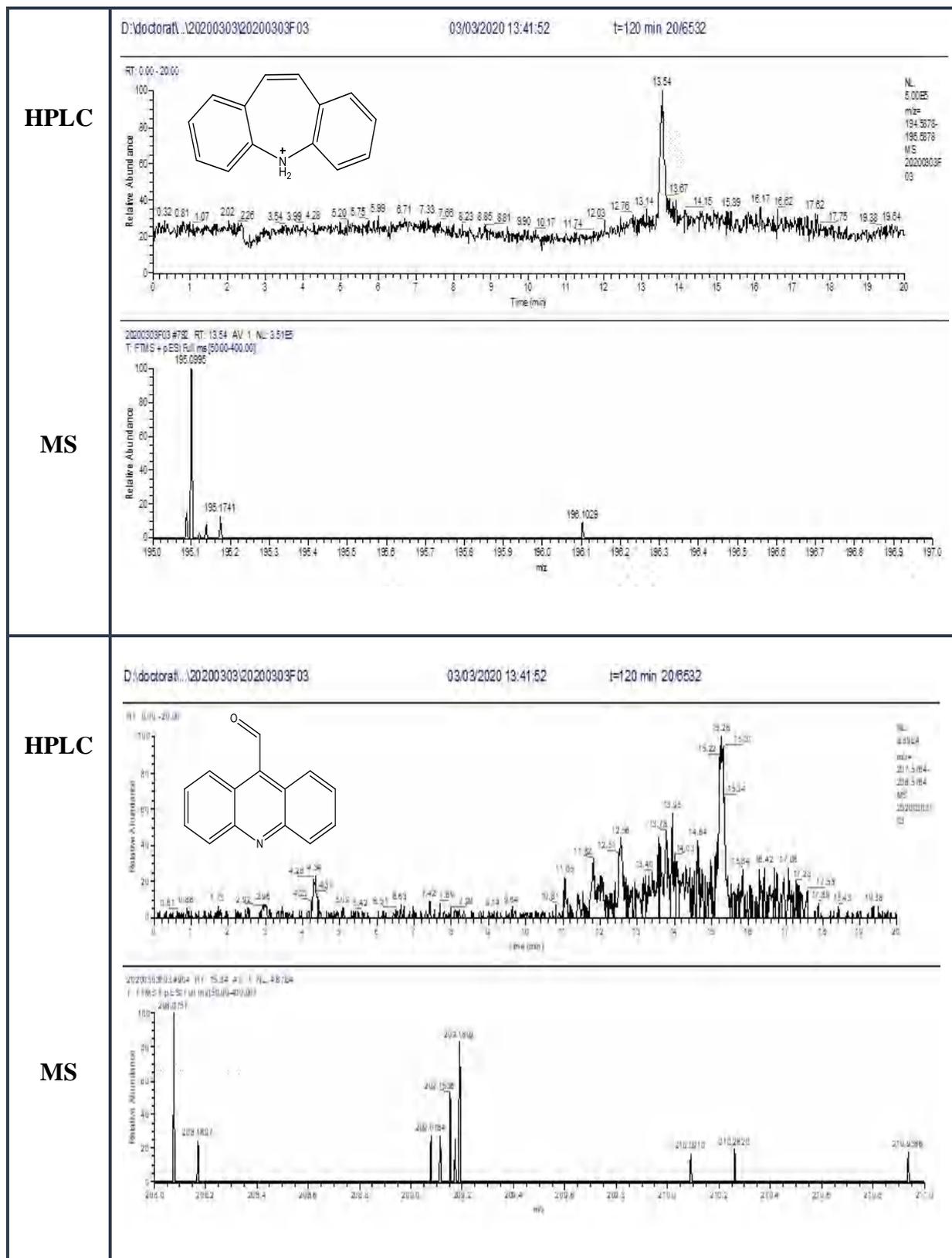


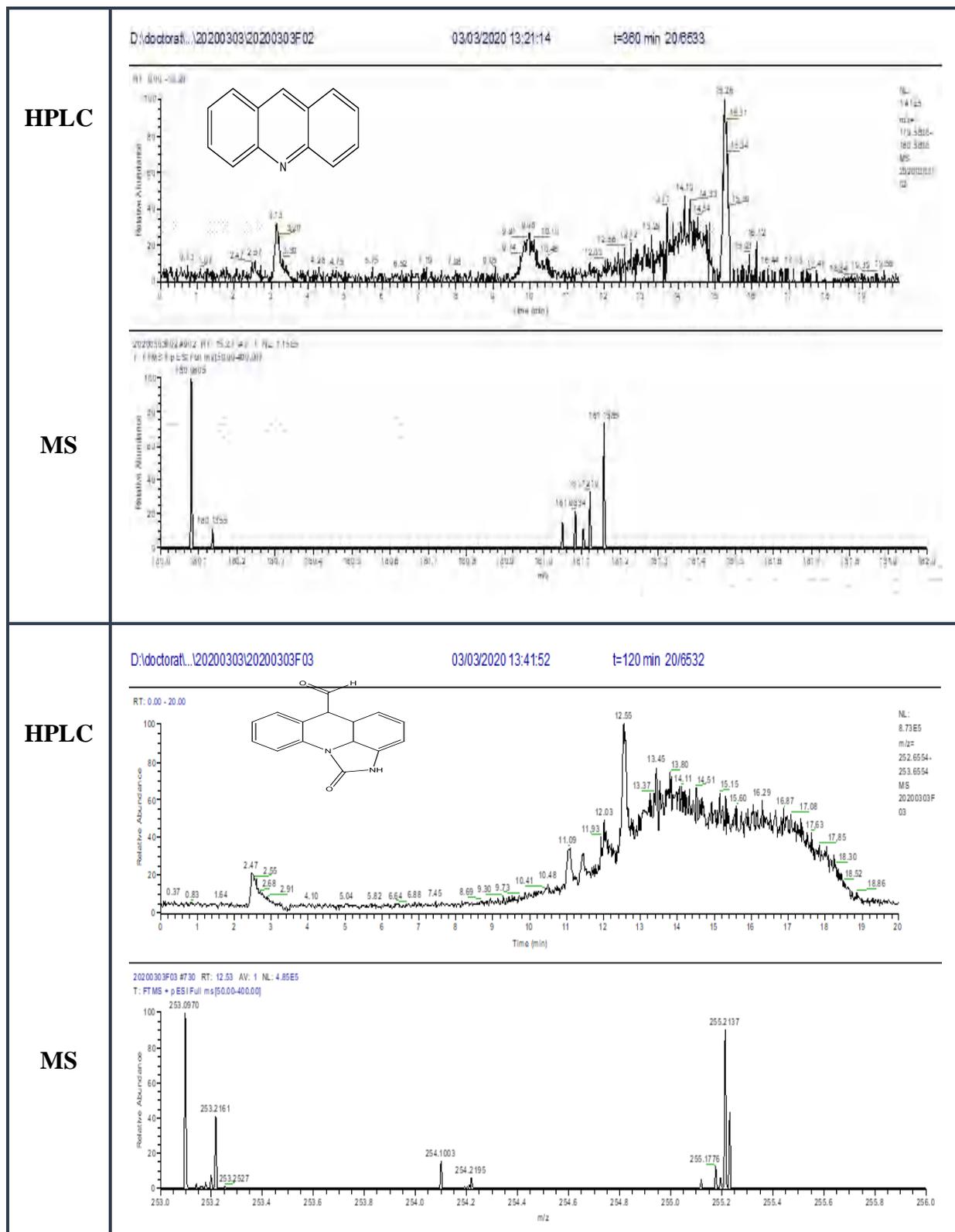
Figure A5. Formation de H_2O_2 lors la photolyse des acides sous différentes sources d'irradiation, **a)** SA, **b)** BE, **c)** OX, **d)** MA, **e)** IDA, [Acide] = 5 mM.

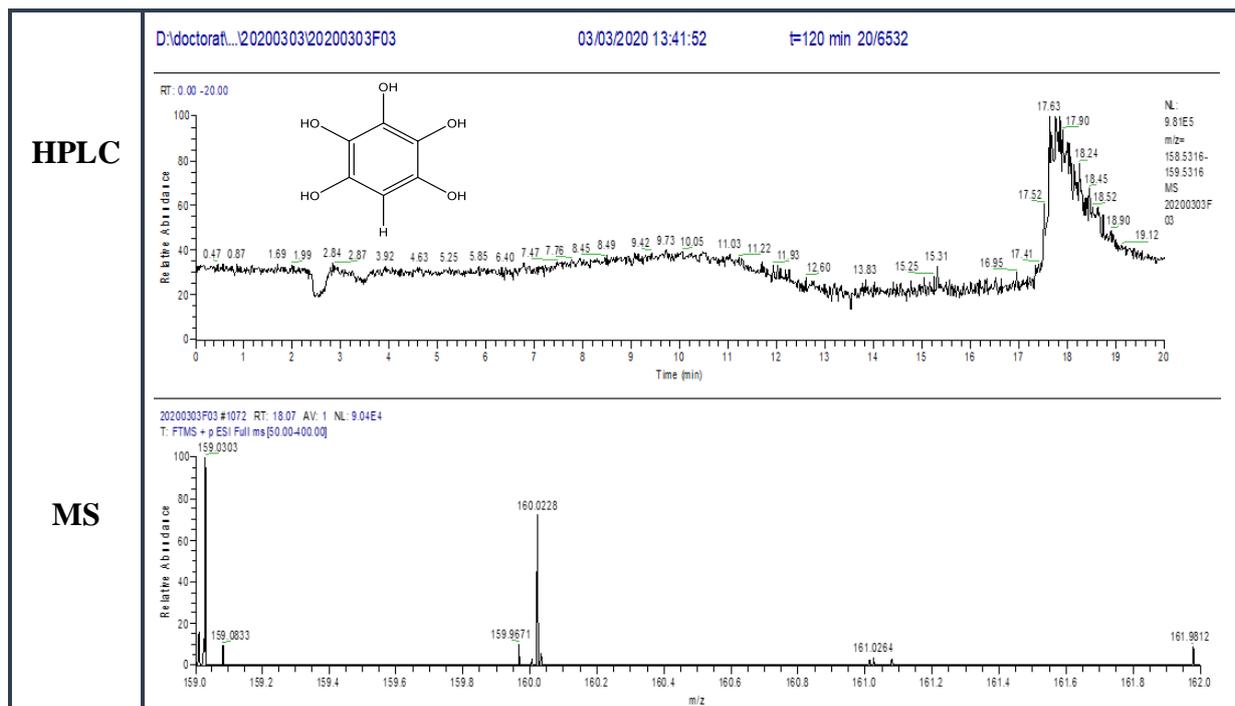
Tableau A2. Chromatogrammes HPLC et MS de la carbamazépine (CBZ) et des huit sous-produits identifiés dans la photodégradation de la CBZ en présence du complexe Fe^{III}-SA sous irradiation à 365 nm (R2).











Production scientifique

▪ Publications

- 1- **Asma Boudib**, Nadra Debbache, Nassira Seraghni, A.Besma Dekkiche, Tahar Sehili. " Interaction carboxylic acids-light in an aqueous medium and their implication in the elimination of carbamazepine" . Desalination and Water Treatment. 243(2021), 221-230. DOI: <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27856>.

▪ Communications

- 1- **Asma Boudib**, Nassira Seraghni, Nadra Debbache, Tahar Sehili. Photolysis of Carboxylic Acids under Natural and Artificial Irradiation. The Egyptian Fourth International Conference in Chemistry (The 24th Egyptian Chemical Conference) "Innovation in Chemistry and Future life" 11-14th December 2018 - Marsa Alam - Eghypt.
- 2- **Asma Boudib**, Nadra Debbache, A. Besma Dekkiche, Nassira Seraghni, Tahar Sehili. Photochemistry of Fe(III) complex with Salicylic acid in aqueous solutions under natural and artificial light. International Conference on Waste Treatment and Valorization (ICWTV2019). 26-27th November 2019- Constantine –Algeria.
- 3- **Asma Boudib**, Nadra Debbache, Tahar Sehili, M. Isabel Fernández, Moisés Canle. Evidence Removal of Pharmaceuticals using an Iron (III) - Salicylqte / UV Complex in aqueous solution. ESOR 2021 Amsterdam online, the 18th European Symposium on Organic Reactivity, 21-23 September 2021.

Interaction carboxylic acids – light in an aqueous medium and their implication in the elimination of carbamazepine

A. Boudib^{*}, N. Debbache^{*}, N. Seraghni, B.A. Dekkiche, T. Setliti

Laboratoire des Sciences et Technologies de l'Environnement (LSTE), Faculté de Chimie, Université des Frères Mentouri, Constantine 1, Algérie; e-mail: boudib.annamouni@univ-constantine1.dz (A. Boudib), nadradebbache@yahoo.fr (N. Debbache), massila.seraghni@univ-constantine1.dz (N. Seraghni), mufel.dekkich@univ-constantine1.dz (B.A. Dekkiche), tselitit@yahoo.fr (T. Setliti)

Received 11 June 2021; Accepted 7 October 2021

ABSTRACT

In the present study, we have investigated the photolysis of aliphatic and aromatic carboxylic organic acids (malic, oxalic, itacondiacetic, salicylic and benzoic) under both blacklight lamps and solar light. The ability of these acids to produce hydroxyl radicals under UVA radiation was also examined. Several experiments have been conducted to establish a relationship between the nature of the organic acid and the efficiency of the production of these radicals by the Fenton reaction. The results of this study suggest that the generation of hydrogen peroxide was influenced by the irradiation wavelength, the initial concentration of the carboxylic acid, the pH and the nature of the acid. Carbamazepine (CBZ) degradation induced by organic acids/UV system in aqueous solution was tested and confirmed that photocatalytic efficiency is optimal when oxalic acid is used. CBZ mineralization was followed by total organic carbon (TOC) analyzer, the mineralization efficiency reaches 80% of TOC removal after 14 h of irradiation (CBZ/oxalate/UVA system). Upon solar irradiation, a complete CBZ disappearance takes place after 1 h in system oxalic acid/CBZ.

Keywords: Carbamazepine; Carboxylic acids; Fe(III)-salicylic complex; Hydrogen peroxide; Hydroxyl radicals

1. Introduction

Carboxylic acids have received considerable attention as one of the organic compounds generally present in dissolved form in the natural environment [1,2]. They are also considered as the most dominant classes of organic compounds found in the atmosphere in a variety of phases. Carboxylic acids are found in relatively high amounts in all of the environmental compartments (atmosphere, aquatic media and soil) [3,4]. Measurements of carboxylic acid concentrations in cloud waters have been performed in several studies [5–7]. They represent up to 10% of the dissolved organic carbon in clouds [7,8], and can significantly contribute to the acidity of atmospheric precipitations [6].

Water-soluble dicarboxylic acids may also be produced from photochemical and aqueous phase oxidation

of biogenic unsaturated fatty acids and volatile organic compounds such as isoprene emitted from the ocean surface [9,10]. These compounds are usually classified into two types of carboxylic acids: aromatic acids (A-Ar) and aliphatic acids (A-Alt). A-Alt is also divided into different classes: monoacids, diacids, polycarboxylic, and amino-polycarboxylic. They are also highly relevant pollutants because of their toxicity and low biodegradability [11].

Organic acids ($R-CO_2H$) represent a class of compounds abundant in natural waters able to form complexes with a variety of transition metals (including Fe(III)) [12,13]. Oxalic and glyoxylic acid appears to have a free tropospheric air chemical source. The hydroxyl radical (HO^\bullet) is considered the main oxidative species present in the atmospheric aqueous phase. As a function of photochemical conditions, cloud chemistry models between 10^{14} and 10^{17} M evaluate

^{*} Corresponding authors.

Résumé

La photochimie des acides organiques sous leur forme libre ou lié par des métaux de transition a attiré une attention considérable des environmentalistes, en raison de la production de radicaux hydroxyles capables de dégrader les polluants organiques.

Dans ce travail de recherche, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, à l'étude de la photolyse des acides organiques carboxyliques aliphatiques et aromatiques (Malique (MA), Oxalique (OX), Iminodiacétique (IDA), Salicylique (SA), Benzoïque (BE)) sous irradiation artificielle et naturelle. Les résultats montrent que ces acides sont capables de produire des radicaux hydroxyle sous l'effet du rayonnement qu'il soit naturel ou simulé. Cependant la nature de l'acide influe considérablement sur le cours du processus photochimique. Par ailleurs, la quantification de ces radicaux montre que la quantité formée au cours du processus photochimique dépend de l'acide organique utilisé. La dégradation de la carbamazépine (CBZ) induite par un système acide organique/UV en solution aqueuse a été testée et confirme que l'efficacité photocatalytique est optimale avec l'acide oxalique.

Dans un second temps, la photolyse de complexes organiques à base de Fe(III) (Fe^{III} -salicylate) sous irradiation artificielle et naturelle montre également la formation de radicaux hydroxyles par séparation de charge ligand-Métal au niveau du complexe organique. Le Fe(III) est alors réduit en Fe(II). La dégradation de la CBZ photoinduite par le complexe Fe^{III} -SA a été mise en évidence sous irradiation à 365 nm dans le mélange Fe^{III} -SA /CBZ/UVA. Le processus photochimique dépendait de la valeur du pH, de la concentration initiale de CBZ, du rapport molaire du complexe, de la nature du réacteur. La minéralisation suivie par le COT (carbone organique total) nécessite plus de temps que la disparition du CBZ. Les photoproduits de la carbamazépine ont été identifiés par HPLC-MS et la voie de dégradation a été proposée.

Pour activer le processus photocatalytique, l'ajout de H_2O_2 , PMS dans le mélange CBZ/ Fe^{III} -SA/UVA améliore nettement la vitesse de disparition du substrat.

Pour se rapprocher des conditions environnementales, le mélange CBZ/ Fe^{III} -SA a été exposé à la lumière solaire et la dégradation de la CBZ a été mise en évidence avec une cadence plus prononcée. L'effet des traces cationiques sur le cours du processus photocatalytique a donné des résultats très intéressants dans la compréhension des interactions dans l'environnement aquatique.

Mots clés : Carbamazépine, Fe^{III} -SA, Radicaux Hydroxyle HO^\bullet , acides carboxyliques. Photolyse.

Abstract

The photochemistry of organic acids in their free form or bound by transition metals has received considerable attention from environmentalists, due to the production of hydroxyl radicals able to degrade organic pollutants.

In this research work, we were interested, in a first part, the study of the photolysis of aliphatic and aromatic organic carboxylic acids (Malic (MA), Oxalic (OX), Iminodiacetic (IDA), Salicylic (SA), Benzoic (BE)) under artificial and natural irradiation. The results show that these acids are able to produce hydroxyl radicals under the effect of radiation, whether natural or simulated. However, the nature of the acid considerably influences the course of the photochemical process. Moreover, the quantification of these radicals shows that the quantity formed during the photochemical process depends on the organic acid used. The degradation of carbamazepine (CBZ) induced by an organic acid/UV system in aqueous solution has been tested and confirms that the photocatalytic efficiency is optimal with oxalic acid.

In a second step, photolysis of Fe(III)-organic complexes (Fe^{III}-salicylate) under artificial and natural irradiation also shows the formation of hydroxyl radicals by ligand-metal charge separation at the organic complex. Fe(III) is then reduced to Fe(II). The photoinduced degradation of CBZ by the Fe^{III}-SA complex was demonstrated under irradiation at 365 nm in the Fe^{III}-SA/CBZ/UVA mixture. The photochemical process depended on the pH value, the initial concentration of CBZ, the molar ratio of the complex, the nature of the reactor. The mineralization followed by TOC (total organic carbon) requires more time than the disappearance of CBZ. Carbamazepine photoproducts have been identified by HPLC-MS and the degradation mechanism has been proposed.

To activate the photocatalytic process, the addition of hydrogen peroxide or PMS in the CBZ/ Fe^{III}-SA/UVA mixture significantly improves the rate of substrate disappearance. To approximate the environmental conditions, the CBZ/Fe^{III}-SA mixture was exposed to sunlight and the degradation of CBZ was demonstrated with a more pronounced rate. The effect of cationic traces on the course of the photocatalytic process has given very interesting results in understanding the interactions in the aquatic environment.

Key words: Carbamazepine, Fe^{III}-SA, Hydroxyl radical HO[•], Carboxylic acids, Photolysis.

ملخص

حظيت الكيمياء الضوئية للأحماض العضوية في شكلها الحر أو المرتبطة بالمعادن الانتقالية اهتمامًا كبيرًا من علماء البيئة، بسبب إنتاج جذور الهيدروكسيل القادرة على تدهور الملوثات العضوية.

في هذا العمل البحثي، كنا مهتمين في البداية بدراسة التحلل الضوئي للأحماض الكربوكسيلية العضوية الأليفاتية والعطرية (ماليك (MA)، أكساليك (OX)، أمينوديستيك (IDA)، ساليسيليك (SA)، البنزويك (BE))، تحت أشعة الشمس و أشعة مشابهة لها. وأظهرت النتائج أن هذه الأحماض قادرة على إنتاج جذور الهيدروكسيل تحت تأثير الإشعاع مهما كان نوعه. ومع ذلك، فإن طبيعة الحمض لها تأثير كبير على مسار العملية الكيميائية الضوئية. علاوة على ذلك، يوضح التقدير الكمي لهذه الجذور أن الكمية المتكونة أثناء العملية الكيميائية الضوئية تعتمد على الحمض العضوي المستخدم. تم اختبار تحلل الكاربامازيبين (CBZ) الناتج عن نظام الأحماض العضوية / الأشعة فوق البنفسجية في محلول مائي ويؤكد أن كفاءة التحفيز الضوئي هي الأمثل مع حمض الأكساليك (OX).

في الخطوة الثانية، يُظهر التحلل الضوئي للمركبات العضوية القائمة على الحديد الثلاثي (Fe^{III} -salicylate) تحت إشعاع الضوئي يؤدي إلى تشكل جذور الهيدروكسيل عن طريق فصل شحنة ligand-Metal على مستوى المركب العضوي. ثم يتم تحويل الحديد الثلاثي (Fe^{III}) إلى الحديد الثنائي (Fe^{II}).

تم توضيح تحلل CBZ الناتج عن مركب Fe^{III} -SA تحت الإشعاع عند 365 نانومتر في خليط Fe^{III} -SA / CBZ / UVA. تعتمد العملية الكيميائية الضوئية على قيمة الأس الهيدروجيني، والتركيز الأولي لـ CBZ، والنسبة المولية للمجمع، وطبيعة المفاعل. يتطلب التمدن الذي يتبعه TOC (إجمالي الكربون العضوي) وقتًا أطول من اختفاء CBZ. تم تحديد المنتجات الضوئية كاربامازيبين بواسطة HPLC-MS وتم اقتراح مسار التحلل.

لتنشيط عملية التحفيز الضوئي، تؤدي إضافة H_2O_2 ، PMS في خليط Fe^{III} -SA / UVA / CBZ إلى تحسين معدل اختفاء الركيزة بشكل كبير.

لتقريب الظروف البيئية، تعرض خليط Fe^{III} -SA / CBZ لأشعة الشمس وتم توضيح تحلل CBZ بمعدل أكثر وضوحًا. أعطى تأثير الآثار الموجبة على مسار عملية التحفيز الضوئي نتائج مثيرة للاهتمام للغاية في فهم التفاعلات في البيئة المائية.

الكلمات المفتاحية: كاربامازيبين، Fe^{III} -SA، الجذر HO^* ، الأحماض الكربوكسيلية، التحلل الضوئي